

Agradecimentos

O trabalho só tem valor quando há partilha, partilha de conhecimento, interajuda e de tempo. Tempo no verdadeiro sentido da palavra, de entrega, colocar ao dispor de alguma coisa ou em proveito de algo. Foi isso que senti e que aqui agradeço a todos os meus Professores com quem tive a honra de voltar a aprender ao longo deste Mestrado. Em particular, quero agradecer à minha orientadora Prof. Dr.^a Manuela da Vinha pela disponibilidade em aceitar e orientar esta dissertação, pelo seu cuidado, método de trabalho e rigor que me incutiu ao longo deste percurso.

Agradeço à minha Co-orientadora, Dr.^a Paula Carvalho pela sua disponibilidade, ajuda no campo, no esclarecimento de dúvidas, correcções propostas e no desenvolvimento do trabalho escrito.

À Prof. Dr.^a Lídia Catarino, ao Mestre António Santos, Sr. Carlos Maia e à Sr.^a Manuela Blanco do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra pelo apoio no tratamento e realização de análises de solo.

Gostaria de agradecer ao meu tio, pela disponibilidade e pela aquisição de conhecimentos relativamente ao trabalho de laboração desta fundição que permitiu explicar algumas das situações encontradas.

Gostaria ainda de agradecer o apoio e incentivo ao meu marido, mãe, filhos, e a toda a minha família e amigos, por estarem sempre ao meu lado, por tudo o que me ajudaram e que, sem eles, este trabalho não teria sido possível.

A todos o meu bem-haja.

Por último, presto aqui a minha homenagem ao meu Pai, pois tive o privilégio de estudar a área da fundição, que foi o seu local de trabalho durante toda a sua vida.

Índice

Índice Tabelas	v
Resumo	vi
Abstract	viii
1. Introdução	1
1.1. Solos e sua geoquímica em meio urbano	1
1.2. Problemática.....	4
1.3. Objetivos.....	6
2. Processo de Fundição	8
2.2. Aspetos ambientais do processo de Fundição	11
3. Enquadramento	13
3.1. Enquadramento geográfico-administrativo	13
3.2. Enquadramento geológico	17
3.3. Enquadramento geomorfológico	18
3.4. Solos.....	20
3.5. Clima e hidrologia	23
4. Métodos e técnicas.....	27
4.1. Amostragem	27
4.2. Preparação da Amostragem	29
4.3. Determinação do pH e condutividade elétrica	30
4.4. Determinação da matéria orgânica e humidade do solo	31
4.5. Análise textural e mineralógica	32
4.6. Análise química por fluorescência de raios- X.....	34
4.7. Tratamento de erros.....	35
5. Resultados e discussão	38
5.1. pH e condutividade elétrica dos solos.....	38
5.2. Teor de humidade e matéria orgânica	41
5.3. Mineralogia.....	43
5.4. Análise textural.....	44
5.5. Análise Química dos solos	47
6. Avaliação de Impactes	60
7. Conclusões.....	70
8. Bibliografia.....	72

Índice Figuras

Fig. 1- Localização da antiga fábrica Fundições Gomes Porto.....	6
Fig. 2- Diferentes etapas do processo de fundição com moldação em areia	9
Fig. 3- Processo de vazamento do fundido nos moldes de areia	9
Fig. 4- Localização da área em estudo em termos administrativos	13
Fig. 5 - Carta Topográfica de Coimbra, com realce da zona Industrial do Loreto- Pedrulha em 1986. (adaptado de Ferreira, 2012)	15
Fig. 6- Fotografia aérea da zona Industrial da Pedrulha com a fábrica Triunfo na zona central da foto e em destaque com círculo amarelo a fábrica Fundições Gomes Porto, no ano de 1986 (Ferreira, 2012).....	16
Fig. 7- Fotografia aérea da Pedrulha com indicação da área de estudo (limitada com um quadrado amarelo); Imagem retirada do Google Earth, acedido em 01/05/2014)	16
Fig. 8- Extrato da Carta Geológica à escala aproximada 1/25 000 da zona a norte de Coimbra (adaptado de Soares et al.,1985 <i>in</i> Lourenço, 2012) Localização aproximada da área em estudo.....	18
Fig. 9 - Falha existente no terreno afecto à fábrica.....	19
Fig. 10- Planta de implantação da edificação e terreno envolvente da antiga fundição20	
Fig. 11 - Principais unidades pedológicas. Localização aproximada da area de estudo (adaptado de Atlas do Ambiente 2007, em Lourenço 2012)	21
Fig. 12- Extracto de Planta de Ordenamento Proposta em revisão do PDM de Coimbra (C.M.C, 2010)	22
Fig. 13- Variação das temperaturas máxima, mínima e média (1981/2010) segundo IPMA	24
Fig. 14 - Variação da precipitação média mensal (1981/2010) segundo IPMA, acedido a 23/03/2014.....	25
Fig. 15- Extrato da Carta Militar de Portugal, à escala 1/25 000, Folha n.º 230 , com a localização da zona em estudo.....	26

Fig. 16.– Locais de amostragem na área correspondente à localização da antiga fábrica e sua envolvente (cada ponto assinalado a azul indica o local de recolha de amostras e cada ponto amarelo corresponde a amostras regionais).....	27
Fig. 17 - Amostras de solo com resíduos ferruginosos.....	28
Fig. 18– Preparação das amostras de solos (a e b- esboroamento; c- quarteamento; d- crivagem	30
Fig. 19– Equipamentos utilizados para determinação da humidade das amostras (a - balança de precisão; b- estufa; c- excicadores).....	31
Fig. 20– Mufla utilizada na determinação da matéria orgânica das amostras	32
Fig. 21– Procedimento de preparação das amostras para análise mineralógica e granulométrica (a e b – centrifugadoras; c- pipetagem em lâmina de vidro)	33
Fig. 22– Amostras e equipamento utilizado na análise química.....	35
Fig. 23 –Variação do pH das amostras de solo regional (PR) e da área industrial (Pfa). 40	
Fig. 24- Variação da condutividade elétrica das amostras de solo regional (PR) e da área industrial.....	40
Fig. 25 –Teor matéria orgânica e humidade nos solos amostrados.....	42
Fig. 26- Classificação textural das amostras de solo	46
Fig. 27 – Diagramas de Frequências dos metais SiO ₂ , Cao, Al ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ , MgO e S e metaloides Zn, Pb, Cu	54
Fig. 28 - Diagramas de Frequências dos metaloides Zn, Pb, Cu, S e Rb	55
Fig. 29 – Diagramas de dispersão de teores.....	56
Fig. 30 – Histogramas com valores máximos admissíveis de Cu, Zn, As, Pb, V, Th, Bi e Cr segundo a Legislação Canadiana (traço contínuo), fundo geoquímico de Portugal (tracejado) e atlas geoquímico da Europa (ponteados).	63
Fig. 31 – Apresentação espacial dos teores dos principais elementos químicos contaminantes. a) Fe ₂ O ₃ b) Al ₂ O ₃	65
Fig. 32 (cont.)- Apresentação espacial dos teores dos principais elementos químicos contaminantes; c)Zn; d) Pb.....	66
Fig. 33 (cont.)- Apresentação espacial dos teores dos principais elementos químicos contaminantes; e) Cu; f) As.	67
Fig. 34 – Fotografia aérea da fábrica Fundições Gomes Porto ainda em construção....	69

Índice Tabelas

Tabela I- Unidades litoestratigráficas propostas em Soares et al. (1985) referente ao sector da bacia onde se insere o terreno da área em estudo (adaptado de Duarte & Soares, 2002)	17
Tabela II - Designação das frações granulométricas e respetivos limites dimensionais.....	33
Tabela III- Erro na determinação do pH.....	35
Tabela IV- Erro na determinação da Condutividade.....	36
Tabela V – Repetição das amostras dos solos para os elementos maiores	37
Tabela VI – Valores do pH e Condutividade elétrica das amostras analisadas	39
Tabela VII- Percentagem de matéria orgânica e humidade nas amostras de solo	42
Tabela VIII - Representação qualitativa dos minerais presentes nas amostras de solo	43
Tabela IX- Semi-quantificação dos minerais argilosos (%) na fração <63 µm.....	44
Tabela X – Composição química (% peso) das amostras de solo analisadas e dos resíduos de fundição	48
Tabela XI – Resultados dos teores médios dos elementos traço existentes nos solos amostrados e resíduos de fundição	52
Tabela XII – Teores estabelecidos na legislação recomendada e fundo geoquímico de Portugal e Mundial	60

Resumo

Na área de estudo, localizada na zona peri-urbana de Coimbra (Zona Industrial da Pedrulha), esteve implantada a antiga fábrica “Fundições Gomes Porto, Lda”, já demolida e em cuja área, com 4 ha, ainda se encontram dispersos os resíduos resultantes da actividade dessa fábrica que laborou durante 40 anos, entre 1949 e 1990. Na área de estudo predominam as litologias margo-calcários, pertencentes à Orla Mesocenozóica, numa área que apresenta alguma fracturação. A mineralogia, os parâmetros físico-químicos e a química do solo da área da fábrica, mas também do solo regional foram estudadas, para compreender o impacte que a fábrica teve no solo. O solo apresenta valores de pH alcalinos, não havendo distinção significativa entre o pH do solo regional e o pH do solo da área da fábrica. Não há diferença significativa entre a condutividade elétrica entre o solo regional e o solo da área da fábrica, sendo que este último apresenta um intervalo de variação superior. O solo regional apresenta teores de matéria orgânica e de humidade superiores ao solo da área da fábrica. O solo da área da fundição mostra ter características texturais e mineralógicas distintas do solo regional, com textura arenosa e constituído maioritariamente por quartzo. O solo regional tem textura franco a franco-siltosa e é constituído maioritariamente por calcite. Os minerais de argila mais abundantes presentes no solo foram caulinite e ilite, não apresentando distinção significativa entre os dois solos analisados quanto ao tipo e quantidade de argilas. O solo da área da fábrica apresenta maiores teores de SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Zr, Sr, Rb, Pb, Zn, Cu, V, Nb e Bi do que o solo regional. Os resíduos de fundição apresentam elevadas concentrações de Zr, Zn, Cr, Cu, Ni, Sn, As e Pb que justificam os maiores teores destes elementos no solo da área da fábrica em relação ao solo regional. O solo da área da fábrica encontra-se poluído em Cu e Pb cuja média dos valores dos teores é 138 mg/kg e 131 mg/kg, respectivamente e em alguns locais em As, Cr e V, e está contaminado em Al_2O_3 (7,71%), Fe_2O_3 (4,56%), SiO_2 (36,59%), Th (19mg/kg), V (73 mg/kg), Zn (291 mg/kg), Rb (91 mg/kg), Zr(737 mg/kg) e Bi (17mg/kg), tendo em conta a legislação Canadiana de solos e o fundo geoquímico Português e Europeu. Não existe uniformidade na disposição dos contaminantes e poluentes na área de estudo,

havendo uma relação com os locais de armazenamento, vazamento e acabamento das peças e do tipo de matéria prima utilizada.

A indústria de fundição é um sector essencial para o desenvolvimento da economia nacional, sendo fornecedora de diversos tipos de indústrias, dos mais diversos sectores. Contudo, sem a devida gestão de resíduos, esta indústria poderá ter impactes negativos significativos no ambiente, como foi o caso do impacte que os resíduos da antiga Fábrica de Fundição Gomes Porto teve nos solos onde esteve implantada.

Palavras-chave

Solos urbanos; contaminação, poluição, Coimbra, fundição.

Abstract

The studied area is located in the surrounding area of Coimbra (Pedrulha Industrial Park), where between 1949 and 1990, operated the foundry Fundições Gomes Porto, Lda. The foundry was already demolished but in its 4 Ha terrain we could find dispersed residues, as the result of the 40 years of the foundry's activity.

This area is today dominated by margo-limestone lithologies belonging to the Mesocenoic Edge in an area that shows some fracturing.

The mineralogy, physicochemical parameters and soil chemistry of the foundry's area, were studied and compared with regional soil parameters to understand the impact that the foundry had on the soil.

The soil presents alkaline pH values, with no significant differences between the regional soil pH and soil pH of the foundry area. There is no significant difference between the electrical conductivity between the regional soil and the foundry soil, although this has a greater variation range. The regional soil presents higher values of organic material and moisture than the foundry's area. The foundry soil has different textural and mineralogical characteristics when compared with the regional soil. The foundry's soil has a sandy texture and consists mainly of quartz, where the regional soil has a frank to frank-silty texture and consists mainly of calcite.

The most abundant clay minerals in the soil were kaolinite and illite, with no significant difference between the regional soil and the foundry soil as the type and amount of clay.

The foundry soil has higher contents of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Zr, Sr, Rb, Pb, Zn, Cu, V, Nb and Bi than the regional soil. The foundry waste has high concentrations of Zr, Zn, Cr, Cu, Ni, Sn, As and Pb, which justify the higher levels of these elements in the foundry soil when compared with the regional soil.

The soil in the foundry area is polluted factory in Cu and Pb with average values of the levels are 138 mg / kg and 131 mg / kg, respectively, and in some places in As, Cr, and V, and is contaminated in Al₂O₃ (7 , 71%), Fe₂O₃ (4.56%), SiO₂ (36.59%), Th (19mg / kg), V (73 mg / kg) Zn (291 mg / kg), Rb (91 mg / kg), Zr (737 mg / kg) and Bi

(17mg / kg), given the Canadian legislation and the Portuguese and European soil geochemical ground.

There is no uniformity in the disposition of contaminants and pollutants in the foundry's area but there is a relationship of contaminants and pollutants in places of local storage, disposal and finishing with the type of material used.

The foundry industry is a key sector for the development of the national economy as a supplier of many industries in different sectors. However, without proper waste management, this industry can have significant negative impacts on the environment, as shown in the study of the soil where the old foundry industry Fundições Gomes Porto operated.

Keywords : Urban soils, contamination, pollution, Coimbra, foundry

1. Introdução

1.1. Solos e sua geoquímica em meio urbano

O solo é um sistema dinâmico, natural podendo ser definido como a camada mais superficial da crosta terrestre, na interface entre a litosfera, a atmosfera, hidrosfera e a biosfera. Na ausência de influência humana, os solos desenvolvem-se como resultado da meteorização do material geológico existente, influenciada pela morfologia do terreno e pelo tipo de clima (McCall et al., 1996), que por sua vez determina a atividade biológica.

Sendo um meio heterogêneo, é um importante reservatório de nutrientes servindo de suporte a diversos processos biológicos, influencia a qualidade do ar devido às trocas com a atmosfera, é um dos principais reservatórios de carbono e tem um papel decisivo no ciclo hidrológico, nomeadamente no armazenamento e qualidade da água. Pode-se assim considerar que o solo tem o papel de controlador do transporte de elementos químicos para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias 2001). Dado que os processos que permitem a sua formação e regeneração são muito lentos, em contraste com as taxas de degradação que podem ser bastante rápidas, considera-se o solo um recurso essencialmente não renovável à escala temporal humana (PNAAS, 2012).

Os solos são reservatórios de grandes quantidades de metais e compostos orgânicos provenientes de várias fontes poluidoras tais como, o tráfego automóvel, as indústrias, a má utilização de fertilizantes e pesticidas, entre outros, podendo alterar as suas características químicas e físicas de forma significativa ou mesmo irreversível (McCall et al., 1996; Cruz, 2011).

A intensificação da agricultura, urbanização e industrialização contribuem para a erosão, contaminação pontual e difusa e impermeabilização da superfície dos solos. Estas alterações e pressões externas, podem ter implicações significativas na sua utilização, tanto em termos de riscos para a saúde humana bem como na sua capacidade de suportar flora, fauna e seus habitats (McCall et al., 1996).

O termo qualidade para o solo agrícola, pode ser definido como a sua capacidade para produzir culturas seguras e nutritivas de forma sustentada durante um longo período de tempo, sem alterar a sua composição, permitindo preservar a saúde humana e animal sem prejudicar o meio ambiente (Mirsall, 2008). Contudo, devido às atividades antrópicas praticadas sem legislação eficiente relativa à preservação do solo em Portugal e sendo ele um recurso limitado à escala humana, é cada vez mais um princípio de responsabilidade de qualquer cidadão a sua preservação e o seu estudo. É assim importante determinar de que forma é que determinadas atividades antrópicas poderão ao longo do tempo alterar as características deste recurso.

O solo é um componente fundamental dos ecossistemas urbanos, pois contribui para a qualidade de vida dos cidadãos, desempenhando várias funções importantes, tais como o suporte de infraestruturas, (estradas, pontes, prédios), tem funções estéticas e paisagísticas, de preservação da qualidade do ar, incremento de matéria orgânica e nutrientes disponíveis para as plantas e é protector de fenómenos de erosão.

A diminuição da sua estabilidade estrutural causada pela redução de matéria orgânica, aumenta os riscos de compactação, impedindo o seu arejamento e a drenagem das águas pluviais. Isso poderá provocar a modificação do seu pH, capacidade de troca catiónica (CTC), a disponibilidade de matéria orgânica (MO), condutividade elétrica (CE), ou mesmo aumentar o risco de erosão.

O solo pode ser considerado poluído ou contaminado, sendo em várias publicações considerados dois termos distintos. Solo contaminado é normalmente aceite como um solo cujo estado químico se desvia da sua composição normal, mas sem efeitos prejudiciais para os organismos. O solo é considerado poluído quando um ou mais elementos encontram-se em concentrações muito elevadas, devido a acções antrópicas e com implicações negativas para o ambiente (Kabata Pendias, 2001).

As áreas urbanas são o maior foco geográfico de consumo de recursos e de emissões químicas resultantes da deposição atmosférica de contaminantes, derivadas do tráfego automóvel, das actividades industriais passadas e presentes e da lixiviação de superfície (Cruz, 2011). Como consequência, os solos urbanos contêm maior

percentagem de contaminantes relativamente às regiões envolventes (Cachada, 2007; Madrid et al. 2002). Porém os contaminantes, poderão ser transportados para além dos limites urbanos podendo afetar os ciclos geoquímicos à escala local, regional ou mesmo global.

Cada vez mais, devido à grande concentração de pessoas e de atividades económicas em áreas urbanas, o impacto consequente é muito superior comparado com a maioria das atividades noutros ambientes. À escala humana, o fluxo químico no ambiente em regiões urbanas é incomparavelmente superior.

O termo geoquímica urbana foi utilizado pela primeira vez no início dos anos 90 do século passado, por Iain Thornton, considerando-o a “interface da Geoquímica Ambiental e da poluição urbana”. Fenómenos geoquímicos em ambiente urbano afetam profundamente as propriedades físicas e químicas do solo, a distribuição e dispersão de elementos traços prejudiciais e de componentes tóxicos orgânicos (Lyons et al., 2012).

A geoquímica dos solos urbanos atuais tornou-se ainda mais complexa como resultado de décadas de contribuições de fontes desconhecidas, tais como a oxidação das tintas exteriores de paredes de construções, a ruptura de canos de esgoto subterrâneos, utilização de herbicidas em jardins públicos e privados e o desgaste das peças de automóveis, que contêm níveis elevados de elementos tóxicos. Outro legado da história da indústria em muitas cidades é a existência de parques industriais abandonados os quais são fontes de poluentes orgânicos e inorgânicos acumulados ao longo do tempo, podendo originar graves problemas ambientais e com risco para a saúde pública (Thornton et al. 2008 in Lyons et al. 2012). Estima-se que na Europa existam cerca de 1,5 a 3 milhões de locais nestas condições (Van Calster 2004 in Lyons et al., 2012).

Para salvaguarda e preservação ambiental relativa à atividade industrial, a União Europeia tem vindo a impor Diretivas comunitárias cada vez mais exigentes em termos de poluição, algumas das quais já transpostas no direito português. Segundo a Lei de Bases do Ambiente o sector industrial é obrigado a arranjar formas de produção que privilegiem tecnologias mais limpas, mais eficazes e mais equilibradas, devendo estar

orientadas para a reutilização e reciclagem quer de produtos quer de matérias primas (Moreira, 2004). O Decreto-Lei n.º 173/2008 de 26 de Agosto transpôs para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 96/61/CE, do Conselho, de 24 de Setembro, alterada pela Directiva n.º 2003/35/CE, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição (PCIP) ao longo do processo de licenciamento ambiental no regime de exercício da atividade industrial.

Quanto ao solo, no contexto da política de gestão de resíduos, O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, alterado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, estabelece o *“regime geral aplicável à prevenção, produção e gestão de resíduos”*, Enquadram-se neste regime as *“operações de descontaminação dos solos”*, sem prejuízo do disposto em legislação especial, considerando estas operações *“o procedimento de confinamento, tratamento in situ ou ex situ conducente à remoção e ou à redução de agentes poluentes nos solos, bem como à diminuição dos efeitos por estes causados”*, estabelecendo ainda que as normas técnicas relativas às operações de descontaminação de solos deverão constar em legislação específica.

Relativamente aos resíduos gerados nas indústrias metalúrgica e metalo-mecânica, até 1996, o seu destino final era a sua deposição em aterros não controlados, apesar de parte destes serem considerados resíduos perigosos (Lista Europeia de Resíduos).

Podemos concluir, como já foi referido anteriormente que em Portugal existem instrumentos político-legais que, embora de forma sectorial incluem referências no domínio do solo. Contudo, é uma visão parcelar que não assegura a proteção integral do solo relativamente às diversas ameaças (PNAAS, 2012). As questões relacionadas com a contaminação dos solos em Portugal estão entregues ao Instituto dos Resíduos (INR).

1.2. Problemática

A indústria de fundição é um dos sectores essenciais para o desenvolvimento da economia nacional. Caracteriza-se por ser fornecedora de diversos tipos de indústrias, pois as peças metálicas produzidas em processo de fundição destinam-se aos mais

diversos sectores, tais como equipamentos, construção civil, automóvel, telecomunicações, agro-indústrias, entre outros (Brito e Cunha, 2005; Moreira, 2004). Segundo um estudo efetuado pela Associação Portuguesa de Fundição (APF) sobre a evolução da produção a nível nacional no período 2008 a 2012, os dados estatísticos do sector nacional de fundição, concluiu-se que existe uma estabilidade relativa à produção de metais ferrosos e não ferrosos, cuja média anual de produção é da ordem das 143 000 toneladas/ano, sendo a produção de ligas metálicas ferrosas (ferro e aço) mais elevadas que as não ferrosas (cobre, zinco, alumínio), também denominadas de ligas leves. Nas ligas ferrosas, existe uma tendência de subida de produção de ferro nodular relativamente ao ferro cinzento estando o aço em último lugar (7% da produção total de ligas ferrosas) (APF, 2013).

A indústria metalúrgica Fundições Gomes Porto tinha como principal atividade a produção de fundidos de ligas ferrosas, utilizando o ferro cinzento e sucata seleccionada para produção de grelhas para fogões a gás, tampas de saneamento, fogareiros e salamandras. Porém, também produzia ligas não ferrosas, essencialmente de alumínio e bronze utilizando para tal fornos de nafta. Durante o período de atividade (período entre 1949 e 1990) fundia-se em média 12 a 14 toneladas de metais ferrosos por semana (Pinheiro Torres, 2013).

A área da implementação da antiga Indústria metalúrgica foi demolida no início do novo milénio, não existindo a instalação fabril onde se produzia e armazenava a matéria prima (sucatas) e resíduos associados ao processo fabril, embora apresente localmente áreas com entulho e depósitos de materiais que seriam utilizados enquanto esteve em laboração. Devido à não impermeabilização da área afeta ao processo de fundição, onde se encontravam os fornos Cubillot e de nafta, zona de moldação, desmoldagem e zona de limpeza (excepto a zona de máquinas de rebarbagem e acabamento de peças que se encontravam em áreas impermeabilizadas) e dada as quantidades elevadas de areias residuais geradas na indústria de fundição e a possível contaminação do solo associada à sua deposição, nomeadamente a presença de elementos-traço (metais e metaloides), mesmo com as preocupações

ambientais existentes na época da sua atividade, considerou-se importante a avaliação da qualidade do solo da área da instalação e sua envolvente.

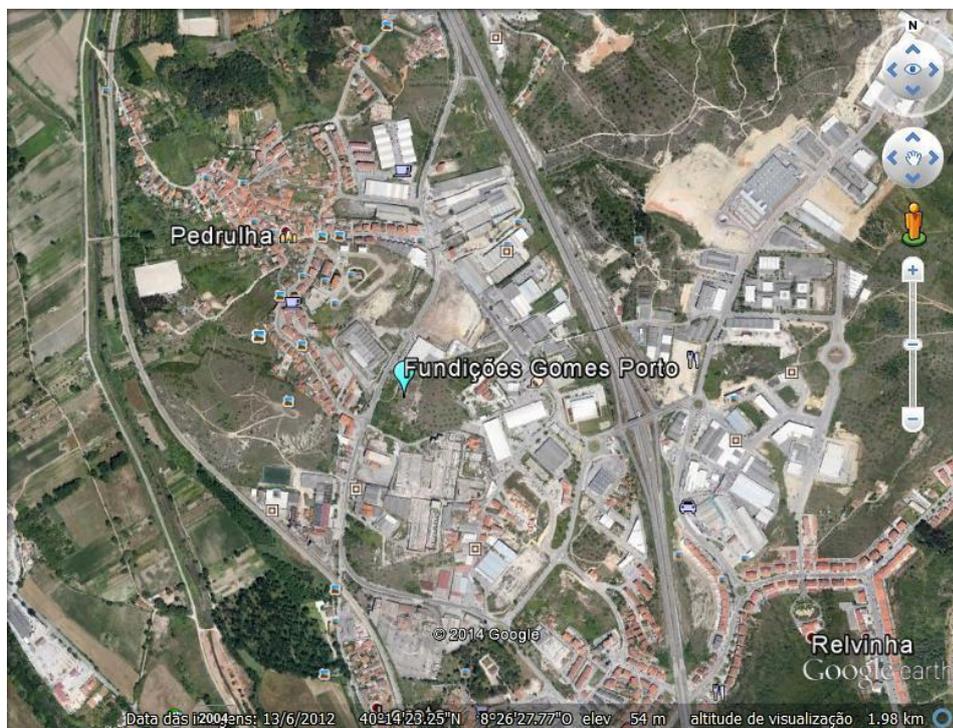


Fig. 1- Localização da antiga fábrica Fundições Gomes Porto
(Google earth, acedido em julho 2014)

1.3. Objetivos

O objectivo global deste trabalho é a caracterização geoquímica de um solo urbano e a análise de contaminação numa área onde esteve implantada uma indústria de fundição no séc. XX durante 40 anos, onde ainda se encontram depositados resíduos da sua actividade.

Os objectivos específicos são:

- caracterizar o solo na área seleccionada, onde esteve implementada a indústria de fundição e compará-lo com o solo regional, quanto à sua textura, parâmetros físico-químicos, composição mineralógica e química.

- comparar as concentrações de metais pesados e metais-traço dos solos (Mo, Zr, Sr, Rb, Th, Pb, As, Zn, Cu, Cr, V, Sc, Nb e Bi) com valores de solos de outras áreas e com os valores do fundo geoquímico de Portugal e mundial.

- avaliar a contaminação dos solos na antiga área de indústria de fundição recorrendo a legislação apropriada.

Este estudo revela-se de grande interesse ambiental, pois está relacionado com os processos produtivos, económicos e ambientais do país. A caracterização mineralógica e geoquímica dos solos desta antiga fundição permite demonstrar qual o impacte no solo de uma atividade industrial potencialmente contaminante, realizada durante cerca de 50 anos, onde ainda não havia legislação específica para a gestão de resíduos produzidos, nem práticas ambientais de condicionamento de matéria – prima (no caso em estudo, sucata) e qual o seu grau de contaminação por substâncias químicas inorgânicas cuja exposição poderá ter impactes negativos na população, na hidrologia da área envolvente por lixiviação, no solo e na flora local, enquanto esta área se encontrar sem requalificação.

Segundo Remon et al. (2005), ainda não existem muitos estudos de solo, nomeadamente estudos pedológicos e geoquímicos realizados na Europa em indústrias de fundição abandonadas.

2. Processo de Fundição

2.1. Processos usados

Neste processo industrial, ocorrem as seguintes etapas: confecção da moldação e de machos, a fusão, o vazamento do material fundido, a desmoldação e os acabamentos (decapagem e rebarbagem), como ilustrado na figura 2.

Existem vários processos de moldagem disponíveis para a produção de material fundido sendo o mais utilizado em todo o mundo a moldagem em areia. Estima-se que mais de 80% das peças fundidas produzidas utilizam moldes de areia aglomerada, cujo aglomerante é a argila. Denomina-se areia verde à areia base (areia de sílica) associada ao aglomerante e aditivos (pó de carvão ou amido). Estes moldes são o suporte que dá a forma externa da peça sendo as cavidades e passagens internas preenchidas com o que se designa por machos de areia conglomeradas com resinas sintéticas (Brito e Cunha, 2005). Após a montagem dos moldes e respetivos machos, o metal líquido (normalmente designado por fundido) é vazado no molde onde permanece até à sua solidificação (Fig.3).

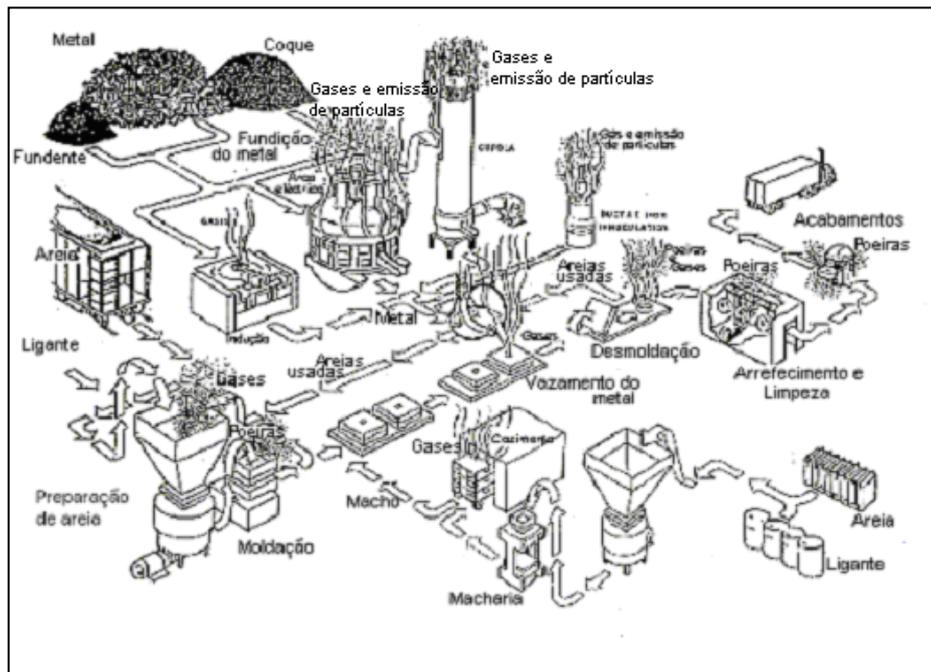


Fig. 2- Diferentes etapas do processo de fundição com moldagem em areia (Adaptado de Moreira, 2004)



Fig. 3- Processo de vazamento do fundido nos moldes de areia

(fonte: <http://b2bgroup.com.br/index.php/2011/06/12/processo-de-fundicao-de-metais-ferrosos>)

Após este processo, segue-se a desagregação da peça ao molde e a peça metálica é separada da areia, a qual retorna ao ciclo para formação de novos moldes, sendo que parte desta, nomeadamente os torrões de areia de moldação e de machos, é

eliminada, sendo substituída anualmente na totalidade por areia nova (Moreira, 2004; Brito e Cunha, 2005; Pinheiro Torres, 2013). Finalmente, quando a peça atinge temperaturas próximas do ar ambiente, é rebarbada, ou seja, são retirados os massalotes, canais de alimentação e as rebarbas produzidas durante a fundição e posteriormente é limpa para retirar os restos de areia incrustada com jatos abrasivos.

Sendo a areia o componente predominante da moldação e do macho, é de grande importância a etapa de seleção do tipo e qualidade da areia, para que a peça metálica adquira a forma e a qualidade pretendidas. A areia mais usada na indústria da fundição é a areia de sílica; no entanto as de zircão, olivina, cromite, a chamote, o coque (areia de carbono) e a mulite também são aplicadas em situações especiais. Depois da sílica, as três seguintes são as mais utilizadas (Moreira, 2004).

Na indústria metalúrgica Fundições Gomes Porto, a areia utilizada era areia de sílica (SiO_2) e era utilizada resina com zircónio para formação de machos e o aglomerante era resina fenólica. Este tipo de areia é bastante abundante na natureza e de fácil extração, sendo de referir que é a única extraída em Portugal, logo de baixo custo e com vários tipos de granulometria (Moreira, 2004). O principal mineral que a forma é quartzo, mas é frequente encontrar reduzidas quantidades de feldspato, mica, ilmenite (FeO-TiO_2), magnetite (Fe_3O_4), olivina, entre outros minerais e por vezes substâncias orgânicas (Ferreira, 1999).

As resinas fenólicas, entre outras, são constituintes orgânicos usados nas fundições como ligantes da areia. Os processos que utilizam estes ligantes permitem o aumento da velocidade de endurecimento, resistência e colapsibilidade da moldação e melhoria na qualidade da peça metálica produzida.

Este tipo de areias apresentam uma boa inércia química, desde que se utilizem aditivos que evitem a transformação da sílica em silicatos que fundem às temperaturas elevadas dos metais ferrosos e do aço em fusão, formando-se uma camada grosseira, dura e vitrificada à superfície da peça vazada (Ferreira, 1999). A sua temperatura de fusão é $1710\text{ }^\circ\text{C}$, sendo adequada para o vazamento do aço (temperaturas de fusão entre os 1595 e os $1650\text{ }^\circ\text{C}$); porém as areias impuras não podem ser aproveitadas em fundições de aço, pois as impurezas provocam uma fusão lenta a partir dos $1350\text{ }^\circ\text{C}$. A

temperaturas da ordem dos 870°C, o quartzo pode transformar-se irreversivelmente em tridimite e a partir dos 1470°C em cristobalite, sendo esta última forma mais nociva que o quartzo, pois a sua inalação intensifica o risco de contração de silicose pelos trabalhadores.

Na fabricação de moldações em areia verde, as argilas mais utilizadas são as bentonites, minerais do grupo da montmorilonite (Moreira, 2004). Estas têm boa plasticidade conferida por partículas individuais lamelares, pouco espessas e de pequenas dimensões, características de argilas ricas em montmorilonite, as chamadas bentonites sódicas ou cálcicas.

Outras argilas plásticas, mesmo caulínicas, onde a caulinite está associada à ilite, montmorilonite, clorite e a matéria orgânica podem ser usadas como aglomerantes (Gomes, 1989).

2.2. Aspetos ambientais do processo de Fundição

Os aspetos ambientais associados a este sector são:

- emissões atmosféricas
- resíduos sólidos
- efluentes líquidos
- ruído

As emissões atmosféricas de material particulado, encontram-se presente em todas as fases do processo de fundição, e em cada fase, com diferentes níveis de óxidos, metais (chumbo e manganésio) e óxidos de metais (IFC, 2007). Existem estudos, (Smith et al., 1987), que relacionam os casos de cancro do pulmão com as emissões atmosféricas provenientes da indústria metalúrgica.

Estas emissões ocorrem durante os processos de fusão dos metais (fornos de fusão), nos processos físico-químicos (moldação) e durante a fase de acabamentos, com libertação de poeiras. Os óxidos de nitrogénio (NOx) e monóxido de carbono (CO) são formados devido às temperaturas altas, nos fornos de fundição. Os Óxidos de

enxofre (SO_x) existentes nos gases residuais libertados aquando a fusão, dependem do teor de enxofre existente no combustível e do tipo de coque aplicado nos fornos (IFC, 2007).

Os cloretos e floretos devem existir nos gases residuais, mas em pequenas quantidades, assim como as dioxinas e foranos. No processo de vazamento e arrefecimento são responsáveis por cerca de 16 % da emissão de compostos semi-voláteis e de carbono orgânico total que estão presentes na fase de fusão, sendo libertados para a atmosfera. A probabilidade destes se formarem em fusões de ligas não ferrosas é baixa (IFC, 2007).

Relativamente aos resíduos produzidos em fundição, a maior percentagem é a de resíduos sólidos, nomeadamente resíduos de areia (60 a 80% do total dos resíduos), escórias de dessulfuração e de fusão, poeiras e resíduos refratários (IFC, 2007).

Por cada tonelada de produto vazado é esperada a produção média de 250 kg a 1 t de resíduos sólidos (Ji et al, 2001 in Moreira, 2004).

Os resíduos de escória têm geralmente uma composição química complexa e contêm uma variedade de contaminantes das sucatas. Estes resíduos podem constituir cerca de 25% do total de resíduos produzidos numa fundição. As escórias poderão ser prejudiciais se contiverem elevados teores de chumbo, cádmio e crómio (IFC, 2007).

Os efluentes líquidos têm origem nas águas de refrigeração, serviços de limpeza e outros processos de manutenção e prevenção, não sendo considerados um grande risco ambiental, dado a seu volume não ser significativo devido à reutilização das águas que geralmente são tratadas e descontaminadas entrando de novo no ciclo (Moreira, 2004).

Finalmente, o ruído está presente em todo o processo de fundição, desde o manuseamento da sucata e fusão ao acabamento das peças, existindo legislação própria no direito português com recomendações obrigatórias para os trabalhadores e equipamentos (Regulamento Geral do Ruído).

3. Enquadramento

3.1. Enquadramento geográfico-administrativo

A área em estudo, corresponde ao terreno onde foi implantada em 1949 uma fábrica de metalurgia e metalomecânica (Fundições Gomes Porto). O terreno afeto à fábrica tem cerca de 4 ha e localiza-se a norte da cidade de Coimbra, mais precisamente na zona Industrial da Pedrulha, Freguesia de Eiras, a Nordeste do Concelho e Distrito de Coimbra (Fig. 4).

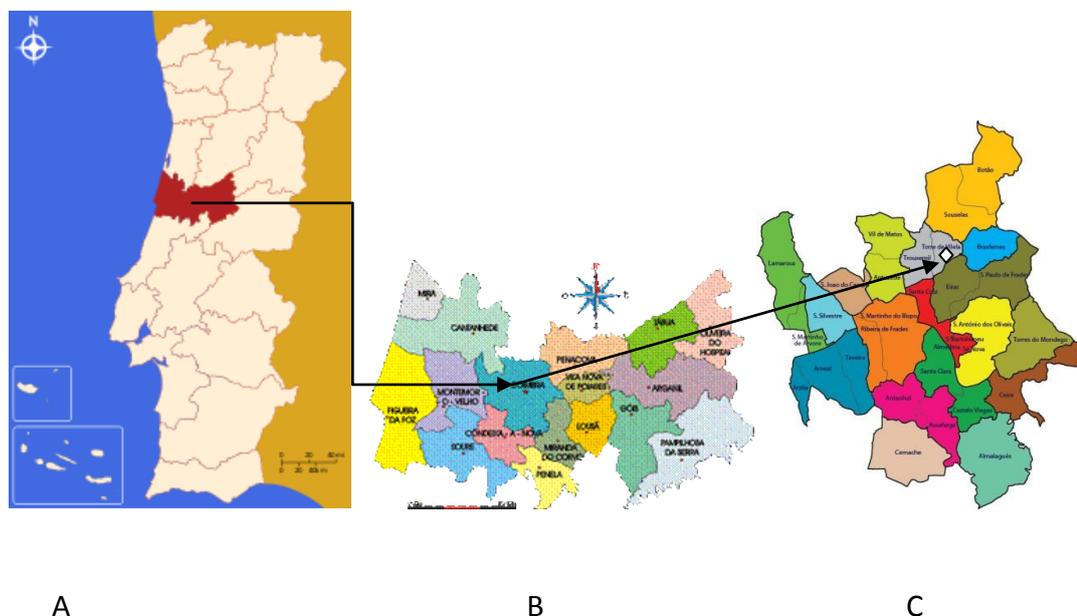


Fig. 4- Localização da área em estudo em termos administrativos
 A – Distrito de Coimbra B – Concelho de Coimbra C – Freguesia de Eiras

Segundo as unidades territoriais estatísticas de Portugal, a área enquadra-se na sub-região estatística portuguesa Baixo Mondego (NUT III), na região Centro, (NUT II) de Portugal Continental (NUT I). A área onde esta implantada a fábrica é representada na Carta Militar de Portugal, Folha 230, à escala 1/25 000 dos Serviços Cartográficos do Instituto Geográfico do Exército.

O distrito de Coimbra, formado por 17 municípios, ocupa uma área de 3.974 km² e apresentava, em 2011, uma população residente de 434.311 habitantes, ou seja, 4,1%

do total nacional assumindo-se como o oitavo distrito mais populoso do país. O valor da densidade populacional é (com base na população de 2007) de 109 habitantes por Km², ligeiramente abaixo do valor médio nacional.

Caracteriza-se por ser um distrito com assimetrias bastante significativas, não só de carácter demográfico, mas também socioeconómico. Em termos demográficos, o distrito de Coimbra apresenta níveis de envelhecimento preocupantes, verificando-se que cerca de um quinto da população é considerada idosa.

O Concelho de Coimbra está subdividido em 31 freguesias e tem uma área de cerca de 319 Km², com uma população residente de 143 052 habitantes (de acordo com os dados do Censur 2011). Tal como em toda a região Centro, a cidade de Coimbra tem sofrido perdas populacionais na última década (-3,6%).

Relativamente à atividade económica da região, os sectores de atividade de maior incidência são os sectores de serviços, na medida em que cerca de 77,4% do total das empresas do distrito desenvolvem a sua principal atividade no setor terciário. Destacam-se as empresas ligadas ao comércio por “grosso e a retalho”, “atividades imobiliárias, alugueres e serviços prestados às empresas”, “saúde e ação social” e à “educação (CCDRC 2009).

Em relação à indústria transformadora, o distrito de Coimbra destaca-se por ter uma implantação superior à média nacional, nos sectores de indústrias alimentares, madeira e cortiça, minerais não metálicos e metalúrgicas de base e produtos metálicos, ou seja, quase exclusivamente sectores que resultam da transformação de recursos naturais endógenos.

A zona Industrial da Pedrulha (Fig. 5) foi a primeira grande área delimitada para a implantação da indústria em Coimbra. O seu desenvolvimento ao longo da antiga estrada Nacional n.º 1, deu-se a partir do séc. XX, tendo sido as Fundições Gomes Porto (Fig. 6), a primeira indústria a ser implantada na zona da Pedrulha em 1949 (Ferreira, 2012). Há umas décadas atrás, a zona Industrial da Pedrulha posicionava-se numa zona privilegiada, dada a centralidade que ocupava no sistema rodoviário nacional, pois a EN n.º 1, era a principal via de acesso a Lisboa Porto e norte de Espanha.

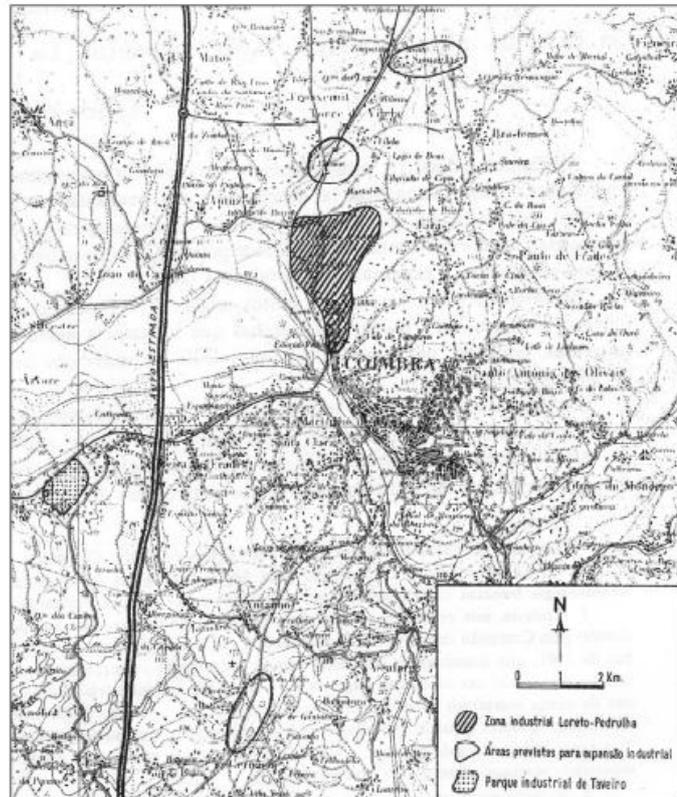


Fig. 5 - Carta Topográfica de Coimbra, com realce da zona Industrial do Loreto-Pedrulha em 1986. (adaptado de Ferreira, 2012)

Actualmente, trata-se de um terreno sem qualquer construção, rodeado por algumas fábricas desactivadas e serviços e situado junto a uma área residencial (Fig.7; retirada do Google, 2012).

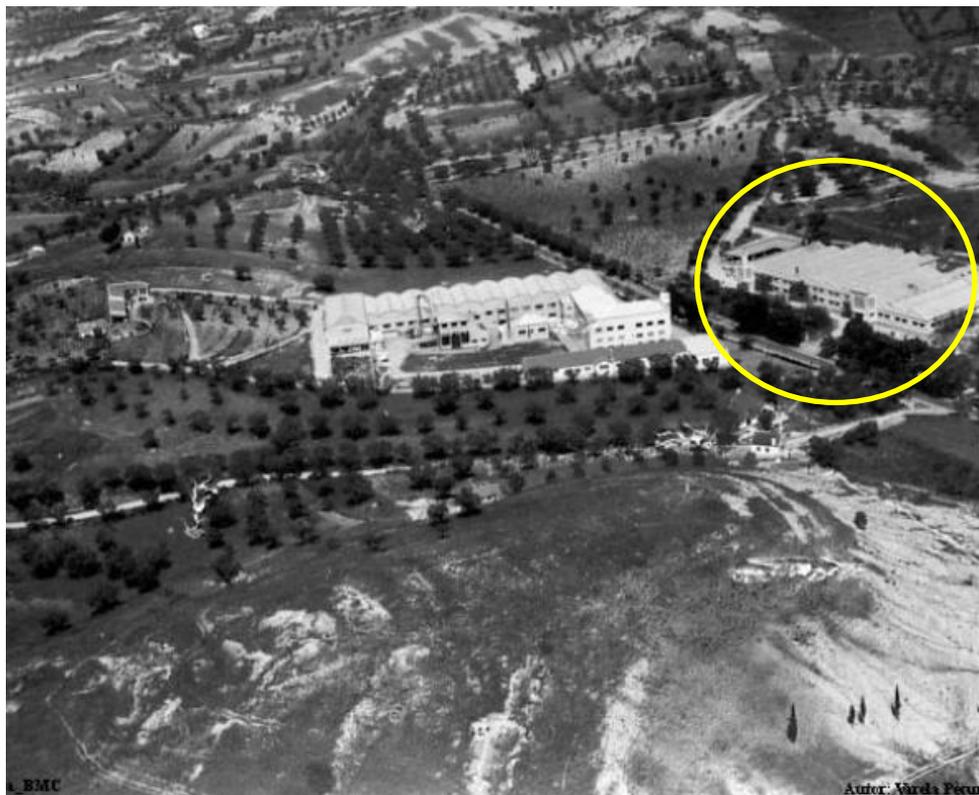


Fig. 6- Fotografia aérea da zona Industrial da Pedrulha com a fábrica Triunfo na zona central da foto e em destaque com círculo amarelo a fábrica Fundições Gomes Porto, no ano de 1986 (Ferreira, 2012).



Fig. 7- Fotografia aérea da Pedrulha com indicação da área de estudo (limitada com um quadrado amarelo); Imagem retirada do Google Earth, acedido em 01/05/2014)

3.2. Enquadramento geológico

A área em estudo encontra-se representada na Carta Geológica de Coimbra Norte, à escala 1/25000 (Soares et al., 1985) e enquadra-se na formação Margas e Calcários Margosos de Pedrulha, que é a unidade liásica com maior expressão na área de Coimbra. Esta série de sedimentos margo-calcários tem idade Toarciano terminal, Jurássico inferior, tendo sido neste período que ocorreu a fase inicial de enchimento carbonatado da Bacia Lusitânica (Duarte & Soares, 2002).

Corresponde a um corpo margoso dominante, cuja base é constituída pela sub-unidade Margas e Margo-Calcários de Adémia, aflorante na área em estudo (Tabela I). Esta sub-unidade do Toarciano é composta por margas acastanhadas e amareladas na base, passando a margas de cor azulada e com frequentes amonites, a que se sobrepõe uma sequência margosa de cerca de 3m de espessura denominada “margas chocolate”.

Tabela I- Unidades litoestratigráficas propostas em Soares et al. (1985) referente ao sector da bacia onde se insere o terreno da área em estudo (adaptado de Duarte & Soares, 2002)

Cronostratigrafia			Coimbra (Soares et al.,1985)	
Dogger		Aaleniano	Margas e calcários margosos da Pedrulha	Calcários margosos da Pedrulha
Liássico	Toarciano	superior		Margas e calcários margosos da Adémia
		médio		
		inferior		

A noroeste da área de estudo (Fig.8) no jogo da falha da estação velha, na Pedrulha e Adémia de Cima, aflora uma unidade detrítica pouco espessa denominada Grés do Furadouro, pertencente ao Cretácico e ainda depósitos arenosos - cascalhentos, denominados por Areias Vermelhas do Ingote de idade Plistocénica (Pereira et al., 1998; Soares et al., 1985).

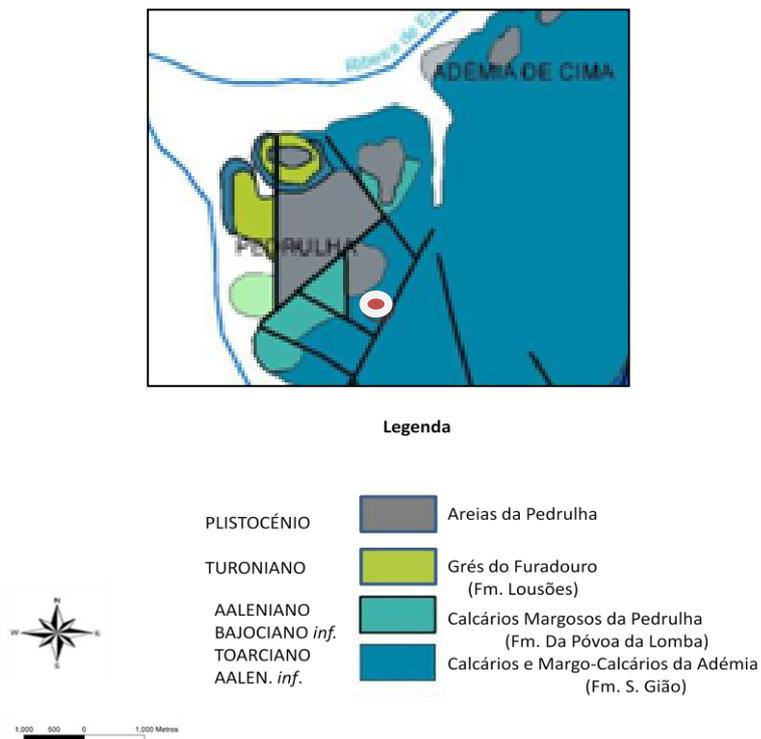


Fig. 8- Extrato da Carta Geológica à escala aproximada 1/25 000 da zona a norte de Coimbra (adaptado de Soares et al.,1985 in Lourenço, 2012)  Localização aproximada da área em estudo

3.3. Enquadramento geomorfológico

A cidade de Coimbra situa-se no contacto entre a Orla Mesocenozoica e o Maciço Hespérico, estando a maior parte da cidade situada sobre calcários dolomíticos margosos do Lias. A área em estudo e sua envolvente caracteriza-se pela presença de colinas arredondadas nestes calcários. A disposição estrutural dos calcários margosos é uma estrutura monoclinial, de fraco pendor, alternando em camadas finas e camadas espessas.

As grandes linhas gerais do relevo da área de Coimbra são controladas pelas características litológicas e disposição estrutural, mas essencialmente pela fracturação ligada ao soerguimento do *Horst* do Maciço Marginal de Coimbra (Biro, 1949, *in* Rebelo, 1985; Cunha et al. 1997), em contraste com o abatimento, mais ou menos diferenciado do conjunto da Orla. As movimentações segundo a vertical deverão ter sido o elemento básico para a explicação das linhas gerais do relevo. A rigidez da direcção do vale do Mondego no centro da cidade (NNW-SSE) e as inflexões bruscas que mostra, explicam-se pela fraturação existente.

No terreno afeto à antiga indústria e sua envolvente, as formas de relevo são suaves, com altitudes inferiores a 100m, onde a escorrência é laminar e difusa, com a consequente lavagem dos materiais mais finos, e após ação antrópica, a escorrência concentrada com formação de ravinamentos.

As fraturas existentes na envolvente da área em estudo são de direcção NNE-SSW, havendo uma falha visível na encosta devido à aplanagem do terreno aquando a construção da indústria, com direcção N30°E e pendor 23° NW (Fig. 9).



Fig. 9 - Falha existente no terreno afecto à fábrica

As cotas na área do terreno, variam entre 36m e 48m (Fig. 10) correspondendo a cota mais baixa à área onde houve ação antrópica para implantação da infraestrutura e posterior demolição. As cotas mais elevadas, onde foram retiradas as amostras

regionais para o presente trabalho estão cobertas por vegetação (algumas oliveiras e vegetação rasteira). A escorrência faz-se no sentido E para W, em direção à estrada nacional.

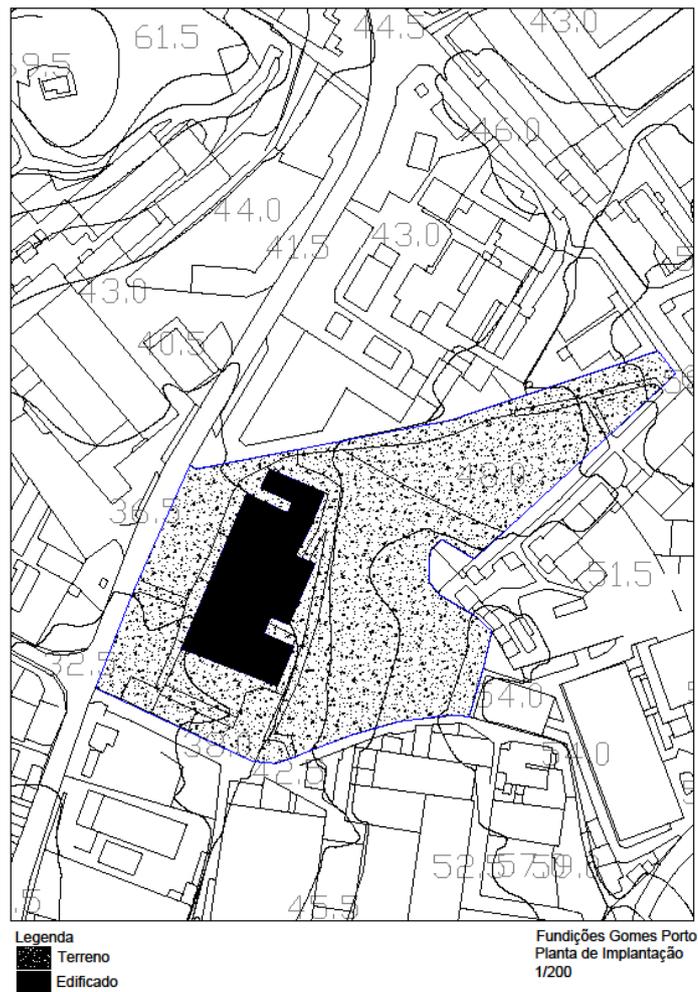


Fig. 10- Planta de implantação da edificação e terreno envolvente da antiga fundição

3.4. Solos

A unidade pedológica presente na área de estudo, segundo a Carta de solos do Atlas do Ambiente, à escala 1:1 000 000 e o sistema de classificação FAO- Unesco e

World References Base for Soil Resources (2006), adoptado pela International Union of Soils Sciences, é a Cambissolos cálcicos (Fig. 11).

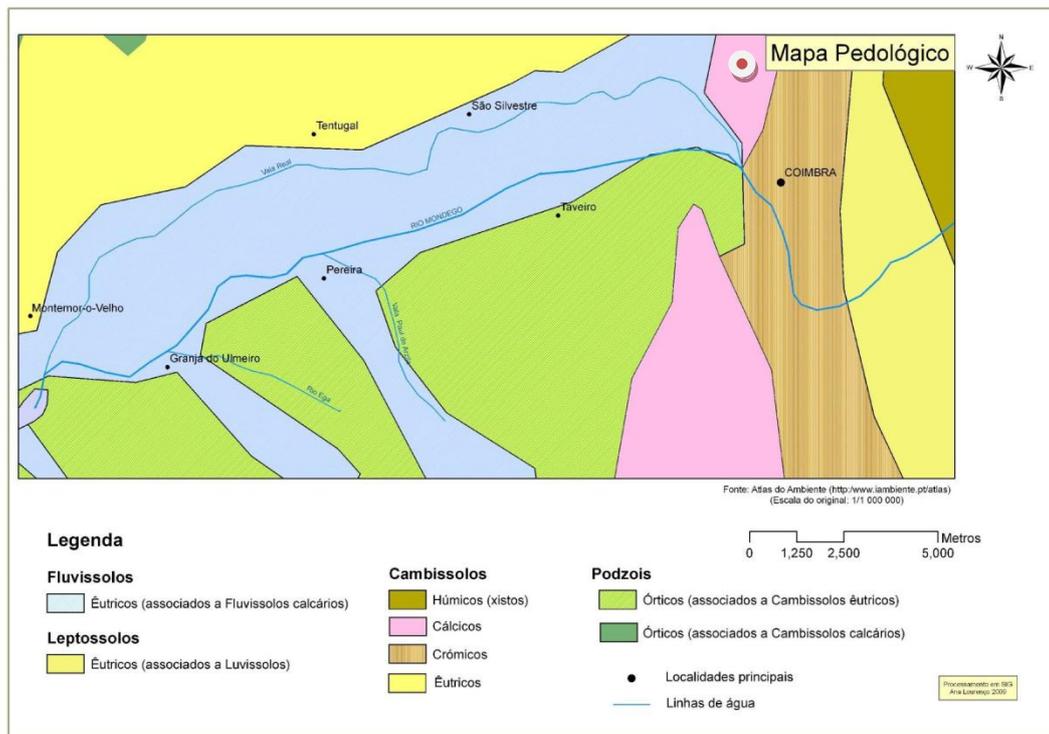


Fig. 11 - Principais unidades pedológicas. Localização aproximada da area de estudo (adaptado de Atlas do Ambiente 2007, em Lourenço 2012)

Os Cambissolos caracterizam-se por terem um desenvolvimento intermédio, onde os horizontes que os constituem possuem um diferenciação inicial podendo-se formar em condições climáticas e de humidade dos solos variadas, sendo particularmente comum a sua formação a partir sedimentos recentes ou de fraca a moderada meteorização. Os Cambissolos estão amplamente distribuídos pelo globo, suportando 22% da população mundial (Mirsal, 2011) .

Os Cambissolos definem-se por estarem numa fase inicial de diferenciação em horizontes, mas que começa a evidenciar-se por mudanças na estrutura, na cor e no teor de argilas e carbonatos. O material parental é médio a finamente texturado, com fraca a moderada meteorização. Destacam-se pela ausência de quantidades

apreciável de argila iluviada, matéria orgânica e compostos de Al e/ou Fe (Lourenço, 2012).

De acordo com a Carta de Capacidade de Uso do Solo (Atlas do Ambiente) na região de Coimbra Norte, predominam os solos de classe F (de ocupação potencial não agrícola). Segundo o Plano Diretor Municipal de Coimbra 2010, a área em estudo e zona envolvente pertencem à categoria de zonas de equipamento (Fig. 12), (C.M.C., 2010).

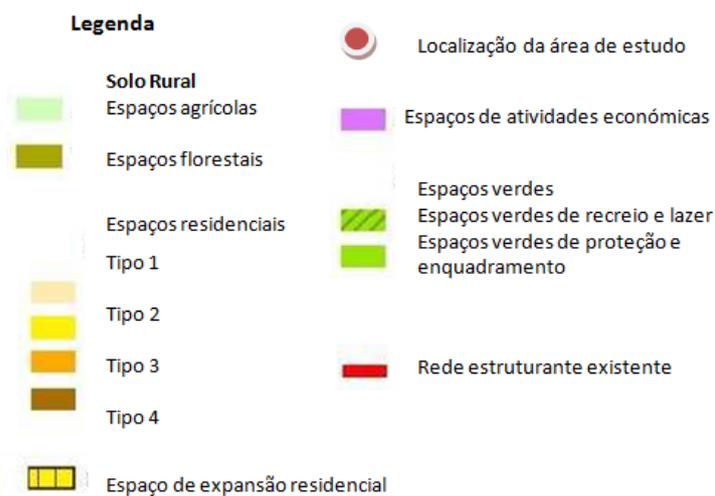


Fig. 12- Extracto de Planta de Ordenamento Proposta em revisão do PDM de Coimbra (C.M.C., 2010)

Os solos regionais possuem cor castanho claro, com alguns torrões argilosos e calhaus de calcário e alguns fragmentos de quartzitos de tamanho superior a 10 cm. Nas zonas que delimitavam o edifício da fábrica encontram-se pequenos montes de material fino, dispersos pela área, com material arenoso, alguns fragmentos de rocha calcária. Nestes depósitos de areia encontraram-se misturados alguns resíduos, tais como fragmentos de vidro industrial, manchas de cor avermelhada (óxidos), resíduos ferrosos e ainda zonas com entulho de pedras que constituíam o antigo forno de nafta.

3.5. Clima e hidrologia

O clima da região de Coimbra caracteriza-se por um regime nitidamente mediterrâneo, influenciado pelo Atlântico (Silva, 1998), com Verões quentes e secos e Invernos suaves e chuvosos. Segundo a informação disponibilizada pelo IPMA, a classificação segundo Koppen e Geiger é de um clima temperado, tipo C, com subtipo Csb (clima temperado com Verão seco).

O número de horas de sol descoberto acima do horizonte ou duração da insolação (Ganho, 1992) é maior em julho e agosto (9,6 e 9,4 h respetivamente), pois são os meses com o maior número de horas de Sol por dia registados para o período de 1971-2000, seguindo-se-lhes o mês de Junho, com 8,6 h (Lourenço, 2012). O mês com registo de menor número de horas diárias de Sol, foi o mês de Dezembro (4,1h).

Quanto ao regime dos ventos, este pode ser alterado de ano para ano, existindo uma variação intra-diurna na sua direção. De acordo com o Plano Municipal de Defesa contra incêndios da Câmara Municipal de Coimbra (PMDFCI-CMC) é durante a tarde e o princípio da noite que as frequências de ventos de NW são mais significativas, alterando a sua direção predominante para SSE, à noite e ao início da manhã .

Os dados climatéricos disponibilizados pelo IPMA (Instituto Português do Mar e da Atmosfera), para as variáveis temperatura e precipitação, contêm registos da estação meteorológica de Bencanta, a 35m de altitude com latitude 40º12N e longitude 8º27W, situada na periferia oeste da cidade.

Os dados referentes às normais climatológicas no período de 1981 a 2010, apresentam temperaturas médias anuais de 15,9º, sendo os meses mais frios, o Janeiro, Fevereiro e Dezembro com temperaturas médias de 10ºC, tendo apresentado em alguns dias temperaturas mínimas de -4,5ºC. Os meses mais quentes são Julho e Agosto, com temperatura média de 21,9ºC, podendo em dias mais quentes atingir valores de 41,5ºC (Fig. 13)

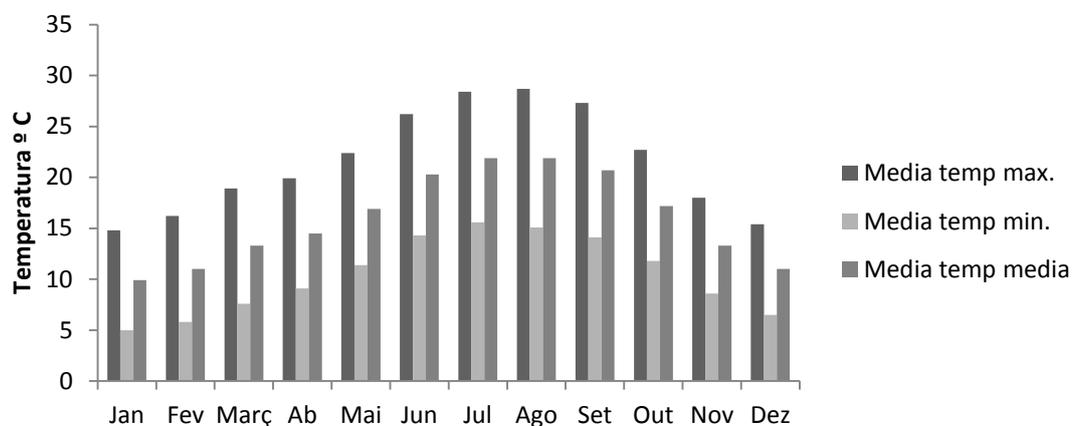


Fig. 13- Variação das temperaturas máxima, mínima e média (1981/2010) segundo IPMA

A precipitação regista uma variação inversa à variável temperatura. Enquanto a temperatura atinge valores mais altos em Junho, Julho e Agosto, a precipitação concentra-se nos meses não estivais. Da análise dos valores médios de precipitação para o mesmo período (1981/2010), (Fig.14) os meses de maior precipitação média são Novembro e Dezembro, com 118mm e 126mm, respectivamente (IPMA, 2014)

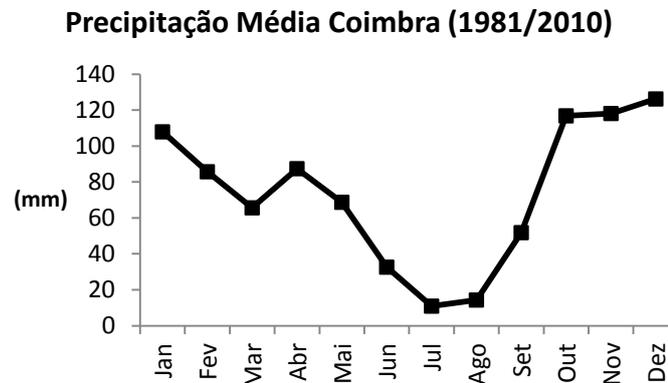


Fig. 14 - Variação da precipitação média mensal (1981/2010) segundo IPMA, acedido a 23/03/2014

A área em estudo insere-se na Bacia hidrográfica do Mondego. A bacia do rio Mondego tem uma área de 6645 km² e orientação preferencial NW-SE estendendo-se por duas unidades morfoestruturais do território continental português: o Maciço Hespérico ou Soco Hercínico a NW e a Orla Meso Cenozoica a SE, desenvolvendo-se a oeste de Coimbra em terrenos de cobertura meso cenozoicos.

A área em estudo encontra-se a NW do rio Mondego e a S da Ribeira das Eiras, que se junta à vala do Norte, nas proximidades da Adémia de Baixo, não havendo nenhuma linha de água permanente nas suas proximidades (Fig.15).

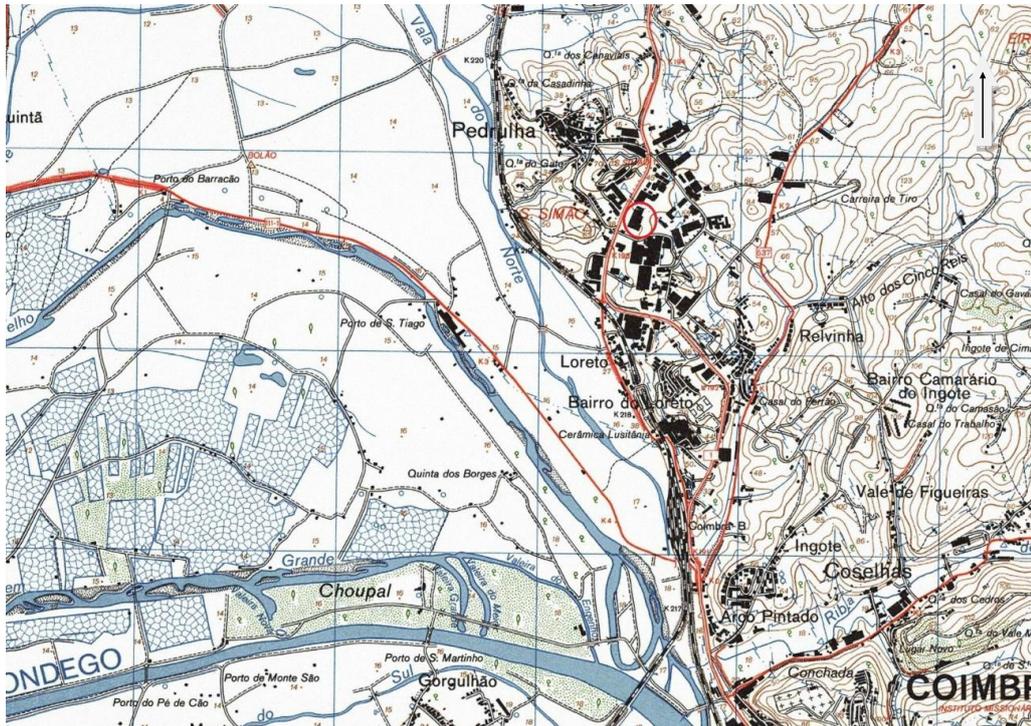


Fig. 15- Extrato da Carta Militar de Portugal, à escala 1/25 000, Folha n.º 230 , com a localização da zona em estudo

4. Métodos e técnicas

4.1. Amostragem

A amostragem foi recolhida durante os meses de Julho e Setembro de 2013, em períodos secos, segundo uma malha regular de 10 m x 10 m no local onde se situava a indústria metalúrgica, neste momento já demolida, zonas de entradas, onde eram efetuadas descargas de areias de fundição. Em alguns locais foram colhidas amostras numa malha mais apertada devido à presença de solos de diferentes tipologias na área (Fig.16). Foram também colhidas amostras numa área não intervencionada pela indústria para obter a composição do solo regional.

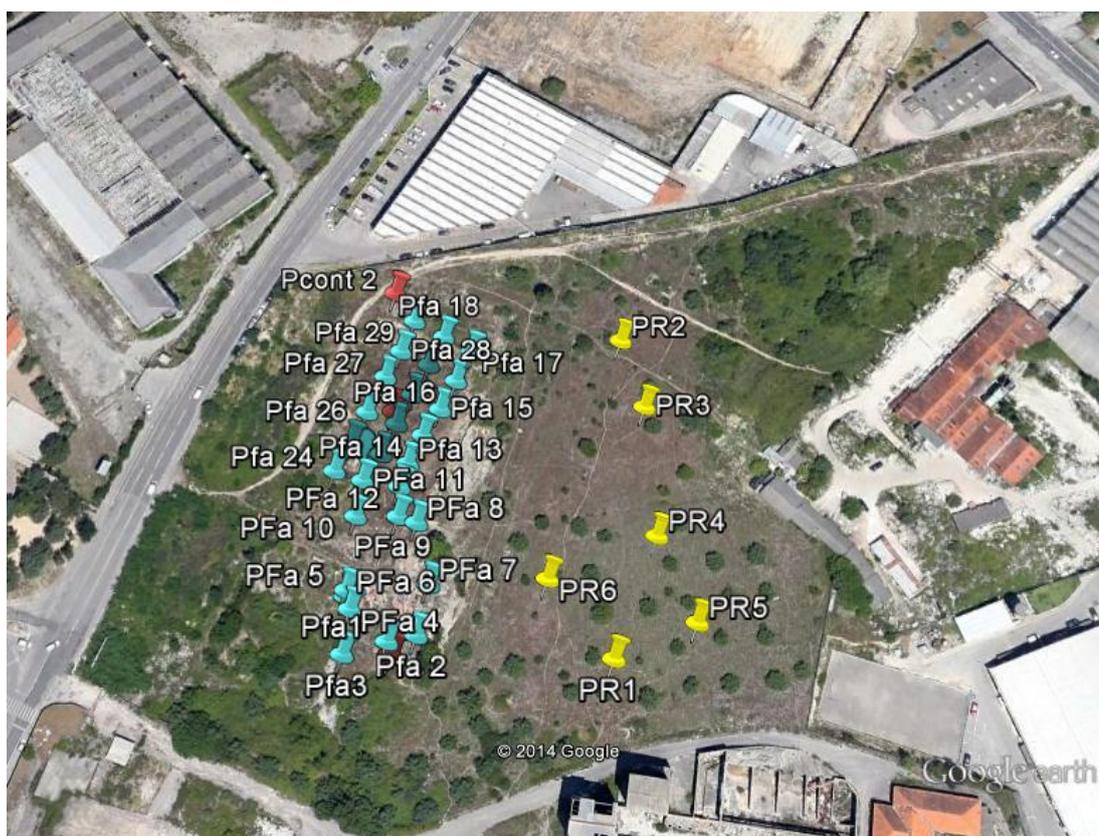


Fig. 16.– Locais de amostragem na área correspondente à localização da antiga fábrica e sua envolvente (cada ponto assinalado a azul indica o local de recolha de amostras e cada ponto amarelo corresponde a amostras regionais)

No total foram colhidas 31 amostras na área da fábrica e 6 amostras regionais. Foram colhidas três amostras (PCont 1, PCont 2 e PCont 3) constituídas por material escuro, quase negro, contendo resíduos ferruginosos que se encontram depositados no terreno (Fig.16 e 17).



Fig. 17 - Amostras de solo com resíduos ferruginosos

O material constituinte de cada amostra regional foi recolhido em 5 subamostras, dentro de uma área com cerca de 1 m², constituindo uma amostra composta, para permitir uma maior representatividade do solo regional da área em estudo e foram recolhidas ao todo 6 amostras compostas (PR1, PR2, PR3, PR4, PR5 e PR6).

Em cada ponto de amostragem foi recolhido cerca de 1 kg de material à profundidade de cerca de 20 cm, num quadrado com cerca de 1m x 1m, sendo cada amostra retirada de forma homogénea. Os fragmentos líticos de maiores dimensões foram retirados antes de colocar a amostra no saco plástico, não tendo sido necessário retirar qualquer cobertura herbácea excepto na colheita de amostras regionais.

Os sacos para transporte das amostras para o laboratório foram devidamente etiquetados com marcador indelével, com identificação do número de amostra, nome, local e data. Os utensílios utilizados na colheita foram pá, sacho, martelo e foram sempre limpos antes de cada recolha para evitar contaminação cruzada.

Para melhor organização dos trabalhos de colheita de amostras foram descritas as características de cada uma num livro de campo, onde se descreveu a amostra e a coordenada geográfica correspondente a partir da leitura com recurso a um aparelho GPS, modelo Garmin Etrex Vista, tendo sido registadas no Sistema UTM (Datum

WGS84) e posteriormente convertidas para o Sistema Hayford-Gauss-Militar (Datum Lisboa).

4.2. Preparação da Amostragem

A preparação das amostras para execução das análises laboratoriais foi realizada no Laboratório de Preparação de Amostras e Separação de Minerais do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra. Durante o processo foram cumpridos os seguintes procedimentos:

- Amostras foram colocadas em tabuleiros devidamente identificados e foram limpas de matéria orgânica e de fragmentos líticos de maiores dimensões;

- Algumas amostras foram secas à temperatura ambiente ou na estufa a $<40^{\circ}\text{C}$, para que não ocorresse libertação de voláteis.

- Após secagem, as amostras foram esboroadas à mão ou com martelo de borracha (Fig.18), seguindo-se o processo de crivagem, utilizando crivos de rede de nylon, com malha de 2 mm.

- A fração com granulometria $< 2\text{mm}$ foi homogeneizada e quarteada sendo retiradas as amostras laboratoriais para as análises que usam a fração $< 2\text{mm}$: determinação do pH, da condutividade eléctrica, da matéria orgânica e do teor de humidade.

O resto da amostra crivado com um crivo de nylon, com malha de $125\ \mu\text{m}$ para ser analisado por fluorescência de raios-X (FRX). O material utilizado foi limpo, lavado e passado com acetona entre cada quarteamento e crivagem, de acordo com as normas do Laboratório de Preparação de Amostras e Separação de Minerais do Departamento de Ciências da Terra.



Fig. 18– Preparação das amostras de solos (a e b- esboroamento; c- quarteamento; d- crivagem

4.3. Determinação do pH e condutividade elétrica

A determinação do pH e condutividade elétrica dos solos foi realizada no Laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra, da Universidade de Coimbra. O pH foi medido com um medidor de pH de marca Hanna HI 9828 , previamente calibrado.

Foi usada a fração inferior a 2 mm numa suspensão de amostra/água ultra pura na proporção 10 g de amostra para 25 ml de água ultra pura. Após a estabilização das leituras é feito o registo do valor de pH.

Com a fração inferior a 2 mm mediu-se a condutividade elétrica numa suspensão 30 g de solo por 150 ml de água ultra pura. De modo a permitir a dispersão dos constituintes, cada amostra foi lentamente agitada manualmente.

Após 24 horas de repouso, efetuou-se a leitura no líquido sobrenadante, com o condutímetro Hanna HI 9828, previamente calibrado. Esta operação foi repetida para cada amostra duas vezes, sendo a média, o valor final correspondente a cada amostra.

4.4. Determinação da matéria orgânica e humidade do solo

A determinação da matéria orgânica e humidade do solo foi realizada no Laboratório Químico do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra. Foi determinado o teor de humidade em 19 amostras, segundo o procedimento NP-84-1965, onde se pesou rigorosamente cerca de 30 g da amostra em cadinhos de porcelana identificados. Os cadinhos foram inicialmente secos na estufa a 105 °C durante 2 horas e arrefecidos num exsicador (Fig.19).

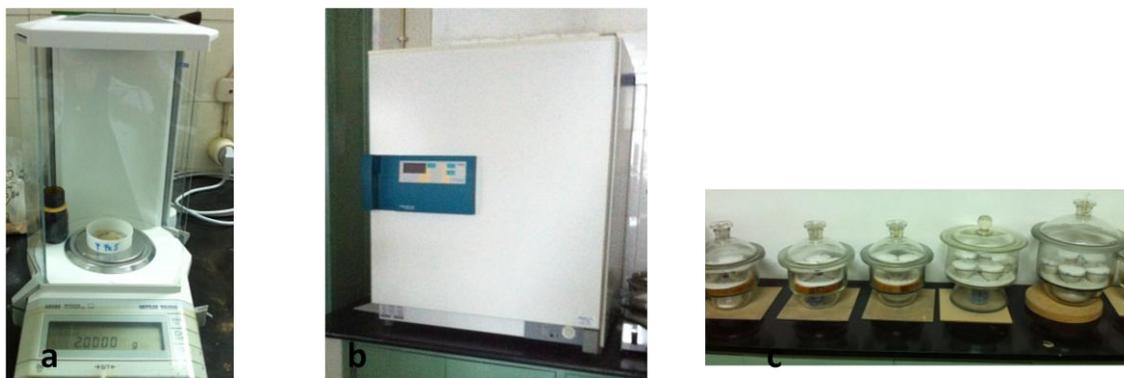


Fig. 19– Equipamentos utilizados para determinação da humidade das amostras (a - balança de precisão; b- estufa; c- exsicadores)

Depois de colocada a amostra, os cadinhos foram de novo levados à estufa, a 105 °C durante 24h, arrefecidos em exsicador e novamente pesados numa balança de precisão. A diferença entre o peso da amostra não seca e seca, recalculado para 100% dá o teor de humidade existente.

Após este processo e nas mesmas amostras determinou-se a matéria orgânica no solo, segundo a metodologia ASTM D 2974. As amostras foram novamente pesadas e levadas à mufla a 360 °C durante 2 horas (Fig. 20). De seguida foram arrefecidas num exsicador, e novamente pesadas. O teor de matéria orgânica é obtido pela diferença entre o peso da amostra não incinerada e incinerada, recalculado para 100%.



Fig. 20– Mufla utilizada na determinação da matéria orgânica das amostras

4.5. Análise textural e mineralógica

As 12 amostras para análise granulométrica e mineralógica, foram escolhidas de acordo com as suas características (cor e granulometria) de maneira a analisar os diferentes tipos de solo dispersos na área em estudo e poder comparar com o solo regional. As análises granulométricas foram feitas no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, seguindo a metodologia tradicionalmente utilizada em estudos sedimentológicos (Tabela II).

Utilizou-se o aparelho Laser Coulter LS230 capaz de determinar o tamanho das partículas entre 0,04 e 2000 μm e que têm uma interface com programa Microsoft Excel. Às amostras PR1, PR2, PR3, Pfa9, Pfa3, Pfa5 e Pfa10 foi retirada a matéria orgânica existente com H_2O_2 e foram descarbonatadas com HCl (ácido clorídrico) nas fracções superiores e inferiores a 63 μm . As amostras Pfa 1, Pfa 8 Pfa 11 Pfa 25 e Pfa 26 não continham carbonatos nem matéria orgânica.

Para a identificação por difração de raios-X (DRX) das argilas é necessário preceder à execução de lâminas sedimentadas. Para tal, a amostra foi desagregada e crivada com um crivo de malha de 63 μm por via húmida. A fracção silto-argilosa foi centrifugada para que as duas fracções fossem separadas (Fig.21). A argila foi pipetada sobre uma lâmina de vidro em condições de temperatura ambiente, até à sua secagem total para posterior análise mineralógica.

Tabela II - Designação das frações granulométricas e respetivos limites dimensionais

Designação das	Fração (μm)
Argila	<0,5
	0,5-0,71
	0,71-1
	1 - 1,40
	1,40 - 2,00
	2,00 - 2,80
	2,80 - 4,00
Silte	4,00 - 5,50
	5,50 - 7,80
	7,80 - 11,00
	11,00 - 15,60
	15,60 - 22,00
	22,00 - 31,00
	31,00 - 45,00
Areias (muito Finas a muito grosseiras)	45,00 - 63,00
	63,00 - 90,00
	90,00 - 125,00
	125,00 - 180,00
	180,00 - 250,00
	250,00 - 355,00
	355,00 - 500,00
	500,00 - 710,00
	710,00 - 1.000,00
	1.000,0 - 1.400,00
1.400,00 - 2.000,00	

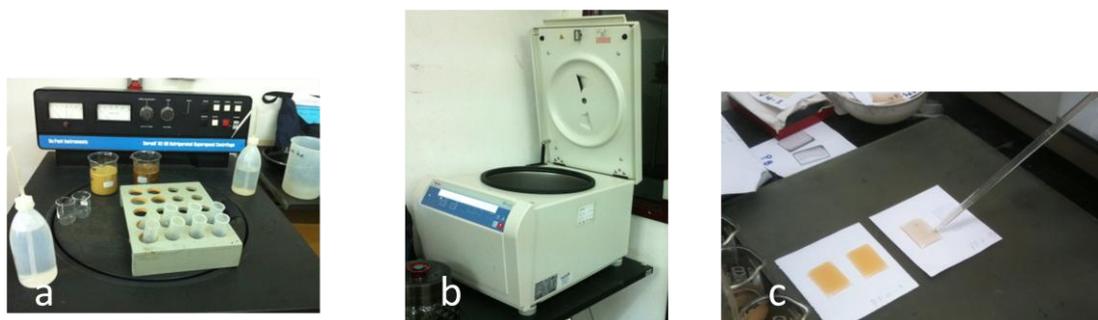


Fig. 21– Procedimento de preparação das amostras para análise mineralógica e granulométrica (a e b – centrifugadoras; c- pipetagem em lâmina de vidro)

As análises mineralógicas foram efetuadas no Laboratório de Raio X do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra. O procedimento seguido, passou por análise das lâminas por difracção de raio x (DRX) à temperatura ambiente, seguido de exposição com etileno-glicol durante um período de 48h e por

último o seu aquecimento a 550° C por 2 h. Após cada uma destas etapas, a amostra foi analisada por DRX. O aparelho utilizado foi o PW 3710 de marca Philips.

4.6. Análise química por fluorescência de raios- X

A análise do espectro de fluorescência de raios-X permite a identificação e quantificação dos elementos constituintes de uma amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que na maior parte dos casos não necessita de qualquer preparação prévia, permitindo ainda a deteção simultânea dos diferentes elementos constituintes da mesma (Ascenso, 2011).

A técnica baseia-se no facto de que os átomos existentes numa amostra, quando excitados por raios-X altamente energéticos, emitem fotões discretos de raios-X em vários níveis de energia característicos de cada elemento presente. Os fotões de todas as energias são simultaneamente recebidos pelo detetor do espectrómetro e convertidos numa série de sinais elétricos, que são amplificados eletronicamente, processados e transformados em valores numéricos. Estes valores são armazenados num analisador multi-canal, que os separa de acordo com os diferentes níveis de energia dos fotões.

Devido aos níveis de energia serem característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica desse elemento, sendo assim utilizada para identificar a espécie em questão. O resultado é um "espectro" da amostra, que é posteriormente tratado pelo software que proporciona um resultado calculado diretamente em termos de concentrações de elementos.

As análises foram realizadas no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, com o espectrómetro portátil *Thermal Scientific Analyser Niton XL3t* (Fig. 22) . Usaram-se 2 g de amostra retiradas da fração < 125 µm, que foram compactadas em *beaker* próprio (Fig.22a) e para cada uma fizeram-se 3 leituras, de modo a reduzir o erro associado é análise, que é quase pontual, sendo o resultado a média obtida nas 3 leituras.



Fig. 22– Amostras e equipamento utilizado na análise química

Os elementos maiores determinados foram SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Ti_2O e elementos traço Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Zn e Zr, com limites de deteção de 0,1 mg/kg.

4.7. Tratamento de erros

Para o cálculo dos erros analíticos cometidos em cada análise, fez-se a repetição da medição duas vezes para cada amostra. Claculou-se o erro pela metodologia de Gill et al., (1997), sendo preparadas 6 amostras duplas para a determinação do erro na medição do pH, que foi de 2,8% (Tabela III).

Tabela III– Erro na determinação do pH

Amostra	Média	Diferença	% Diferença
PR 1	8,330	0,34	4,082
PR 3	8,583	0,015	0,175
Pfa 5	8,063	0,125	1,550
Pfa 14	8,268	0,535	6,471
Pfa 19	8,513	0,375	4,405
Pfa 24	9,103	0,025	0,275
Erro estimado			2,816

Para averiguar o erro cometido na determinação da condutividade, foram preparadas 8 amostras duplas e o erro estimado foi de 11,7 % (Tabela IV).

Tabela IV– Erro na determinação da Condutividade

Amostra	Média	Diferença	% Diferença
Pfa 3	45,43	0,35	0,77
Pfa 4	62,49	9,83	15,72
Pfa 8	28,95	0,65	2,25
Pfa 16	28,45	0,10	0,35
pfa 24	55,75	7,10	12,74
pfa 26	50,75	14,00	27,59
PR2	54,83	5,95	10,85
PR6	56,10	7,00	12,48
Erro estimado			11,67

Na Tabela V encontram-se os dados das repetições efectuadas em 7 amostras duplas para averiguar o erro cometido nas análises químicas em todos os elementos maiores. O erro calculado para os elementos maiores, está compreendido entre 1,29 e 1,36%, excepto para os MnO, MgO, P₂O₅ e S, que só se encontram presentes em algumas amostras nos dois tipos de solo. O erro analítico também foi tratado para os elementos traço (<13,65%), excepto para Mo (30,64%) e V (22,51%). Não existem dados para o Ni, Co, W, Sc, Bi e U, por não terem sido detectados em algumas amostras.

Tabela V – Repetição das amostras dos solos para os elementos maiores

Amostra (mg/kg)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	S
Pfa5	26,57	0,44	5,93	3,40	0,02	<ld	30,79	1,82	<ld	<ld	<ld
Pfa5 re	20,84	0,33	5,52	3,11	0,00	<ld	36,31	1,48	<ld	0,01	0,07
Média	23,70	0,39	5,73	3,26	0,01	<ld	33,55	1,65	<ld	<ld	0,04
dif	5,74	0,11	0,41	0,29	0,02	<ld	5,52	0,35	<ld	0,01	0,07
% dif	24,21	27,85	7,08	8,88	200,00	<ld	16,47	20,99	200,00	200,00	200,00
Pfa14	43,46	0,58	8,83	4,29	0,01	<ld	8,57	3,87	<ld	<ld	0,05
Pfa14re	43,46	0,52	9,10	4,42	0,02	<ld	8,48	3,94	<ld	<ld	0,06
Média	43,46	0,55	8,97	4,36	0,02	<ld	8,52	3,91	<ld	<ld	0,06
dif	0,00	0,06	0,27	0,13	0,01	<ld	0,09	0,07	<ld	<ld	0,01
% dif	0,01	10,70	3,06	3,04	32,06	<ld	1,05	1,72	<ld	<ld	9,79
Pfa15	41,16	0,54	9,01	4,18	0,02	1,40	11,85	3,54	<ld	<ld	0,06
Pfa15 re	38,65	0,50	7,80	4,23	0,03	<ld	11,40	3,52	<ld	<ld	<ld
Média	39,90	0,52	8,41	4,21	0,02	0,70	11,63	3,53	<ld	<ld	0,03
dif	2,52	0,04	1,21	0,05	0,01	1,40	0,45	0,02	<ld	<ld	0,06
% dif	6,31	6,95	14,41	1,15	26,96	200,00	3,84	0,52	200,00	<ld	194,43
Pfa 16	45,91	0,60	9,60	4,48	0,02	1,26	6,73	4,20	<ld	<ld	0,07
Pfa16re	46,32	0,60	9,96	4,48	0,02	0,00	6,73	4,20	<ld	<ld	0,07
Média	46,11	0,60	9,78	4,48	0,02	0,63	6,73	4,20	<ld	<ld	0,07
dif	0,41	<ld	0,36	<ld	<ld	1,26	0,00	0,00	<ld	<ld	<ld
% dif	0,89	0,01	3,66	0,05	19,15	200,00	0,04	0,01	200,00	<ld	5,54
Pfa25	46,59	0,64	10,41	4,38	0,02	0,00	5,96	4,27	<ld	<ld	<ld
Pfa25 re	45,85	0,62	10,11	4,34	0,01	1,07	5,81	4,34	<ld	<ld	0,05
Média	46,22	0,63	10,26	4,36	0,01	0,53	5,89	4,31	<ld	<ld	0,03
dif	0,75	0,02	0,30	0,03	<ld	1,07	0,15	0,07	<ld	<ld	0,05
% dif	1,62	3,34	2,91	0,77	31,83	200,00	2,59	1,60	<ld	<ld	200,00
PR2	19,36	0,27	4,16	2,13	<ld	<ld	41,99	1,27	<ld	0,01	0,09
PR2 re	18,14	0,26	3,69	2,10	<ld	<ld	41,46	1,25	<ld	0,01	0,08
Média	18,75	0,26	3,92	2,12	<ld	<ld	41,72	1,26	<ld	0,01	0,09
dif	1,22	0,01	0,47	0,03	<ld	<ld	0,54	0,02	<ld	0,00	0,01
% dif	6,52	2,79	12,07	1,36	<ld	<ld	1,29	1,73	<ld	2,45	14,57
PR5	24,75	0,38	5,29	3,00	<ld	<ld	30,95	1,64	<ld	0,01	0,13
PR5 re	23,91	0,37	5,43	3,06	<ld	<ld	31,19	1,64	<ld	0,01	0,13
Média	24,33	0,37	5,36	3,03	<ld	<ld	31,07	1,64	<ld	0,01	0,13
dif	0,84	0,01	0,13	0,06	<ld	<ld	0,24	<ld	<ld	<ld	<ld
% dif	3,45	3,20	2,49	2,06	<ld	<ld	0,76	0,02	<ld	27,39	3,48
Mediana	3,45	3,34	3,66	1,36	26,96	200,00	1,29	1,60	<ld	<ld	14,57

5. Resultados e discussão

5.1. pH e condutividade elétrica dos solos

Na Tabela VI apresentam-se os valores do pH e da condutividade elétrica, os valores da média, desvio padrão, máximo e mínimo das amostras analisadas. Nas figuras 23 e 24 apresentam-se os resultados obtidos para o pH e condutividade elétrica das amostras analisadas, respetivamente.

Os valores de pH estão compreendidos entre 8 e 9,1 (Tabela VI e Fig. 23), tratando-se de solos moderadamente alcalinos a alcalinos, o que se justifica pelo substrato rochoso ser constituído por calcários. De acordo com a Carta de Acidez e Alcalinidade dos solos do Atlas do Ambiente, (escala 1/1000000), a área em estudo é constituída por solos moderadamente alcalinos (pH entre 7,4 e 8,5), o que corresponde a solos normalmente associados a calcários.

A gama de valores de pH é mais estreita no solo regional e os valores são tendencialmente menores (8,0 a 8,6) que nas amostras do solo da área industrial (8,0 a 9,1), mas não há diferença estatística significativa entre o pH das amostras de solo regional e do solo da área industrial.

O pH é um dos factores mais importantes no controlo da taxa de absorção dos elementos tóxicos por parte das plantas (Morel, 1990). É um dos parâmetros que controla as reacções de adsorção-desadsorção, precipitação dissolução, oxidação-redução e troca. A precipitação, ocorre predominantemente quando os valores do pH são neutros a alcalinos e quando existe uma concentração elevada de elementos (Siegel, 2002).

Tabela VI – Valores do pH e Condutividade elétrica das amostras analisadas

Amostra	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH
Solo Regional		
PR 1	41,9	8,3
PR 2	54,8	8,0
PR 3	45,7	8,6
PR 4	54,2	8,3
PR 5	51,5	8,0
PR 6	56,1	8,2
Média	50,7	8,2
D.P.	5,2	0,2
Máximo	56,1	8,6
Mínimo	41,9	8,0
Solos da área da fábrica		
Pfa 1	24,4	9,0
Pfa 2	63,9	8,2
Pfa 3	45,4	8,4
Pfa 4	62,5	8,8
Pfa 5	65,1	8,1
Pfa 6	47,1	8,3
Pfa 8	29,0	9,0
Pfa 9	48,3	8,0
Pfa 10	44,6	8,9
Pfa 11	56,8	8,7
Pfa 12	32,6	9,0
Pfa 13	42,7	8,8
Pfa 14	28,3	8,3
Pfa 15	47,8	9,0
Pfa 16	28,5	9,0
Pfa 17	59,7	8,7
Pfa 18	56,8	8,5
Pfa 19	51,0	8,5
Pfa 20	26,7	8,2
Pfa 21	43,1	8,0
Pfa 22	37,9	8,7
Pfa 23	39,5	8,0
pfa 24	57,6	9,1
Pfa 25	54,8	8,7
Pfa 26	50,8	8,6
Pfa 27	31,2	9,1
Pfa 28	35,0	9,1
Pfa 29	52,0	9,0
Média	45,1	8,6
D.P.	12,0	0,4
Máximo	65,1	9,1
Mínimo	24,4	8,0

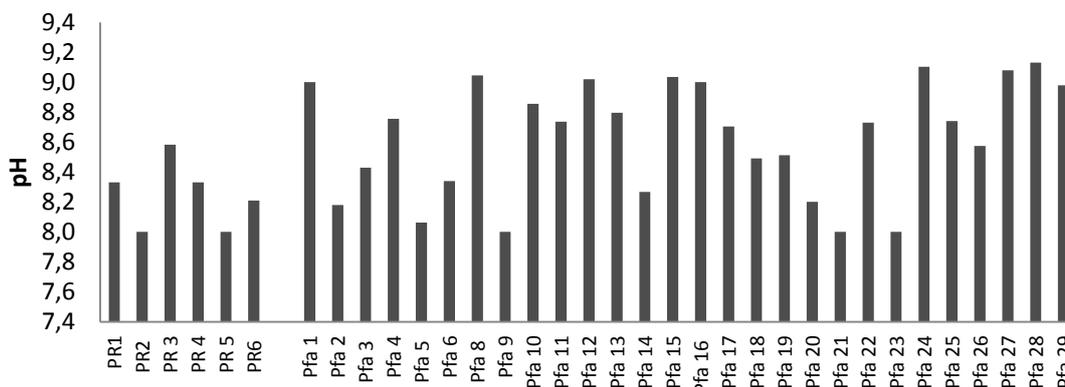


Fig. 23 –Variação do pH das amostras de solo regional (PR) e da área industrial (Pfa)

Os valores da condutividade elétrica são baixos, estando compreendidos entre 24,4 e 65,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabela VI; Fig. 24). As amostras de solos regionais possuem valores compreendidos entre os 41,9 e 56,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo o valor mais alto encontrado na amostra PR6 (ponto regional mais próximo da área industrial). Quanto às amostras da área industrial, 8 das 29 amostras têm valores de condutividade inferior a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo a Pfa1 a amostra que apresenta valor mais baixo, (24,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e 7 encontram-se acima de 56 $\mu\text{S}/\text{cm}$, apresentando maior valor a Pfa 5 (65,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Há assim 3 grupos distintos nos valores da condutividade elétrica nestas amostras, ou seja com quantidades de sais diferentes em solução (Fig. 24).

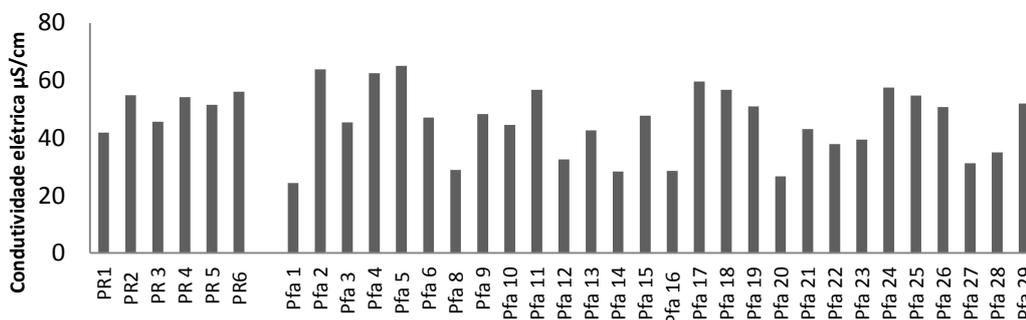


Fig. 24- Variação da condutividade elétrica das amostras de solo regional (PR) e da área industrial

5.2. Teor de humidade e matéria orgânica

A componente orgânica do solo resulta da decomposição dos restos de animais e vegetais por parte de microrganismos, como bactérias e fungos. Depois de decompostos estes detritos tomam o nome de húmus. O húmus é uma mistura heterogénea, resultante das transformações químicas e microbianas resultantes do processo de decomposição. Os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos presentes são extremamente reactivos. Mesmo sendo a componente orgânica do solo uma pequena fracção da sua fase sólida, esta é muito importante para a determinação das propriedades da sua superfície (Adriano, 2001).

O teor em matéria orgânica favorece a fertilidade, a permeabilidade ao ar e à água e contribui para melhorar a estrutura do solo. A existência de matéria orgânica e /ou argilas condiciona as propriedades químicas do solo, pois controlam a capacidade de adsorção dos elementos químicos, variando a sua quantidade e o seu tipo nos diferentes solos.

O conteúdo em água de um solo é muito importante, uma vez que as plantas retiram do solo, através das suas raízes a água de que necessitam sendo através dela que são transportados os nutrientes para a sua parte aérea (ramos e folhas).

Como apresentado na Tabela VII e na figura 25, foram analisadas 13 amostras de solo e determinadas as percentagens de matéria orgânica existente. Verifica-se que a percentagem de matéria orgânica é maior nos solos regionais (intervalo de variação de 3,06% a 4,70%) do que nas amostras de solo da área onde se localizava a fábrica (intervalo de variação de 0,64% a 2,64%), o que explica a quase inexistência de vegetação na área da antiga fábrica. Esta diferença encontrada nos teores da matéria orgânica é explicada pelo facto do solo regional não ter sido impactado pela atividade industrial.

Tabela VII– Percentagem de matéria orgânica e humidade nas amostras de solo

Amostra	% Matéria Orgânica	% Humidade
Solo regional		
PR 1	4,70	3,93
PR 2	3,36	2,97
PR 3	3,06	4,64
PR 6	3,70	4,01
Solos na área da fábrica		
Pfa 3	1,37	1,13
Pfa 5	2,64	3,18
Pfa 6	2,05	2,87
Pfa 8	0,67	0,79
Pfa 9	2,35	1,61
Pfa10	0,78	0,39
Pfa 11	0,72	0,66
Pfa 25	0,64	0,78
Pfa26	0,90	0,67

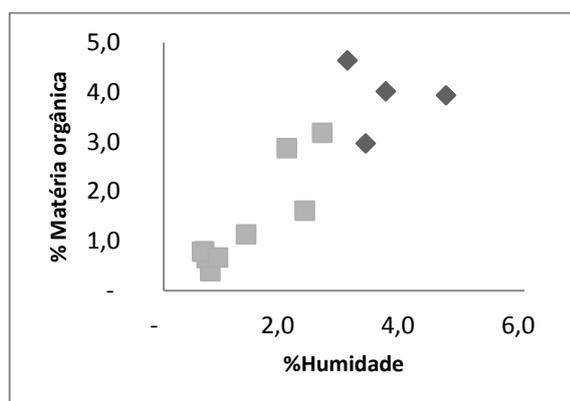


Fig. 25 –Teor matéria orgânica e humidade nos solos amostrados.
 ■ Amostras da área da fábrica ◆ Amostras de solo regional

As amostras de solo regional possuem maiores teores de humidade e de matéria orgânica (Fig. 25) e o teor de humidade do solo aumenta com o teor de matéria orgânica, pois estes solos são calcários e contêm argila, o que os torna menos permeáveis, permitindo a acumulação de água à superfície, enquanto os solos superficiais da área da fábrica têm maior percentagem de areia misturada a qual dificulta a capacidade de retenção do solo, propiciando a sua infiltração para horizontes inferiores.

5.3. Mineralogia

O método de DRX permite determinar qualitativamente os minerais presentes na amostra, através da interpretação dos difractogramas e obter uma análise semiquantitativa, por comparação da intensidade dos picos dos vários minerais e corrigida em função do poder refletor de cada mineral. A semi-quantificação dos minerais baseou-se na área dos picos presentes nos três tipos de difractograma (Lapa e Reis, 1977).

Da análise dos difractogramas relativos à amostra total, verifica-se que o quartzo (SiO_2) é o mineral mais abundante nas amostras de solo da área industrial, seguido de feldspato, calcite (CaCO_3) e dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), respectivamente (Tabela VIII). Quanto às amostras de solo regional, o mineral dominante é a calcite, seguida do quartzo. Esta diferença na mineralogia é devida ao facto do solo na área industrial ter sido adicionada areia, usada no processo de fundição.

Tabela VIII - Representação qualitativa dos minerais presentes nas amostras de solo

Amostra regional	Quartzo	Feldspato	Calcite	Dolomite	Moscovite
PR 1	XX	X	XXX	X	x-
PR 5	XX	X	XXX	X	X-
Amostra área da fábrica					
Pfa 1	XXX	XX	-	XX	X
Pfa 5	XX	XX	XXX	X	X
Pfa 8	XXX	X-	X-	X-	-
Pfa 9	XXX	XX	X-	X-	-
Pfa 10	XXX	X-	X-	X-	-
Pfa 11	XXX	X-	X-	X-	-
Pfa 16	XXX	X-	X-	X-	-
Pfa 19	XXX	X-	X-	X-	X-
Pfa 20	XXX	-	-	-	-
Pfa 25	XXX	X	-	-	X-
Pfa 26	XXX	-	-	X-	X-

XXX – Muito abundante; XX – abundante; X – pouco abundante; x- - raro

Os minerais de argila identificados, embora em percentagens reduzidas foram: caulinite, illite, esmectite e vermiculite (Tabela IX).

Tabela IX- Semi-quantificação dos minerais argilosos (%) na fração <63 µm

Amostra	Esmectite	Vermiculite	Ilite	Caulinite
PR 1	6	20	49	25
Pfa 3	-	-	75	25
Pfa 5	10	18	46	26
Pfa 9	14	-	54	32
Pfa 10	39	-	34	27
Pfa 11	10	-	60	30
Pfa 25	7	-	51	42
Pfa 26	23	-	37	40

A ilite é um mineral pouco expansível na presença de água e apresenta baixa capacidade de troca catiónica (CEC) porque apresenta baixa carga superficial enquanto a esmectite e a vermiculite possuem cargas eléctricas negativas altas, logo mais elevada capacidade de troca catiónica. A caulinite possui baixa carga eléctrica e fraco poder de retenção de água, em comparação com os minerais de outros grupos. Também não apresenta expansibilidade, tornando-se plástica para teores de humidade relativamente baixos, (Botelho da Costa, 1991).

A amostra de solo regional é a que apresenta maior quantidade de vermiculite. Os teores de caulinite e de ilite são semelhantes. Comparativamente à amostra de solo regional, as amostras de solo da área da fábrica são mais enriquecidas em esmectite do que em vermiculite (só ocorre na amostra Pfa5) , havendo em ambos os tipos de solo, o predomínio de minerais do grupo da ilite seguida de caulinite e por fim de esmectite. Não existem diferenças significativas da fracção argilosa entre os dois tipos de solos.

5.4. Análise textural

A textura de um solo depende do tamanho das partículas que o constituem, bem como das respectivas proporções relativas. De acordo com as suas dimensões, as partículas podem ser agrupadas em classes, adoptando-se para o efeito a escala de Atterberg, recomendada pela Sociedade Internacional da Ciência do Solo desde 1927

(Gomes, 1988; Dias, 2004). Normalmente, a abordagem científica parte da constatação de que, por via de regra, estão presentes nos sedimentos as quatro classes texturais referidas: cascalho, areia, silte e argila.

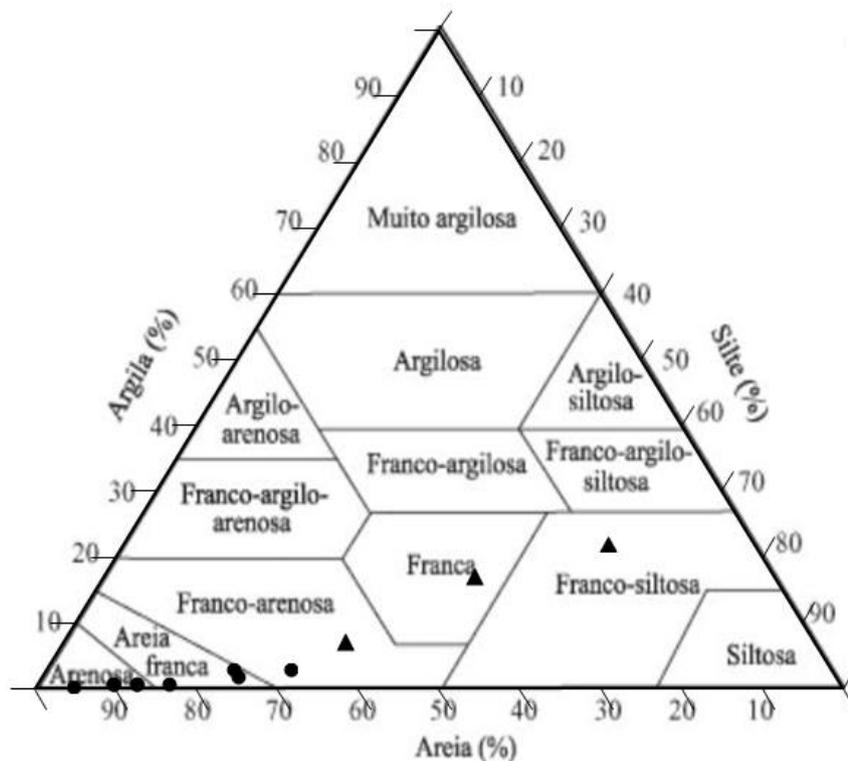
Pela dificuldade em representar graficamente uma classificação quaternária (se se considerarem as classes texturais extremamente grosseiras, como os seixos, os burgaus, os balastros, os blocos, etc.), optou-se pela utilização de diagramas ternários triangulares (Dias, 2004) considerando-se para as análises apenas a fracção < 2mm.

Relativamente à granulometria, as amostras de solo regional apresentam predominância de siltes (46,85%) seguido de areias (37,77%) e por último argilas (14,95%). As amostras de solos da área da fábrica são mais variadas, possuindo essencialmente areia (81,34%) e percentagem de argila muito reduzida (1,73%).

Na Tabela X são dadas as proporções de argila, silte e areia na fracção <2mm e na figura 26 é apresentada a projecção no diagrama de classificação textural de solos.

Tabela X - Proporções de argila, silte e areia na fracção<2mm

	PR1	PR2	PR3	Pfa 1	Pfa 3	Pfa 5	Pfa 8	Pfa 9	Pfa 10	Pfa 11	Pfa 25	Pfa 26
% DE ARGILA	6,13	16,84	21,88	2,43	2,12	2,91	1,38	1,02	0,50	1,14	1,36	2,64
% DE SILTES	34,35	46,44	59,78	19,70	24,48	29,32	11,25	15,93	4,71	8,51	11,51	23,06
% DE AREIAS	58,24	36,72	18,35	77,25	72,85	67,01	87,02	82,68	94,66	90,06	86,79	73,72

**Legenda**

- ▲ Amostras regionais
- Amostras da área da fábrica

Fig. 26- Classificação textural das amostras de solo

Os dados resultantes da análise granulométrica dos solos amostrados, de acordo com a sua representação no diagrama triangular, correspondem maioritariamente a areias/areias-francas e as amostras regionais são franco-arenosas, (PR1), franca (PR3) e franco siltosa (PR2) e apresentam alguma quantidade de argila como referido anteriormente. Apenas uma das amostras local da área da fábrica (Pfa5) tem igual composição textural de uma amostra regional (franco-arenosa). Portanto as amostras de solo regional apresentam maior quantidade de partículas do tamanho do silte e argila, material mais macio, enquanto que as da área da fábrica são predominantemente arenosas. Como já foi referido as areias têm fraco poder de retenção de água e substâncias dissolvidas, são muito permeáveis e praticamente desprovidas de plasticidade, o que explica a razão de possuírem menores teores de

humidade (Fig.25). Do ponto de vista químico, as areias são relativamente inertes (Botelho da Costa, 1991).

5.5. Análise Química dos solos

Os resultados das análises químicas (elementos maiores) das amostras de solos analisadas são apresentados na Tabela XI. Na mesma Tabela são também apresentadas as análises químicas dos resíduos da actividade industrial amostrados na área da fábrica de modo a permitir interpretar os resultados obtidos nas amostras de solo.

A composição química das amostras de solo na área da fábrica é muito variável e de grande amplitude, o que não acontece com as amostras de solo regional. Apesar de estatisticamente, os dois tipos de populações de amostras de solo (regional e da área da fábrica) não serem consideradas distintas para um intervalo de confiança de 95%, (método paramétrico t-student), existem variações na composição dos dois grupos de amostras que se podem observar através dos diagramas de frequências (histogramas) os quais ajudam a interpretar o comportamento dos elementos químicos nas duas populações (Fig.27 e 28).

Da análise dos valores da Tabela XI observam-se diferenças significativas nos teores de SiO_2 , TiO_2 ; Al_2O_3 e Fe_2O_3 , sendo os teores mais elevados destes óxidos correspondentes ao solos da área da fábrica. As amostras de resíduos de fundição, contêm elevadas concentrações destes óxidos, o que provocou um aumento desses teores nas amostras de solo da área da fábrica comparativamente aos óxidos do solo regional.

Tabela XI – Composição química (% peso) das amostras de solo analisadas e dos resíduos de fundição

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	S	Total
Solo área da fábrica												
Pfa1	45,14	0,92	9,68	6,95	0,04	<ld	3,31	2,78	<ld	<ld	<ld	68,82
Pfa2	21,50	0,37	5,47	3,27	<ld	<ld	36,59	1,58	<ld	<ld	0,05	68,83
Pfa3	48,95	0,42	<ld	<ld	<ld	1,41	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	50,78
Pfa4	26,81	0,52	5,78	4,18	0,01	1,31	26,12	2,05	<ld	0,01	0,06	66,85
Pfa5	23,70	0,39	5,73	3,26	0,01	<ld	33,55	1,65	<ld	<ld	0,04	68,32
Pfa6	34,90	0,62	6,50	4,37	0,04	<ld	20,41	2,09	<ld	<ld	0,06	68,99
Pfa8	46,84	0,61	11,01	5,77	0,04	1,03	5,69	4,28	<ld	<ld	0,08	75,34
Pfa9	32,86	0,44	7,87	3,75	<ld	1,24	20,01	2,54	0,11	0,01	0,17	69,00
Pfa10	32,03	0,50	7,66	17,38	0,11	1,58	13,33	2,36	<ld	0,02	0,15	75,12
Pfa11	43,89	0,62	9,27	4,56	0,02	<ld	5,07	4,17	<ld	<ld	0,07	67,66
Pfa12	43,73	0,54	10,39	4,40	<ld	<ld	10,43	3,75	<ld	<ld	0,05	73,29
Pfa13	20,34	0,30	5,18	3,10	<ld	0,79	37,76	1,56	<ld	0,01	0,04	69,07
Pfa 14	43,46	0,55	8,97	4,36	0,02	<ld	8,52	3,91	<ld	<ld	0,06	69,83
Pfa 15	39,90	0,52	8,41	4,21	0,02	0,70	11,63	3,53	<ld	<ld	0,03	68,94
Pfa 16	46,11	0,60	9,78	4,48	0,02	0,63	6,73	4,20	<ld	<ld	0,07	72,62
Pfa17	20,64	0,34	4,87	3,08	<ld	<ld	38,22	1,43	<ld	<ld	<ld	68,58
Pfa18	22,28	0,36	6,22	3,12	<ld	1,52	35,03	1,63	<ld	<ld	0,05	70,20
Pfa19	48,89	0,59	11,77	4,29	0,02	<ld	4,13	4,62	<ld	<ld	0,03	74,35
Pfa20	47,99	0,64	9,25	4,49	0,01	0,87	3,71	4,45	<ld	<ld	0,05	71,48
Pfa21	45,17	0,62	9,07	4,38	0,02	<ld	3,86	4,41	<ld	<ld	0,00	67,53
Pfa22	24,55	0,37	6,02	3,28	<ld	1,48	31,37	2,17	<ld	<ld	<ld	69,23
Pfa23	30,93	0,40	6,70	5,71	0,02	1,30	17,30	2,47	<ld	<ld	0,11	64,95
Pfa24	41,66	0,51	7,85	6,86	0,03	1,32	5,79	3,80	<ld	<ld	0,08	67,91
Pfa 25	46,22	0,63	10,26	4,36	0,01	1,07	5,89	4,31	<ld	<ld	0,05	72,81
Pfa26	49,27	0,65	11,29	4,53	0,01	<ld	3,17	4,63	<ld	<ld	0,05	73,59
Pfa27	46,59	0,63	9,88	3,97	<ld	1,03	5,08	4,29	<ld	<ld	0,06	71,53
Pfa28	48,26	0,55	9,10	4,43	<ld	<ld	5,54	4,21	<ld	<ld	0,07	72,16
Pfa29	17,04	0,23	4,19	2,47	<ld	<ld	43,81	1,34	<ld	<ld	0,05	69,12
Média	36,59	0,51	7,71	4,56	0,02	0,86	16,51	2,96	0,01	<ld	0,06	
D.P.	11,17	<ld	2,60	2,79	0,02	0,57	14,02	1,31	0,03	0,01	0,04	
Máximo	49,27	0,92	11,77	17,38	0,11	1,58	43,81	4,63	0,11	0,02	0,17	
Mínimo	17,04	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	
Solo regional												
PR1	21,09	<ld	4,06	2,54	<ld	<ld	34,32	1,41	<ld	0,02	0,12	63,56
PR2	18,75	<ld	3,92	2,12	<ld	<ld	41,72	1,26	<ld	0,01	0,09	67,88
PR3	18,63	<ld	3,78	2,19	<ld	1,86	39,61	1,30	<ld	0,01	0,09	67,47
PR4	21,59	<ld	4,35	2,62	<ld	<ld	35,46	1,53	<ld	0,01	0,10	65,66
PR5	24,33	<ld	5,36	3,03	<ld	<ld	31,07	1,64	<ld	0,01	0,13	65,58
PR6	25,59	<ld	4,97	3,22	0,02	<ld	29,61	1,74	<ld	<ld	0,10	65,24
Média	21,66	<ld	4,41	2,62	<ld	0,31	35,30	1,48	<ld	0,01	0,10	
D.P.	2,85	<ld	0,63	0,44	0,01	0,76	4,71	0,19	<ld	0,01	0,02	
Máximo	25,59	<ld	5,36	3,22	0,02	1,86	41,72	1,74	<ld	0,02	0,13	
Mínimo	18,63	<ld	3,78	2,12	<ld	<ld	29,61	1,26	<ld	<ld	0,09	
Resíduos de fundição												
Pcont 1	16,86	0,26	6,23	53,70	0,50	1,09	1,97	1,11	0,24	0,1	0,19	82,21
Pcont 2	48,70	0,60	10,83	4,18	<ld	<ld	4,03	4,60	<ld	<ld	<ld	72,94
Pcont 3	57,06	0,50	7,37	3,22	<ld	<ld	1,21	2,25	0,08	<ld	<ld	71,69

<ld: abaixo do limite de detecção; nd :não determinado

DP – Desvio-padrão;

As amostras da área da fábrica apresentam maior concentração de SiO_2 , seguida de CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , respectivamente. O enriquecimento em SiO_2 deve-se às areias utilizadas na fundição e dispersas pela área onde se exercia a actividade metalúrgica e também às escórias metalúrgicas produzidas nas fusões de ferro-gusa, que são escórias denominadas de alto - fono, produzidas a temperaturas superiores a 1400°C , contendo grande teor em sílica. Apesar de ser o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre e ser essencial para muitos organismos, alguns dos seus compostos podem ser tóxicos. Contudo a sua mobilidade é fraca para solos alcalinos (Reinmann e Caritat, 98); A figura 29 mostra-nos que a concentração de Si é maior nas amostras com menor concentração de matéria orgânica e as amostras que contêm mais Si também contêm mais Al (Tabela XI).

O CaO está associado ao substrato rochoso presente, dado as amostras de solo regional possuírem teores mais elevados e as amostras de resíduos apresentarem teores muito baixos, comparativamente com os dois tipos de solo estudados (Tabela XI e Fig.27). Pode-se inferir que a Si e o Ca se encontram misturados no solo da fábrica e como observado na figura 27, quanto maior for o teor de Si, menor é o teor de Ca nas amostras.

No caso em estudo, a presença do Al está associada às sucatas de Al utilizadas e ao processo de galvanização, onde é normalmente adicionado Al ao Zn fundido (Nathanail et al., 2004). A sua toxicidade aumenta com a diminuição do pH, (sua principal barreira geoquímica), sendo em pH ácido, tóxico para as plantas devido a aumentar a sua solubilidade a partir de $\text{pH} < 5.5$, (Reimann e Caritat, 1998; Kabata Pendias e Pendias, 2001). Quando em excesso é inibidor do crescimento das plantas.

A presença de Fe no solo provém da indústria do ferro e aço (origem antrópica), poeiras geogénicas e meteorização das rochas. O Fe é um elemento essencial para todos os organismos, nomeadamente para a respiração das plantas, embora em grandes concentrações possa ser tóxico para o homem (Reiman e Caritat,1998). Um estudo de contaminação de solos por resíduos de fundições (Mebs, 2007), indica o Fe como o elemento que se encontra em maiores concentrações, seguido do Mn para

solos arenosos. No caso em estudo, os resíduos de fundição têm maior concentração de SiO_2 seguindo-se o Fe_2O , embora só a Pcont 1 é que apresente maior concentração deste óxido (53,70%). A maioria do Fe existente provém desses resíduos de fundição, verificando-se uma dispersão desses valores nos solos da área da fábrica relativamente ao solo regional (Fig.27).

O Ti é considerado não tóxico e é um elemento não essencial. Segundo Reimann e Caritat (1998) a sua mobilidade é muito baixa em condições alcalinas. Este elemento apesar de se encontrar em concentrações baixas, encontra-se presente em todas as amostras de solo da área da fábrica, não tendo sido detectado nas amostras de solo regional. A análise da figura 29 permite afirmar que as amostras enriquecidas em Si e Al contêm mais Ti, pois o Ti substitui o Si na malha dos minerais silicatados.

O MgO, MnO e S apresentam teores muito baixos em ambas as populações (Tabela XI). O MgO encontra-se com teores mais elevados nas amostras de solo regional (Fig.27), o que se deve ao facto de a rocha mãe ser calcário e este elemento substituir o Ca nos carbonatos. Segundo Reimann e Caritat (1998), o Mg é muito importante para o bom funcionamento de todos os organismos, sendo considerado não tóxico. Normalmente a baixa acidez do solo, o excesso em potássio ou solos calcários provocam a deficiência em Mg, o que se verifica nas amostras analisadas. Uma das fontes do Mn no solo é a indústria metalúrgica. Porém as fontes geogénicas (meteorização das rochas) são mais marcantes que as antropogénicas. Segundo Reimann e Caritat (1998), solos calcários são deficitários deste elemento, o que se comprova neste estudo. O Mn pode ser tóxico para o ser humano. Exposições excessivas a compostos de Mn, por inalação ou ingestão, podem provocar efeitos adversos no sistema nervoso e respiratório, embora seja considerado não tóxico para todos os organismos (Reimann e Caritat, 1998; PNAAS, 2012).

O S ocorre nos solos sob a forma de sulfatos e sulfuretos primários alterados ou secundários (dependentes das condições de ORP). Nas amostras analisadas ocorre em concentrações muito baixas, pois a rocha-mãe não contém sulfuretos.

O K é um metal alcalino leve, associado preferencialmente a granitóides e xistos, mas também a outros tipos de rocha. Nas amostras analisadas, existe correlação entre

a concentração de K, Si e Al, porque estes ocorrem associados nas rochas. Quanto maior for o teor de Si ou de Al nas amostras, maior é o teor de K encontrado (Fig. 29), embora com teores muito inferiores.

O P_2O_5 só se encontra representado numa amostra de solo na área da fábrica (Pfa9) e o Cl só está representado em 14% das amostras e em todas, com teores pouco acentuados. A origem antrópica de P no solo é especialmente devido a práticas agrícolas e não industriais, a águas residuais e poeiras geogénicas. Este elemento é essencial para todos os organismos, embora seja tóxico para o ser humano em valores elevados (60 - 100mg). Em meios alcalinos a sua mobilidade é muito reduzida.

Tabela XII – Resultados dos teores médios dos elementos traço nos solos amostrados e resíduos de fundição

Amostra	Mo	Zr	Sr	U	Rb	Th	Pb	As	Zn	W	Cu	Ni	Cr	V	Sc	Ba	Sn	Nb	Bi
Solos área da fábrica																			
Pfa1	4	265	98	<ld	62	14	56	16	150	42	41	<ld	214	168	0	0	<ld	16	12
Pfa2	<ld	121	261	<ld	28	6	14	8	59	<ld	14	<ld	106	52	288	<ld	<ld	8	<ld
Pfa3	8	624	99	<ld	129	35	535	12	423	<ld	403	<ld	3	76	<ld	<ld	<ld	24	33
Pfa4	2	153	222	<ld	40	7	23	5	64	<ld	39	<ld	0	91	<ld	<ld	<ld	11	7
Pfa5	<ld	139	273	<ld	29	8	31	4	53	<ld	29	<ld	107	61	400	<ld	<ld	9	<ld
Pfa6	<ld	221	180	<ld	43	10	55	9	109	<ld	38	<ld	135	102	209	<ld	<ld	13	8
Pfa8	5	1169	84	12	133	32	136	<ld	557	<ld	140	<ld	0	86	<ld	<ld	<ld	22	32
Pfa9	3	525	168	10	75	15	164	<ld	355	<ld	226	<ld	0	52	151	<ld	<ld	14	11
Pfa10	5	531	88	<ld	67	<ld	308	<ld	435	<ld	480	1043	280	206	<ld	140	46	15	<ld
Pfa11	16	1488	79	<ld	129	29	115	<ld	1212	<ld	319	<ld	<ld	56	<ld	<ld	<ld	22	30
Pfa12	<ld	2656	108	16	118	35	133	<ld	395	<ld	268	<ld	0	65	<ld	<ld	<ld	21	31
Pfa13	<ld	189	220	<ld	33	7	27	<ld	72	<ld	29	<ld	93	69	301	<ld	<ld	9	0
Pfa14	11	991	96	<ld	120	30	80	11	170	<ld	80	<ld	<ld	65	<ld	<ld	<ld	0	0
Pfa15	9	1126	107	8	110	25	87	7	176	<ld	87	<ld	<ld	61	<ld	<ld	<ld	19	24
Pfa16	12	1190	86	<ld	131	29	125	9	267	<ld	142	<ld	<ld	82	<ld	<ld	<ld	21	29
Pfa17	<ld	123	268	<ld	26	5	24	<ld	45	<ld	25	<ld	<ld	46	322	<ld	<ld	8	<ld
Pfa18	2	144	256	<ld	33	8	30	<ld	67	48	18	<ld	<ld	52	371	<ld	<ld	10	<ld
Pfa19	6	816	75	<ld	147	29	65	7	122	<ld	64	<ld	<ld	73	<ld	<ld	<ld	21	28
Pfa20	14	1040	74	<ld	134	35	192	<ld	328	<ld	69	<ld	<ld	50	<ld	<ld	<ld	22	37
Pfa21	11	882	72	<ld	138	29	107	8	212	31	67	<ld	86	59	<ld	<ld	<ld	23	31
Pfa22	3	353	217	<ld	59	11	76	0	179	<ld	46	<ld	<ld	64	167	<ld	<ld	12	6
Pfa23	13	753	137	<ld	78	14	467	18	1104	<ld	248	117	130	107	<ld	<ld	<ld	14	5
Pfa24	20	1216	79	<ld	117	25	245	16	439	<ld	576	62	119	83	<ld	<ld	<ld	22	26
Pfa 25	6	1010	82	7	134	28	83	4	151	<ld	94	<ld	<ld	64	<ld	<ld	<ld	23	29

<ld: abaixo do limite de detecção. DP – Desvio-padrão; Au, Co, Cd, Hg e Se não são representados por exibirem valores abaixo do limite de detecção em todas as amostras

CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR ANTIGA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO NA ZONA INDUSTRIAL DA PEDRULHA (COIMBRA)

Maria Margarida L.C. G. Porto Gouveia

Tabela XII (continuação) - Resultados dos teores médios dos elementos traço nos solos amostrados e resíduos de fundição

Amostra	Mo	Zr	Sr	U	Rb	Th	Pb	As	Zn	W	Cu	Ni	Cr	V	Sc	Ba	Sn	Nb	Bi
Pfa26	<ld	849	68	14	149	29	140	<ld	192	<ld	78	<ld	<ld	67	<ld	<ld	<ld	22	28
Pfa27	11	1140	80	<ld	134	28	119	12	274	<ld	54	<ld	<ld	66	<ld	<ld	<ld	22	29
Pfa28	11	801	80	<ld	132	24	225	<ld	459	<ld	73	<ld	<ld	56	<ld	<ld	<ld	20	26
Pfa29	4	118	279	<ld	26	<ld	26	<ld	72	<ld	106	<ld	<ld	37	<ld	<ld	<ld	7	<ld
Média (Pfa)	6	737	141	2	91	19	131	5	291	0	138	46	45	73	76	5	2	16	17
Desvio P.	5	567	75	5	45	11	127	5	286	<ld	147	201	75	35	<ld	27	9	6	13
Máximo	20	2656	279	16	149	35	535	18	1212	<ld	576	1043	280	206	400	140	46	24	37
Mínimo	<ld	118	68	<ld	26	<ld	14	<ld	45	<ld	14	<ld	<ld	37	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Solos regionais																			
PR1	<ld	209	237	<ld	23	<ld	35	<ld	121	<ld	14	<ld	<ld	43	223	<ld	<ld	7	<ld
PR2	<ld	125	301	<ld	18	3	22	<ld	74	<ld	12	<ld	<ld	34	176	<ld	<ld	6	<ld
PR3	18	148	292	<ld	20	4	21	<ld	88	<ld	<ld	<ld	<ld	71	391	<ld	16	6	<ld
PR4	<ld	142	267	<ld	27	7	21	<ld	69	<ld	25	<ld	<ld	95	303	<ld	<ld	8	7
PR5	1	206	244	<ld	29	6	33	8	102	<ld	20	<ld	57	55	351	<ld	<ld	9	4
PR6	<ld	215	238	<ld	33	6	30	8	94	<ld	30	<ld	<ld	118	337	<ld	<ld	10	6
Média	3	174	263	0	25	4	27	2	91	0	17	0	14	69	297	0	2	8	2
Desvio P.	7	40	28	<ld	5	2	6	4	18	<ld	10	<ld	28	32	81	<ld	6	1	3
Máximo	18	215	301	<ld	33	7	35	8	121	<ld	30	<ld	57	118	391	<ld	16	10	7
Mínimo	<ld	125	237	<ld	18	<ld	21	<ld	69	<ld	<ld	<ld	<ld	34	176	<ld	<ld	6	<ld
Solos com resíduos de fundição																			
Pcont 1	50	255	22	<ld	28	<ld	538	76	1990	<ld	3829	1133	838	176	<ld	118	232	6	<ld
Pcont2	4	813	75	<ld	144	27	68	<ld	37	<ld	59	<ld	<ld	61	<ld	<ld	<ld	22	27
Pcont 3	7	234	37	<ld	39	4	35	3	168	<ld	31	<ld	79	53	<ld	<ld	<ld	14	<ld

<ld: abaixo do limite de detecção. DP – Desvio-padrão; Au, Co, Cd, Hg e Se não são representados por exibirem valores abaixo do limite de detecção em todas as amostras

CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR ANTIGA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO NA ZONA INDUSTRIAL DA PEDRULHA (COIMBRA)

Maria Margarida L.C. G. Porto Gouveia

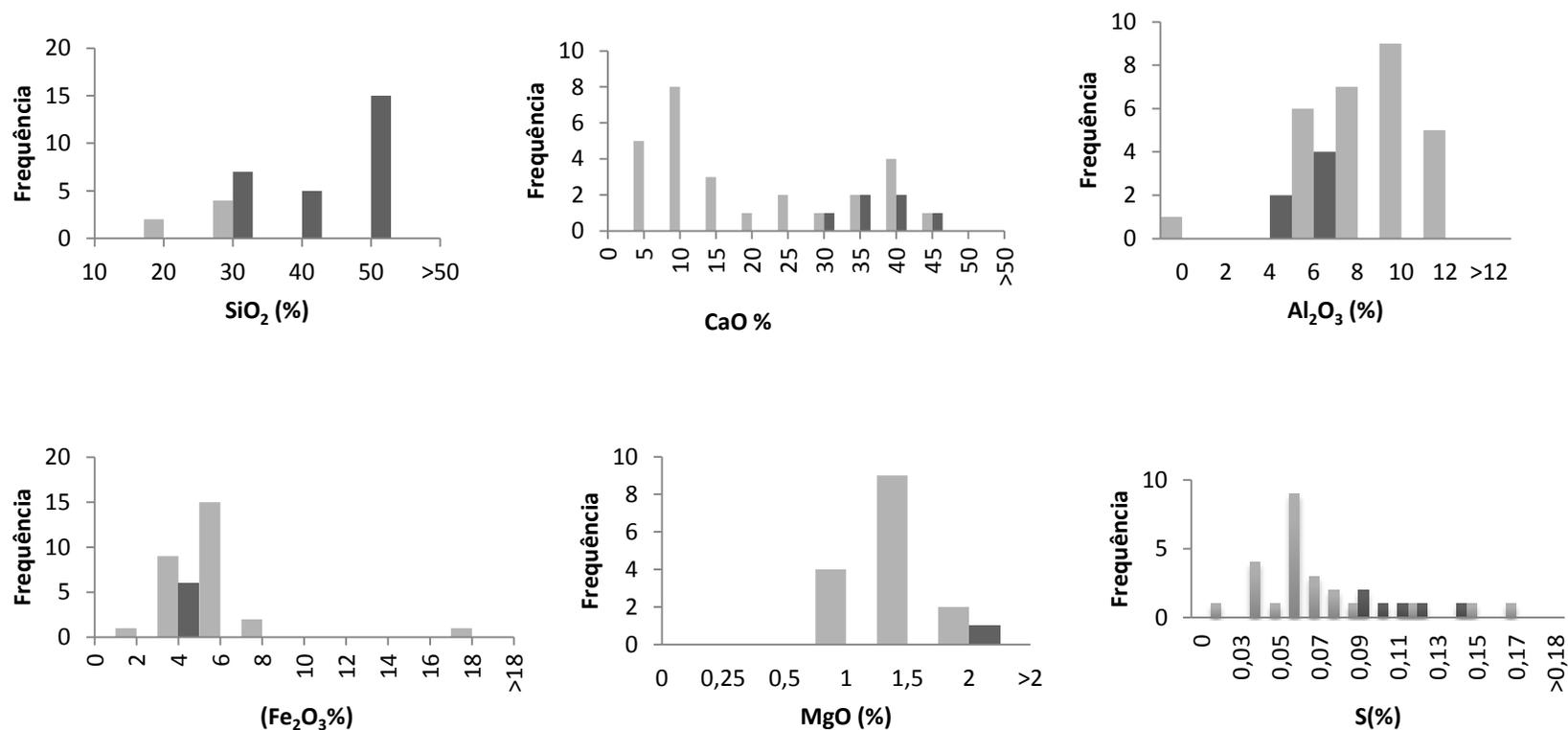


Fig. 27 – Diagramas de Frequências dos metais SiO₂, Cao, Al₂O₃; Fe₂O₃, MgO e S e metaloides Zn, Pb, Cu
 Legenda: Solo regional (cor preta) ; solo área industrial (cor cinzenta)

CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR ANTIGA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO NA ZONA INDUSTRIAL DA PEDRULHA (COIMBRA)

Maria Margarida L.C. G. Porto Gouveia

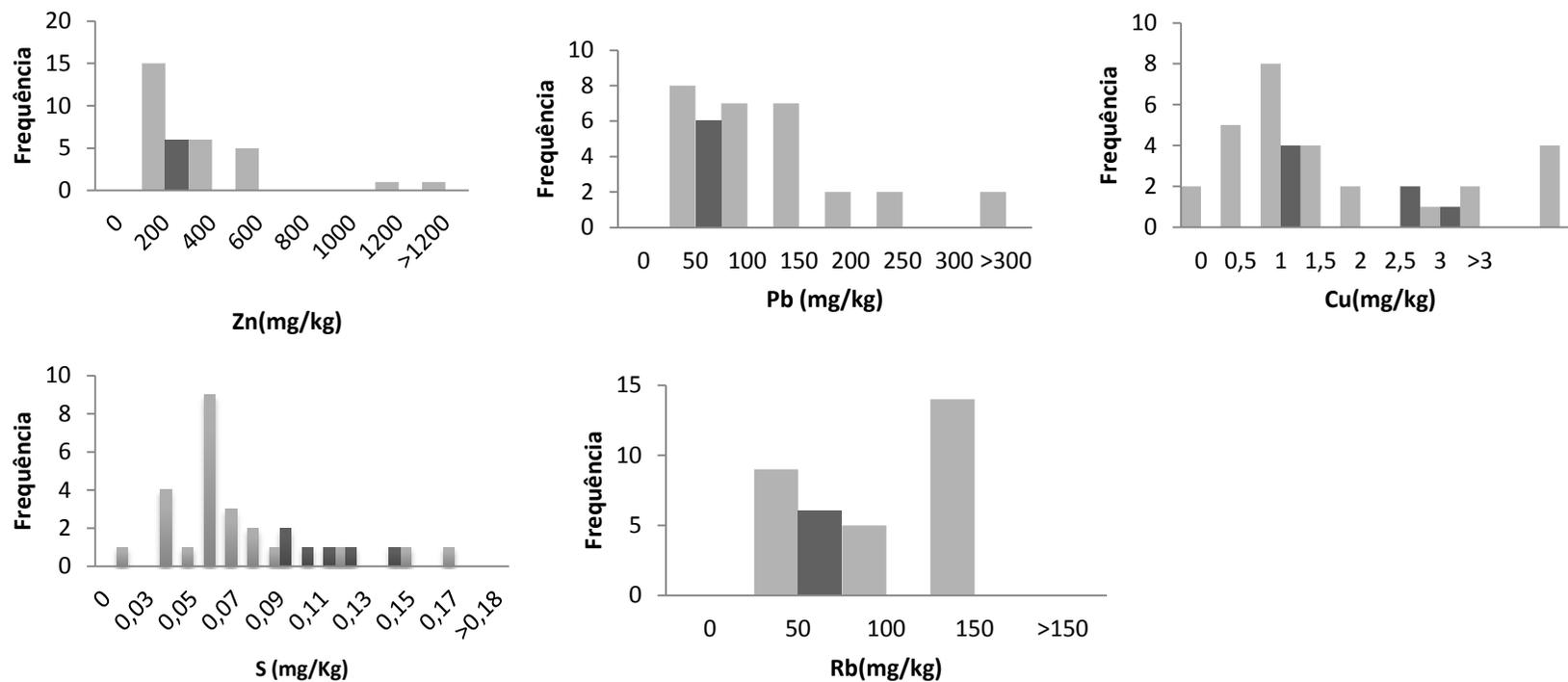


Fig. 28 - Diagramas de Frequências dos metaloides Zn, Pb, Cu, S e Rb
 Legenda: Solo regional (cor preta) ; solo área industrial (cor cinzenta)

CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR ANTIGA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO NA ZONA INDUSTRIAL DA PEDRULHA (COIMBRA)

Maria Margarida L.C. G. Porto Gouveia

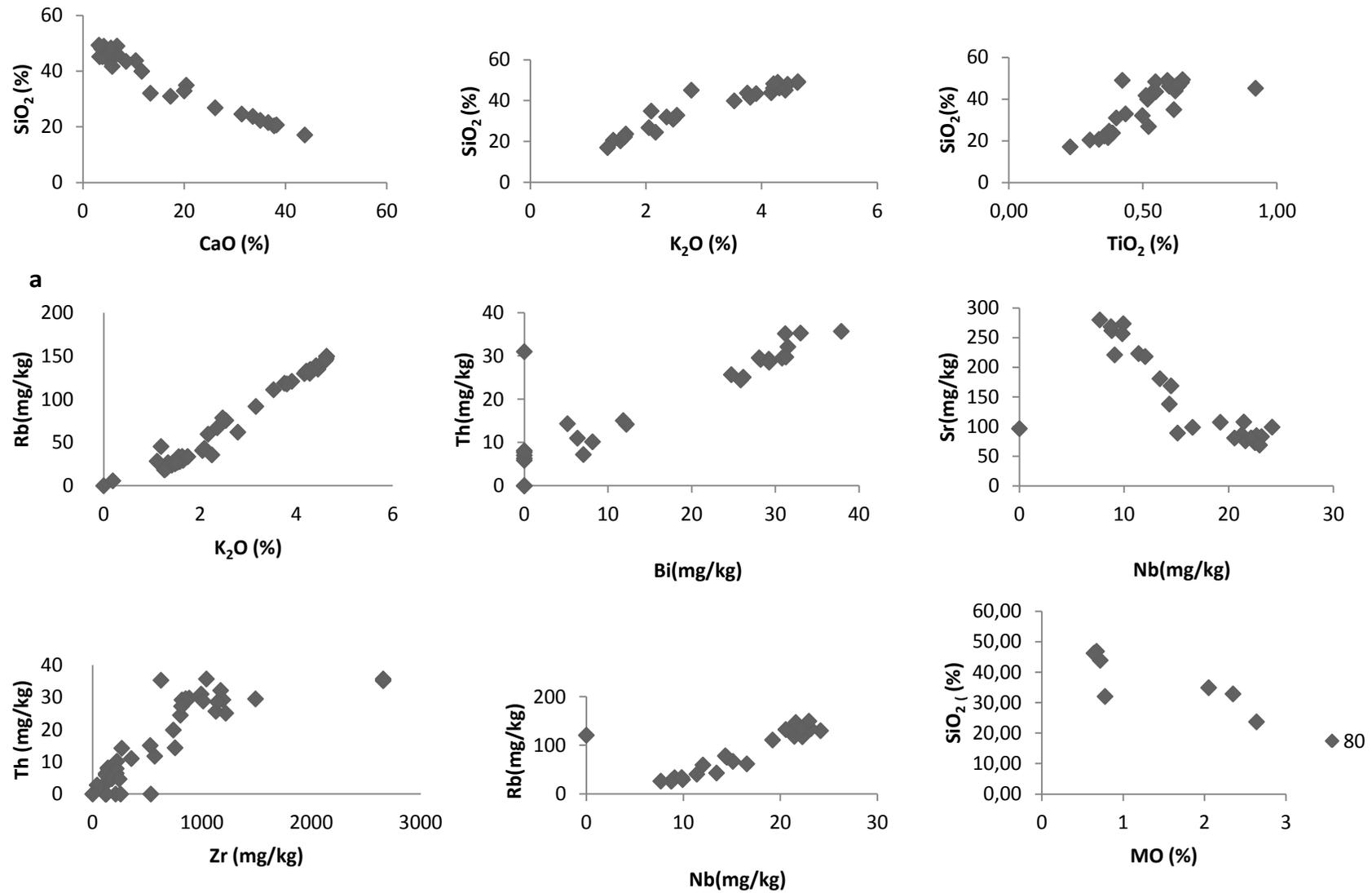


Fig. 29 – Diagramas de dispersão de teores

Em relação aos elementos traço a média dos teores dos elementos analisados, com exceção do Sr e do Sc (Tabela XII), é maior no solo da área da fábrica que no solo regional. Os solos amostrados na área da antiga fábrica apresentam enriquecimento considerável em Zr (737 mg/kg), Rb (92 mg/kg), Pb (132 mg/kg), Zn (291 mg/kg), Cu (138 mg/kg), V (70 mg/kg), Nb (16 mg/kg) e Bi (17 mg/kg). Também existem elementos como o Ba, Ni, W e o U que só se encontram em algumas amostras da área da fábrica e por vezes com teores consideráveis (Ex. Ni com 1043 mg/kg).

Estatisticamente, os dois tipos de populações de amostras de solo (regional e da área da fábrica) não são consideradas distintas para um intervalo de confiança de 95%, (método paramétrico t-student), excepto para os elementos Mo, Sr, As e V, mas existem variações na composição dos dois grupos de amostras que se podem observar através dos diagramas de frequências (histogramas), nomeadamente nos elementos Pb, Zn, S e Cu (Fig.28).

O Sr é um elemento considerado não essencial para a maioria dos organismos, tendo forte mobilidade tanto em condições ácidas como em neutras e alcalinas (Reimann e Caritat, 2008). Este elemento encontra-se com teores médios mais elevados nas amostras de solo regional, podendo estar relacionado com o tipo de solo carbonatado, pois o Sr substitui o cálcio na malha dos minerais, ou/e por influência de outras indústrias adjacentes às fundições (empresa de corte de mármore a NE).

O Rb é um metal leve, alcalino. Substitui o K em silicatos de potássio, tendo igual comportamento a este, ao Th e ao Nb (Fig. 29). O Rb é considerado um elemento não essencial e normalmente não é tóxico. A sua fonte de inserção no solo é de origem geogénica, e tem uma mobilidade alta em meios ácidos, neutros e alcalinos, podendo-se justificar os seus teores nos dois tipos de solo, (Reimann e Caritat, 1998).

Segundo diversos autores, solos adjacentes a estradas têm altos teores de Cu, Zn e Pb entre outros elementos, (Wilson et al., 2005; Omar, 2004 in Krishna et al., 2007). Como já foi referido, o terreno localiza-se junto a EN1, cujo tráfego era intenso até à realização da IC2, pois era a principal via de ligação Norte-Sul. Esta contaminação atmosférica justifica o enriquecimento destes elementos nas amostras de solo

regional, pois a maior fonte de introdução destes elementos no solo é a actividade desenvolvida na indústria metalúrgica e a queima de combustíveis fósseis (Kabata-Pendias, 2001; Reimann e Caritat, 1998). A disponibilidade do Cu, Zn e Pb diminui substancialmente com o aumento do pH e a sua mobilidade pode ser limitada pela forte adsorção em argilas e matéria orgânica provocando um enriquecimento nos primeiros centímetros de solo (Nogueira, 2012; Siegel, 2002), o que se verifica no caso em estudo.

A presença de Th no solo deve-se a poeiras geogénicas ou a acções antropogénicas tais como a combustão de carvão (Reimann e Caritat (1998) e às sucatas utilizadas como matéria prima nas fundições. Existe uma correlação positiva entre este elemento e o Zr, o que permite afirmar que o Th tem o mesmo comportamento que o Zr, encontrando-se com teores elevados nas amostras de resíduo de fundição, nomeadamente na Pcont 2 (Tabela XII) o que justifica os seus teores serem mais elevados nos solos da fábrica (por ex. Pfa 12- 2656 mg/kg, Pfa 20) onde se encontram estes resíduos também depositados em detrimento do solo regional.

O As encontra-se em 15 das 28 amostras de solo (53,6%), com média de 5 mg/kg, valor acima do registado em 2 das 6 amostras de solo regional com média de 3 mg/kg. Este metaloide tem como principais fontes antrópicas, a combustão de carvão, fertilizantes e insecticidas mas o processo de fundição de metais contribui para o aumento da sua concentração, pois, tal como o Bi, é um contaminante que vai contido nas ligas metálicas (sucata usada), o que se explica por estar presente em 2 amostras de resíduo de fundição (Pcont 1 -77mg/kg). A sua libertação no solo depende das flutuações de Eh e pH e da presença de matéria orgânica. O arsénio é altamente tóxico principalmente quando ocorre sob a forma de compostos com As^{3+} (Berkowitz et al. , 2008).

O V é um metaloide pesado encontrado em maior abundância nos gabros e basaltos. As fontes de poluição de origem antropogénica são a combustão de carvão, tráfico automóvel e produção de aço (fundições). Este possui grande mobilidade em meios alcalinos, podendo justificar os seus teores não serem muito altos no solo arenoso de superfície da área da fábrica, relativamente aos intervalos de

concentrações encontrados noutros estudos realizados em Fundições (Nathanail et al.,2004) e pode-se tornar tóxico consoante o seu grau de oxidação.

Segundo Reimann e Caritat (1998) o Bi possui pouca condutibilidade elétrica e térmica, sendo usado juntamente com ligas metálicas para soldas e empregue na fundição do Fe, Pb, Cu, Ag, Au. As barreiras geoquímicas para este elemento são a presença de óxidos de Ferro. As suas associações naturais são com o Mo, Sc, Pb e Cu. No caso em estudo o seu comportamento é semelhante ao do Th e do Nb (Fig.27). O Bi encontra-se tanto nas amostras de solo regional como nas da área da fábrica, e nestas o teor máximo é 5 vezes superior ao do solo regional.

As amostras de residuos de fundição têm elevados teores de Zr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, V, Ba e Sn.

Os teores em Au, Ag,Cs,Hf, Se,Ta estão abaixo do limite de detecção (0,1 mg/kg) em todas as amostras. Em relação ao Ba, Cd, Ni, W, U cerca de 90% das amostras apresentam valores abaixo do limite de detecção (0,1 %).

Como já foi referido, o solo analisado na área da antiga fábrica tem uma textura muito arenosa, sendo constituído por minerais provenientes da rocha-mãe, (calcário) e com pouca percentagem de matéria orgânica. A mobilidade e as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos são consequência dos processos químicos entre a água e o solo e dependem da capacidade de troca catiónica, que por sua vez depende do tipo e da quantidade de argilas presentes no solo, da matéria orgânica existente e dos óxidos de ferro, alumínio e manganésio que adsorvem os contaminantes (Adriano, 2001). Com o aumento do pH, aumenta a capacidade de retenção dos elementos à superfície, com excepção para o As, Mo, V e Cr, os quais possuem maior mobilidade em solos alcalinos e que em algumas amostras de solo da área em estudo registam teores elevados.

6. Avaliação de Impactes

A partir dos resultados químicos das amostras de solo da área onde esteve edificada a fábrica Fundições Gomes Porto podemos aferir se o terreno se encontra potencialmente contaminado (Tabela XIII, Figs. 30 e 31). Por não haver Legislação Portuguesa para regulamentar os limites máximos para os elementos traço presentes nos solos, recorreu-se aos valores do fundo geoquímico de Portugal (Ferreira, 2001), à legislação Canadiana (Ontario Guidelines, 2011) e para alguns elementos não presentes em Ferreira, 2001 utilizou-se os limites do Atlas geoquímico Europeu (Salminen, 2005). Assim, foram utilizados os valores medianos do Atlas Europeu (Salminen, 2005) e de Ferreira et al., 2001 e os limites máximos da norma Canadiana (Tabela XIII).

Tabela XIII – Teores estabelecidos na legislação recomendada e fundo geoquímico de Portugal e Europeu

Elemento - traço (mg/kg)	Mo	Sr	U	Rb	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Ba	Bi	Zr
Ferreira et al., (2001)		10		80	21	11	54,5	16	16	21	60,4	53		
Atlas geoquímico (Salminen, 2005)	0,62	89	2		22,6	7,03	52	13	18	60	27		0,5	231
Ontário Guidelines (2011)	2		2,5		120	18	290	92	82	70	86	220		

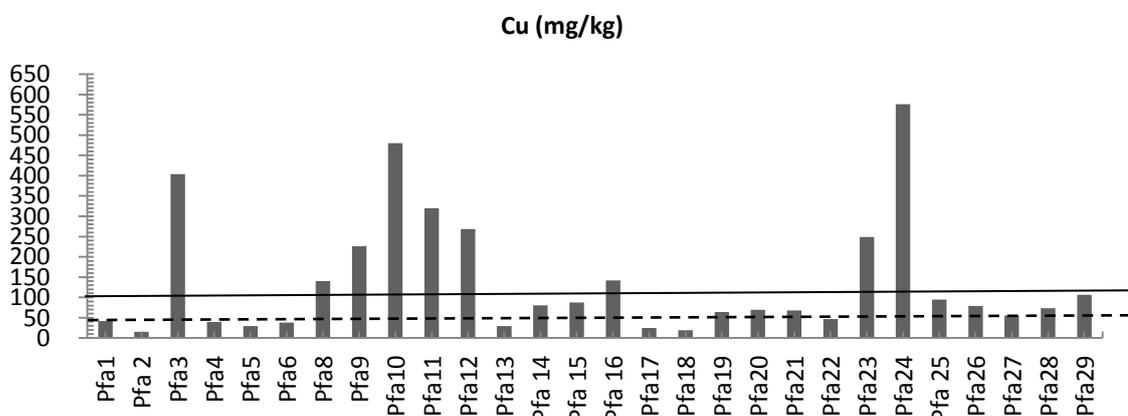
Na figura 30 são apresentadas as variações dos teores dos elementos que apresentam maior contaminação nas amostras da área da fábrica com os limites facultados na Tabela XIII, e na figura 31 está representada a distribuição espacial dos teores de elementos.

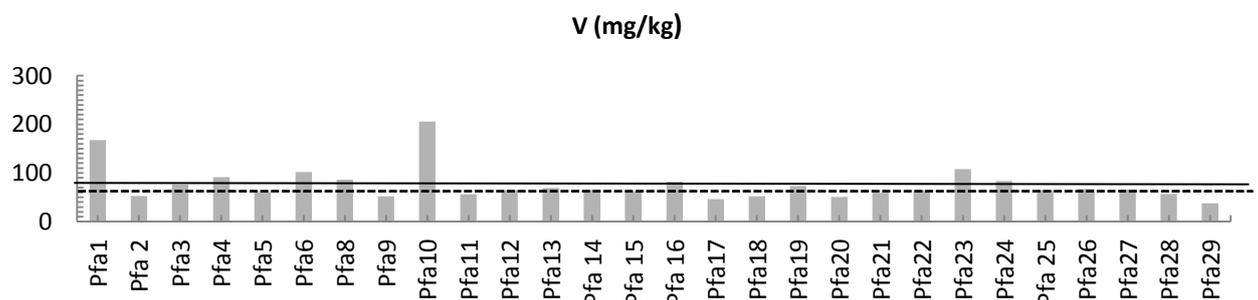
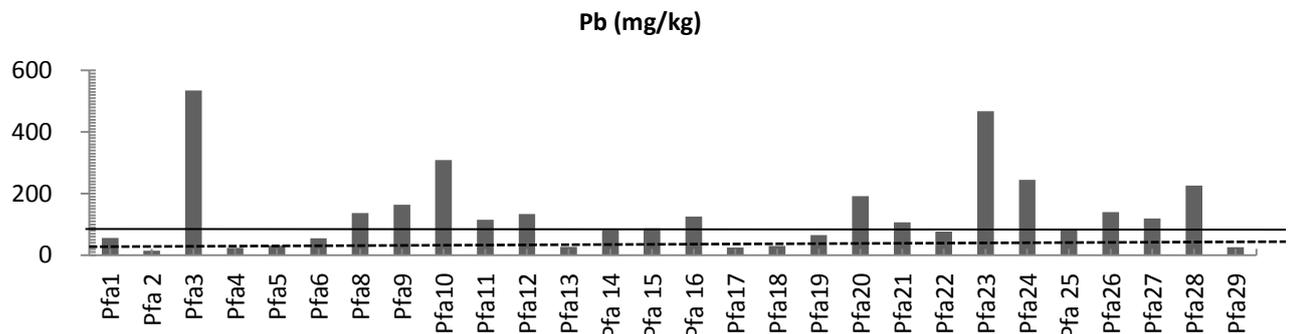
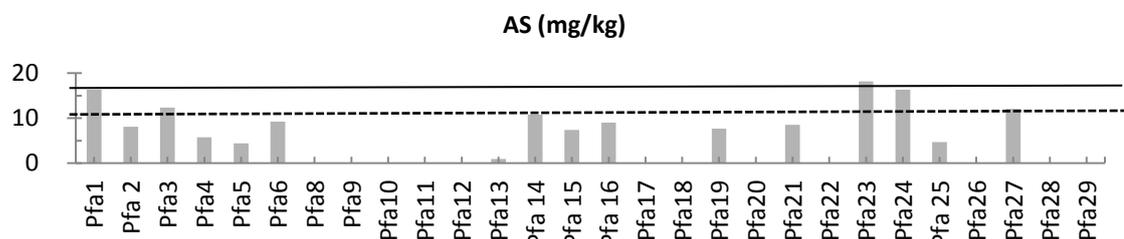
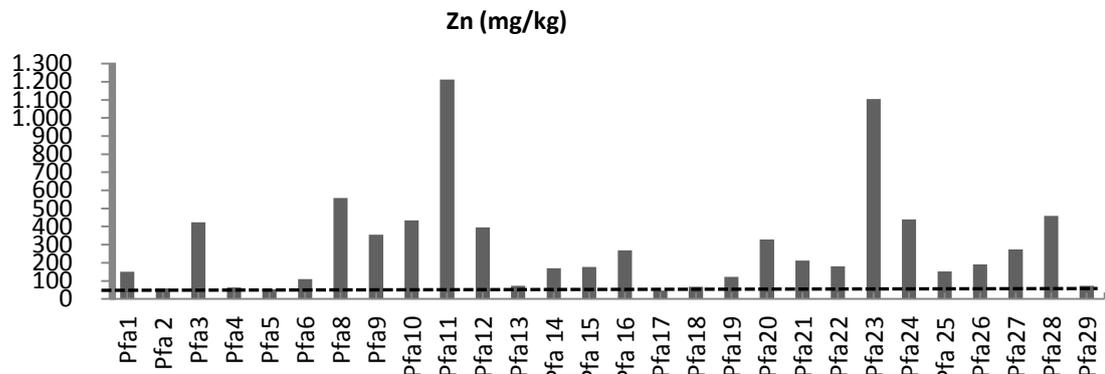
Os teores de Cu e Zn mais elevados, representados na figura 30, localizam-se no centro este da área antes edificada (Fig. 31 e Fig. 34). Este local destinava-se ao armazenamento de sucata de Cu, Zn e Ni (Fig.34) utilizada para a produção de peças em bronze e na área mais poluída no local de vazamento de peças de maior tonelagem e dimensão e ainda numa área externa do edifício onde se encontravam resíduos de sucata. O Ni era utilizado na liga de bronze para melhorar a resistência das peças, e

encontra-se com teores muito superiores aos valores limite para áreas industriais nas amostras Pfa 10 (1043 mg/kg) e P cont 1 (1133 mg/kg). O Zn e o Cu encontram-se com teores muito acima do valor limite permitido e do fundo geoquímico português (Fig. 30). O teor máximo de Zn de 1212 mg/kg correspondente à amostra Pfa11 e de Cu a amostra Pfa 24, com 576 mg/kg. O teor no resíduo de fundição é mais elevado na Pcont 1, com valores de 1990 mg/kg e 3829 mg/kg, respectivamente. A poluição do solo justifica-se pela ausência de impermeabilização do solo nesses locais.

Os teores mais elevados de As (PCont1 - 77 mg/kg e Pfa 23 - 18mg/kg), também correspondem à área de armazenamento de sucata de Fe (Fig. 30 e Fig.34) e ao local de vazamento de peças de grandes dimensões (Fig. 31 e Fig.34). São estes solos que estão poluídos por este elemento tóxico, face à legislação utilizada. Relativamente ao fundo geoquímico de Portugal, as amostras com maiores teores encontram-se nas imediações do ponto Pfa 23, embora se encontrem teores espalhados em toda o terreno, mesmo em solo regional (Fig. 31).

O solo também está poluído relativamente ao elemento Pb e contaminado quanto ao V (Fig. 30). Em toda a área da antiga fábrica existem registos de Pb acima dos valores admitidos para áreas industriais (Fig. 32d) e o V encontra-se com teores acima do considerado para os solos superficiais portugueses em algumas amostras da área fábrica (27 mg/Kg em Ferreira et al., 2001). Este elemento é considerado tóxico, dependendo da sua espécie e grau de oxidação e tem uma mobilidade no solo elevada em solos alcalinos, como é o caso destes solos.





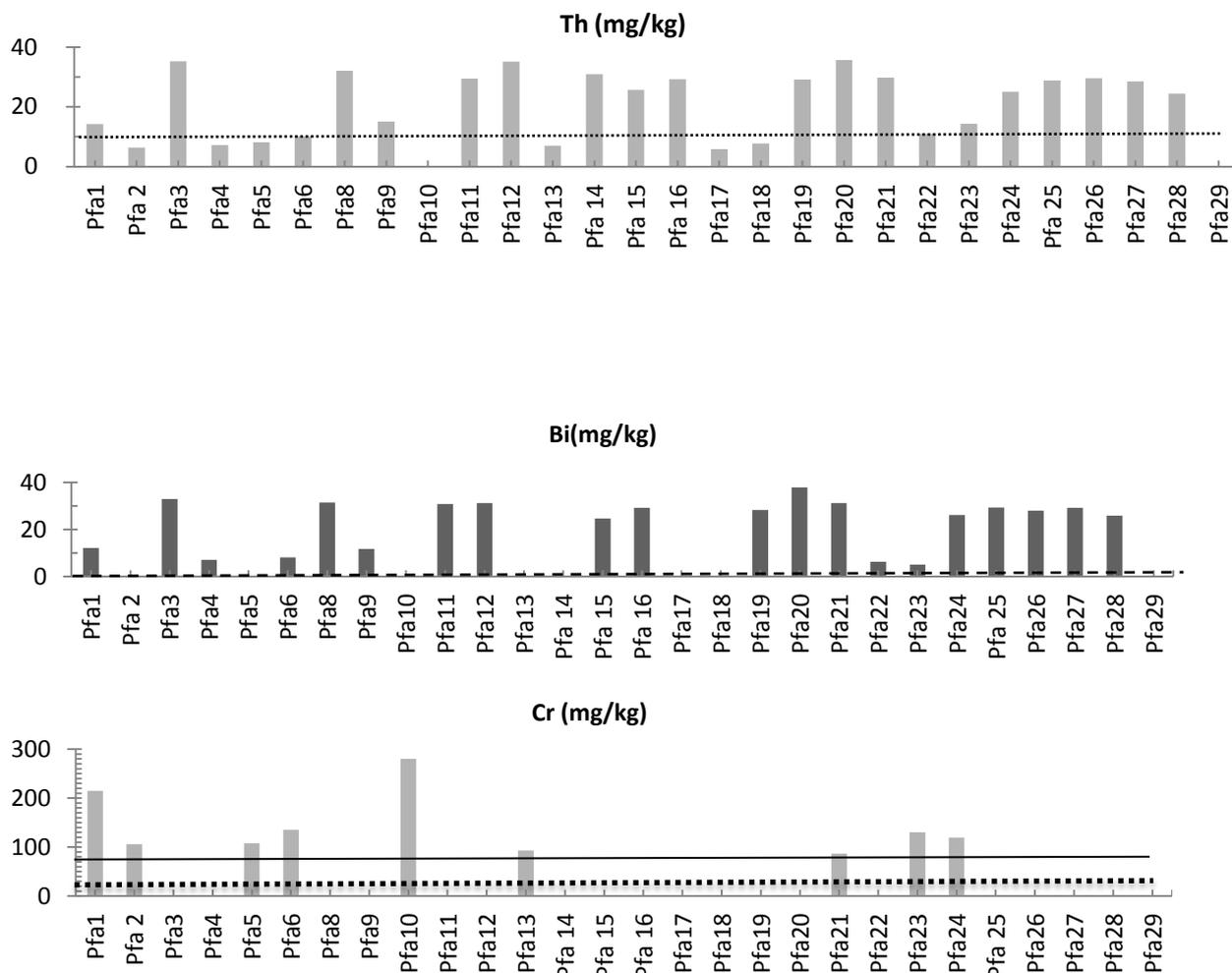


Fig. 30 – Histogramas com valores máximos admissíveis de Cu, Zn, As, Pb, V, Th, Bi e Cr segundo a Legislação Canadiana (traço contínuo), fundo geoquímico de Portugal (tracejado) e atlas geoquímico da Europa (ponteado).

O Th e o Bi estão presentes na maioria das amostras da área da fábrica (Fig. 30). O Th é considerado um elemento não essencial, tóxico e carcinogénico para o ser humano (Reimann e Caritat, 1998). O teor mais elevado de Th é de 36 mg/kg na amostra Pfa20, valor 8 vezes superior ao Atlas Geoquímico da Europa. Segundo (Reimann e Caritat, 1998), a concentração de Bi em solos calcários é de 0,1 mg/kg, o que é um valor bastante inferior ao registado (< Id - 38 mg/kg) (Fig. 30). Isto deve-se ao facto do Bi ser um contaminante dos metais utilizados em fundição, logo considera-se que na área em estudo existe contaminação destes dois metalóides.

O Cr encontra-se presente em 9 das 28 amostras da área da fábrica, com teor mais elevado que o valor máximo admissível, sendo a maior concentração na amostra Pfa10 (280 mg/kg) e as duas amostras de resíduos (Pcont 1 (839 mg/kg; Pcont 3 (80 mg/kg)). Estas amostras localizam-se na área de armazenamento de sucatas e na área de depósito de limalhas de rebarbamento (Fig.34). Como já foi referido, as escórias poderão ser prejudiciais se contiverem elevados teores de chumbo, cádmio e crómio (IFC, 2007). No presente estudo só o elemento Cd é que não apresenta valores acima do limite de detecção.

Da análise do mapa da figura 31 a), verifica-se que os teores de Fe_2O_3 atingem maiores valores na zona sul do terreno afecto à implantação da indústria. Este teor corresponde à amostra de resíduo de fundição Pcont 1 (Tabela XI), que se justifica por corresponder a um local ao ar livre onde se depositavam as sucatas de Fe (Fig. 34) e próximo ao local de rebarbamento das peças ficando ali depositadas as limalhas (resíduo final). Embora o terreno fosse limpo regularmente, pela acção da precipitação e do tipo de solo existente, terá ocorrido contaminação e infiltração destes óxidos ao longo dos anos. Os locais de menor concentração de Fe_2O_3 correspondiam ao local de vazamento de material fundido para produção de peças de menores dimensões e menor peso e por isso com menor contaminação de solo (Fig.34) relativamente à área total da praça de vazamento. Na zona central da área de estudo (pontos a rosa e azul) era o local onde se despejavam os massalotes (vazamento) e se desmoldavam as peças produzidas, sendo o local com os pontos a azul onde se vazava as peças de maiores dimensões (12 a 14 ton), (Fig.34). A amostra regional a nordeste do terreno, em área não edificada não tem relação com a actividade industrial mas poderá estar relacionada com a empresa de mármore localizada a este do terreno, ainda em laboração, que utiliza água para corte das peças, e que pelo desnível de quotas esta escorre para o terreno da antiga fundição, essencialmente em alturas de grande precipitação.

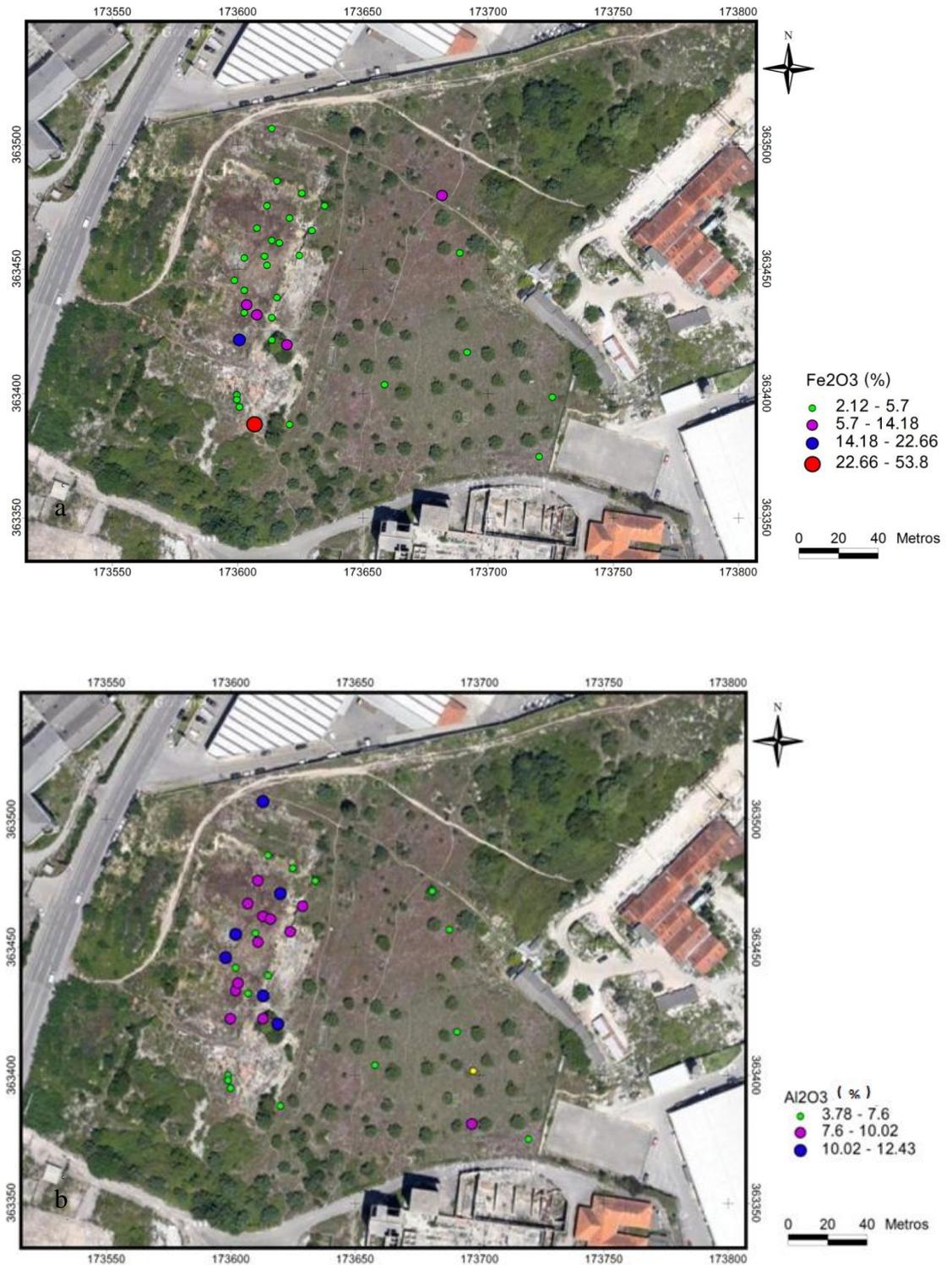


Fig. 31 – Apresentação espacial dos teores dos principais elementos químicos contaminantes. a) Fe₂O₃
b) Al₂O₃.

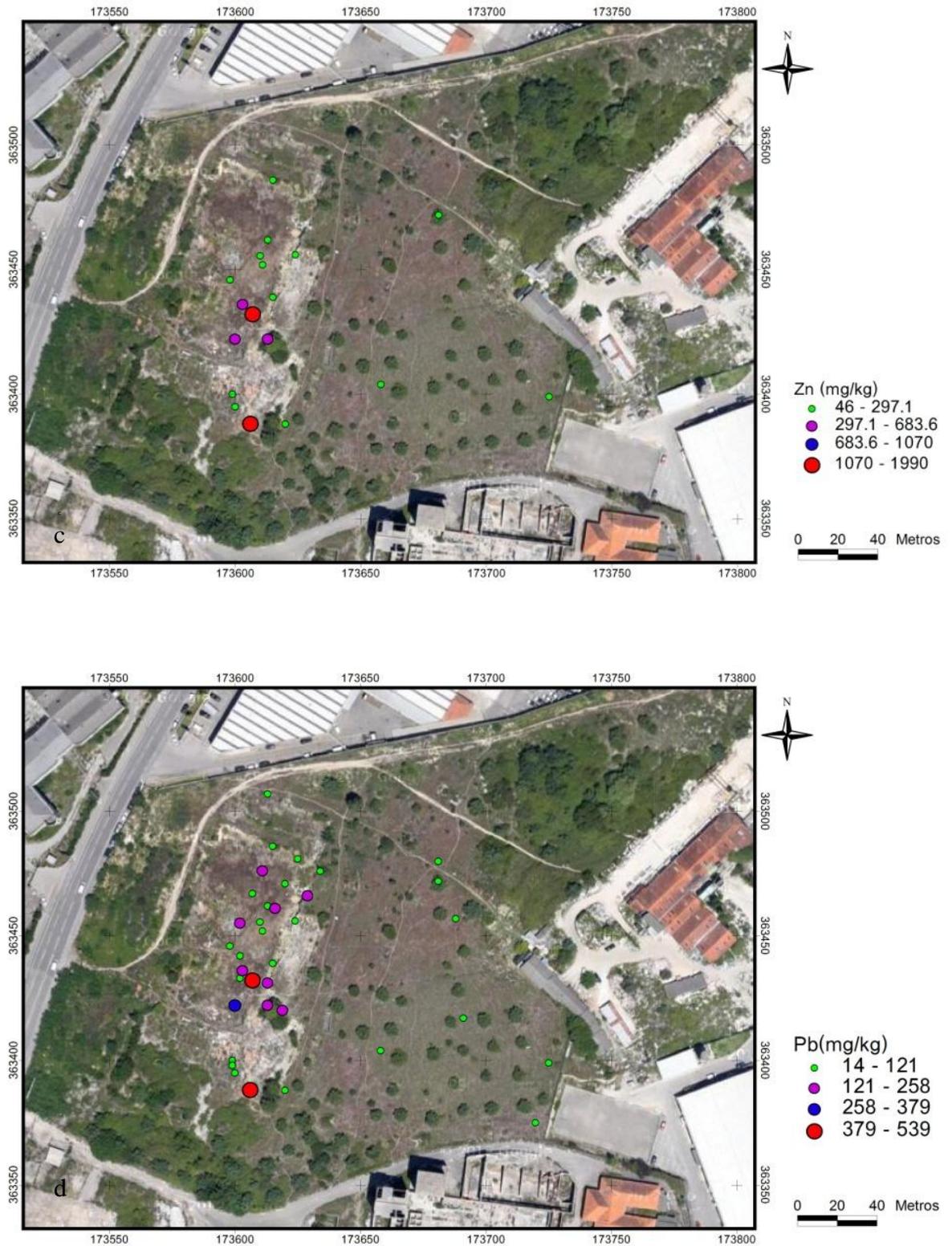


Fig. 32 (cont.)- Apresentação espacial dos teores dos principais elementos químicos contaminantes; c)Zn; d) Pb

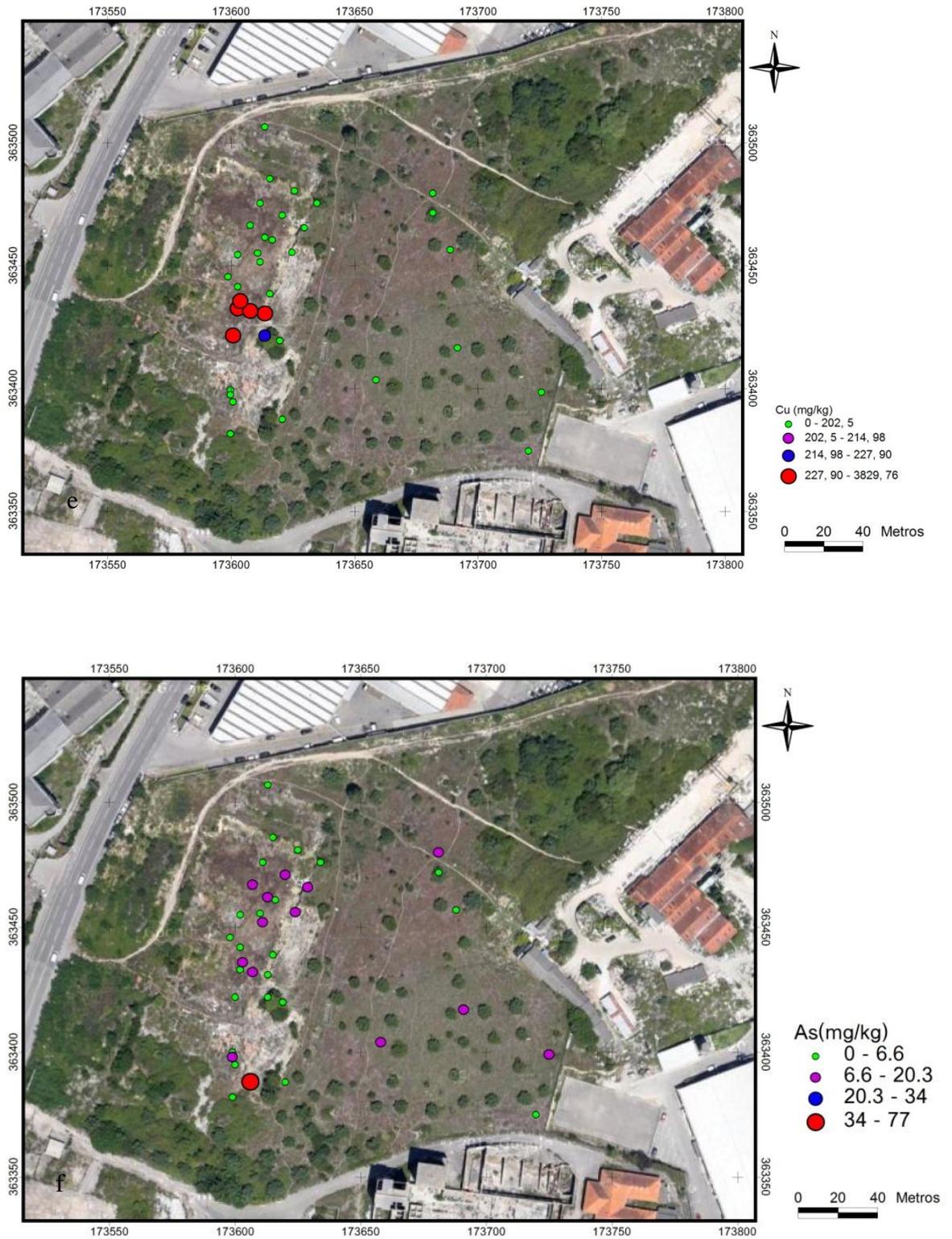


Fig. 33 (cont.)- Apresentação espacial dos teores dos principais elementos químicos contaminantes; e) Cu; f) As.

Os teores de Al_2O_3 , são mais elevados e concentrados na zona este da área em estudo, por ser o local da fábrica onde se situava o forno a nafta (Fig. 31), o qual era utilizado na fusão e produção de peças de Al. A norte da área da fábrica, junto ao caminho pedonal, existe também uma amostra com grande teor deste metal, visto corresponder ao local onde normalmente se armazenava a sucata de Al (área coberta, Fig. 34), sendo recolhida pelos trabalhadores de acordo com as necessidades de produção.

Não existem valores limite na legislação para o Zr, mas comparando os teores de todas as amostras de solo da área do terreno com aos valores do Atlas geoquímico Europeu (Salminen, 2005), podemos afirmar que está contaminado, sendo o teor mais elevado cerca de 10 vezes superior e encontra-se na amostra Pfa12, com 2656mg/kg (Fig 29). O Zr provém das resinas enriquecidas em Zr para formação dos machos das peças de fundição e ainda para pintura das moldações, para aumentar a capacidade de resistência da moldação ao primeiro impacto do momento do vazamento e para facilitar a desagregação das areias agarradas às peças. Porém, a sua mobilidade é baixa em meios alcalinos e ainda não se conhece qual o seu grau de toxicidade para o homem (Reimann e Caritat, 1998).

Os teores de Sr encontrados são muito superiores ao do fundo geoquímico de Portugal (10 mg/kg (Ferreira et al., 2001), tanto nas amostras da área da fábrica como nas amostras regionais, sendo o mais elevado de 280 mg/kg na amostra Pfa29, isto é a NW da área em estudo. Porém, existem teores elevados dispersos em toda a área do terreno.

O U é um elemento não essencial, tóxico no ponto de vista químico e radiogénico e encontra-se em 6 das 34 amostras de solo, com teores acima do valor legislado (2,5 mg/kg) e portanto estas amostras estão poluídas (Tabela XII).

De acordo com Deng (2006), a areia de fundição está menos contaminada pela maioria dos elementos metálicos, em relação às poeiras e escórias produzidas, embora os elementos metálicos encontrados sejam semelhantes para os vários tipos de resíduos, nomeadamente em Fe, Zn e Al. Relativamente aos teores dos elementos

metálicos, o estudo de amostras de resíduos em 123 fundições nos EUA (Deng et al., 2006; Deng, 2009) apresenta valores variáveis consoante o tipo de matéria prima utilizada, sendo contudo as fundições de Cobre as que apresentam maiores níveis de contaminação a nível local.

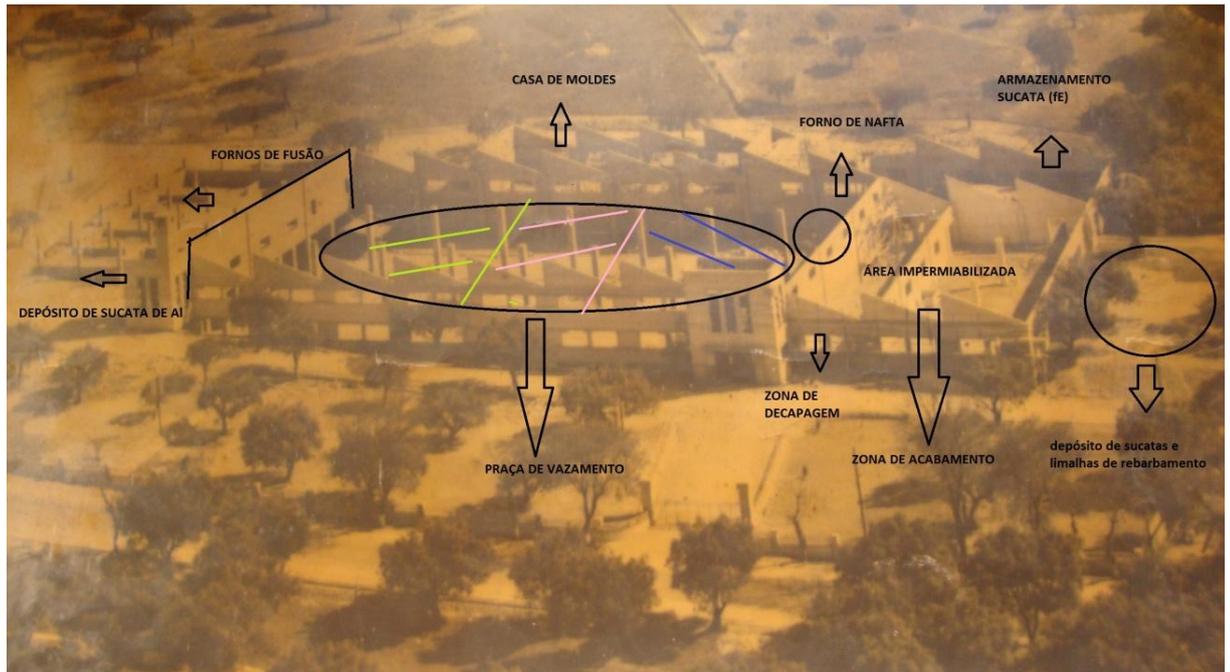


Fig. 34 – Fotografia aérea da fábrica Fundições Gomes Porto ainda em construção

Legenda: risca verde (vazamento peças pequenas dimensões); Risca rosa – vazamento peças dimensão intermédia; Risca azul – vazamento peças de grande dimensão e tonelagem
(Fonte: Pinheiro Torres, 2014)

7. Conclusões

Os solos em estudo são de origem calcária e são constituídos maioritariamente por calcite, seguida de quartzo, algum feldspato e dolomite e traços de moscovite. Os solos da área da fábrica são constituídos predominantemente por quartzo, possui também quantidades consideráveis de feldspato, calcite e dolomite e traços de moscovite. Os minerais de argila presentes no solo foram caulinite e ilite e em menores quantidades esmectite e vermiculite. Os valores de pH são alcalinos, não havendo distinção significativa entre o pH do solo regional que são tendencialmente menores (8,0 - 8,6) que o pH dos solos da área da fábrica (8,0 - 9,1). Não há diferença significativa entre a condutividade elétrica entre o solo regional e o solo da área da fábrica, sendo que este último apresenta um intervalo de variação superior. O solo regional apresenta teores de matéria orgânica e de humidade superiores ao solo da área da fábrica.

O solo da área da fábrica apresenta tendencialmente maiores teores de SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Zr, Sr, Rb, Pb, Zn, Cu, V, Nb e Bi do que o solo regional, resultantes da deposição de areia, sucatas e fragmentos metálicos. Os resíduos de fundição apresentam elevadas concentrações de Zr, Zn, Cr, Cu, Ni, Sn, As e Pb que justificam os maiores teores destes elementos no solo da área da fábrica em relação ao solo regional.

O solo da área da fábrica está poluído em Cu e Pb e em alguns locais em As, Cr e V. A poluição em As está localizada na área de deposição dos resíduos de fundição, que atingem máximos de 77 mg/kg. A poluição em Pb e em V está localizada na área de deposição de resíduos de fundição, mas também na área de vazamento de material fundido de maior tonelagem. Os maiores teores de Cu estão localizados na área de vazamento de material fundido para produção de peças de maior tonelagem. O solo está poluído em Cr nas áreas de armazenamento de sucatas e rebarbamento de peças.

O solo da área da fábrica está também contaminado em Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Th, V, Zn, Rb, Zr e Bi apresentando teores máximos de 11,77 %, 17,38 %, 49,27 %, 36 mg/kg, 206 mg/kg, 1213 mg/kg, 150 mg/kg, 2656 mg/kg e 38 mg/kg, respetivamente. Uma das

amostras de solo da área da fábrica está contaminada em Ni (1043 mg) e em Ba (141 mg), que não se dispersaram pelos solos, devido ao facto destes elementos serem muito imóveis no ambiente superficial.

O solo da área da fábrica é arenoso e possui baixo teor em matéria orgânica o que diminui a sua capacidade de adsorção de metais e metalóides, potenciando a dispersão dos poluentes nos solos e nas águas.

8. Bibliografia

- Administração da região hidrográfica do centro (2012). Caracterização geral e diagnóstico. Caracterização do uso do Solo e ordenamento. Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos rios Vouga, Mondego e Lis, integrados na Região Hidrográfica 4. Ministério da agricultura, do mar, do ambiente e do ordenamento do território.
- Adriano, D. C.(2001).*Trace elements in terrestrial environment. Biogeochemistry bioavailability and risk of metal*. Second edition. Springer-Verlag. New York
- Alloway B. J. (1995). The origins of heavy metal in soils. Blackie Academic & Professional, London.
- Andrews, J.E.; Brimblecombe P.; Jickells T.D.; Liss P.S.; Reid, B.J.(2004) – “An Introduction to Environmental Chemistry”. Blackwell Publishing, Oxford, 296
- Aniceto K.C.P., Horbe A.M.C. (2012). *Solos Urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil*. Acta Amazónica Vol.42. 135-148
- Ascenso, R. C. (2011). Fluorescência de raios-X no controlo da qualidade de amostras sólidas”. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- AST (2000) – Standard test methods for moisture, ash and organic matter of peat and other organic soils – Method D 2974-00 ASTM international: West Conshohocken.
- Atlas do ambiente (1984). Notícia explicativa Acidez e alcalinidade dos solos. Comissão Nacional do Ambiente. Lisboa
- Berkowitz B., Dror, I., Yaron B. (2008). Contaminant Geochemistry. Interactions and transport in the subsurface environment. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Botelho da Costa, J. (1991). Caracterização e constituição do solo. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa 494pp.

- Brito e Cunha A. (2005) –Estudo da contaminação por compostos fenólicos de uma área impactada por resíduos de areia de fundição. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Rio Grande do Sul.
- Cachada, A. (2007). Geoquímica e Qualidade Ambiental de Solos Urbanos. Dissertação de mestrado. Universidade de Aveiro.
- Carta Militar de Portugal, nº230, Instituto Geográfico do Exército.
- CCDRC (2009) - Caracterização do distrito de Coimbra, pp 1-14
- Cruz, N. (2011)- Contaminação de solos agrícolas numa área urbana em Portugal. Dissertação de mestrado. Universidade de Aveiro.
- Cunha L., Soares F.A., Tavares a. e Marques J.F. (1997)- O julgamento geomorfológico da região de Coimbra. O testemunho dos depósitos quaternários. Cadernos da Geografia pp15-26
- Deng, A. (2009) .Contaminants in waste foundry sand and its leachate, Int. J. Environment and Pollution, 38(4), 425–443.
- Deng, A. and Tikalsky, P. (2006). Metallic Characterization of Foundry By-Products per Waste Streams and Leaching Protocols. J. Environ. Eng., 132(6), 586–595.
- Diário da República (2008) .Decreto – lei n.º 173/2008 de 26 de Agosto
- Diário da República (2011). Decreto – lei n.º 73/2011 de 17 de Junho
- Dias, J. Alveirinho (2004). A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos Uma Introdução à Oceanografia Geológica(versão preliminar), www.academia.edu/3170602/A_ANALISE_SEDIMENTAR_E_O_CONHECIMENTO_DOS_SISTEMAS_MARINHOS
- Directiva 2003/35/CE, 26 de maio
- Directiva 96/61/CE, 24 de setembro
- Duarte L.V. e Soares A.F. (2002). Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico Inferior. Bacia Lusitânica (Portugal). Instituto Geológico e Mineiro, 89, 135-154

- Dungan, R. S. ; Dees N. H. (2009). *The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands*. Journal of Environmental Management, 90, 539-548
- Environmental, Health, and Safety Guidelines for Foundries. (2007). IFC – International Finance Corporation. acessado a 17 Julho 2014 www.ifc.org/wps/wcm/connect/4ccab880488554c3b3f4f36a6515bb18/Final++Foundries.pdf?MOD=AJPERES&id=1323162141647 .
- Estatísticas da Fundição Nacional (2013). Associação Portuguesa de Fundição, acessado em 20 Maio 2014. www.apf.com.pt.
- Ferreira A., Inácio M. M., Morgado P., Batistas M. J., Ferreira L., Pereira V., Pinto M. S., (2001). Low Density geochemical mapping in Portugal. Applied Geochemistry 16 1323 -1331pp.
- Ferreira J. M. G. C. (1999). Tecnologia da fundição. *Fundação Calouste Gulbenkian*. Lisboa, 1-140pp.
- Ferreira, B. D. C. (2012). Arquitectura Industrial de Coimbra no sec. XX: a zona industrial da Pedrulha.
- Ganho, N. (1992). Tendências climáticas seculares em Coimbra. *Actas do II colóquio de Geografia em Coimbra*. Nº Especial de Cadernos de Geografia, 99-106 pp
- Gill (1997). *Modern analytical geochemistry: an introduction to quantitative chemical analysis techniques for earth, environmental and materials scientists*. Routledge: London.
- Gill, R. e Ramsey, M.H. (1997). *What a geochemical analysis means*. Em Robin Gill (editor). *Modern analytical geochemistry*, Blackwell, Oxford.
- Gomes, C. (1988)- Argilas o que são e para que servem. *Fundação Calouste Goulbenkian*.
- Lei n.º 11/87 de 7 de Abril. Lei de Bases do Ambiente.
- Instituto português do mar e da atmosfera, acessado a 23 Março 2014. <https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/1981-2010/006/>

- Kabata-Pendias, A. (2011). Trace elements in Soils and Plants. CRC Press., Boca Raton, Florida, 520p.
- Krishna A. K. , Govil P. K.(2007). *Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India*. Environ Monit Assess. Springer 124:263–275.
- Lapa M. R. e Reis R. P.(1977).Contribuição para o estudo dos minerais argilosos em formações sedimentares da Orla Meso-Cenozoica. Memórias e Notícias. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra V83, 3-85
- Lourenço, A. M. R. (2012). Caracterização de solos entre Coimbra e Montemor-o-Velho, Portugal central um estudo de magnetismo ambiental. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.216.
- Lyons W. B., Harmon R.S. (2012). Urban Geochemistry. Elements Vol.8 (6)
- McCall, G. J. H., De Mulder, E.F.J, Marker, B.R. (1996). Urban Geosciense. A.A. Balkema, Rotterdam, 265.
- Mebis R., Pinheiro I. G., Pinheiro A., (2007).*Evolução de metais em dois solos com disposição de resíduos sólidos gerados em indústria de fundição*. Revista de estudos ambientais 9(2), 51-61
- Mirsal, I.A., (2008). *Soil Pollution. Origin, Monitoring & Reemediation, 2nd edition*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg.281
- Moreira, M.T.P.O.M., (2004). Contaminação ambiental associada a areias de fundição. Tese de Doutoramento. Universidade do Porto
- Morel, J. L., (1997). *Bioavailability of Trace Elements to Terrestrial Plants*. Em: *Tarradellas, J., Bitton, G., Rossel, D. (Eds.): Soil Ecotoxicology*. Lewis Publishers, 141-167.
- Nathanail, J.; Mcbarron, M.; Morley J. G. (2004).Risk-based Management of Land Contamination at Foundry Sites. Castings Technology International.cap.5, 26-51
- Nogueira, L. M. C. (2012). Impacte Ambiental de antigas explorações de urânio na região da Guarda (A-Do-Cavalo). Dissertação de mestrado.Departamento

de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Notícia explicativa Atlas do Ambiente – carta de acidez e alcalinidade dos solos (1/1000000)

Ontario Ministry of the Environment (2011). Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the *Environmental Protection Act* Standards Development Branch, Ontario Ministry of the Environment. April 15th 2011

Pereira A. et al, (1998). Distribuição de radão em solos da região de Coimbra (Portugal Central). *Comun.Inst. Geol. e Mineiro*, vol. 84(2)

Pinheiro Torres, A. (2014) . Comunicação pessoal

Plano de urbanização da entrada poente e nova Estação central de Coimbra (interface intermodal)/Avaliação Ambiental Estratégica/Proposta de definição de âmbito

Plano Municipal de Defesa da Floresta Contra Incêndios de Coimbra. Caderno 2. Câmara Municipal de Coimbra, acedido a 15 Maio 2014. www.cm-coimbra.pt/dmdocuments/PMDFCI_Coimbra_Caderno_2.pdf ()

PNAAS (2012) - Relatório de atividades da EP- Solos e sedimentos 2009/2011

Rebelo, F.M. (1985) .Nota sobre o conhecimento geomorfológico da área de Coimbra (Portugal). *Memórias e Notícias, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra*, 100, 193-202.

Reimann, C., Caritat, P. (1998). *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist an environmental*.3-540-63670-6 Springer – Verlag Berlin Heidelberg, New York.pp.397

Remon,E.,Bouchardon,J.L., Cornier, B.,Guy,B., Leclerc,J.C., Faure O. (2005).*Soil Characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration*. *Environmental Pollution*137, 316-323.

- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.A., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpetateur, I., Sandstrom, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T. (2005). FOREGS Geochemical Atlas of Europe. Methodology and Maps. Part 1 (526 pp) and Part 2 (690 pp).
- Siegel, F. R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Heavy Metals*. Springer-Verlag, Heidelberg, 218
- Silva, N., (1998). O clima urbano de Coimbra: estudo de climatologia local aplicada ao ordenamento urbano. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 551 p.
- Smith G. H.; Williams F L; Lloyd. O. L. (1987). *Respiratory cancer and air pollution from iron foundries in a Scottish town: an epidemiological and environmental study*. *Br J Ind Med* 1987;44:795-802 doi:10.1136/oem.44.12.795. Occupational and Environmental Medicine. 44, 12
- Soares, A.F., Marques, J.F. & Rocha, R.B. (1985). Contribuição para o conhecimento geológico de Coimbra. *Memórias e Notícias, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra*, 100, 54-60.

