

**Avaliação da deposição atmosférica de metais pesados na
região de Lisboa usando biossensores**

Ricardo Gomes Junqueira Morais

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Júri

Presidente: Professora Doutora Maria Joana Castelo Branco A. T. Neiva Correia

Orientador: Professor Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa

Co-Orientador: Professor Doutor Alexandre Bacelar Gonçalves

Vogal: Doutor Rui Paulo Nóbrega Figueira

Dezembro 2013

**Avaliação da deposição atmosférica de metais pesados na
região de Lisboa usando biossensores**

Ricardo Gomes Junqueira Morais

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Júri

Presidente: Professora Doutora Maria Joana Castelo Branco A. T. Neiva Correia

Orientador: Professor Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa

Co-Orientador: Professor Doutor Alexandre Bacelar Gonçalves

Vogal: Doutor Rui Paulo Nóbrega Figueira

Dezembro 2013

Agradecimentos

Quero agradecer ao Professor Jorge de Sousa, que através da sua constante disponibilidade, da sua simpatia e boa disposição, me ajudou a levar este trabalho a bom porto. Tê-lo como orientador (e amigo) fez toda a diferença.

Ao Professor Alexandre Gonçalves, pelo apoio que me deu na parte dos SIG, e mais algumas dicas valiosas noutras áreas; ao Rúben Nunes e ao Pedro Correia pelo apoio prestado na utilização do software de simulação estocástica.

Ao pessoal do Jardim Botânico, em especial à Dra. Cecília Sérgio e à Vera Novais, pela disponibilidade e pelo apoio que prestaram.

Ao restante pessoal do Cerena que de alguma forma contribuiu para que eu me sentisse integrado no espaço, e aos companheiros de futeboladas no IST, pelos bons convívios.

À minha família, que me deu todas as condições para eu poder crescer e tornar-me a pessoa que sou hoje, em particular aos meus avós, que foram pessoas exemplares e muito queridas.

Aos meus amigos, sem eles eu teria desistido a meio, e, pior, não teria encontrado novo caminho.

À Mariana, por acreditar em mim e me apoiar, num caminho que não é fácil, mas que é aquele que escolhi.

À FCT-Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pelo financiamento de uma bolsa de investigação no âmbito do projecto Cryptosensores (referência PTDC/AAC-AMB/105037/2008).

À Câmara Municipal de Lisboa, por ter facultado dados de tráfego para a cidade de Lisboa.

Resumo

Este trabalho teve como principal objectivo avaliar a deposição atmosférica de um conjunto de 10 metais pesados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) na zona de Lisboa e margem Sul do Tejo, com base na quantificação da deposição em 28 amostras de um biomonitor, o líquen *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. Numa primeira fase fez-se a avaliação das concentrações médias obtidas em relação às de outros estudos de biomonitorização, concluindo-se que, de um modo geral, os níveis médios de deposição atmosférica em Lisboa e margem Sul do Tejo são baixos e/ou normais, talvez com excepção dos níveis de As. A zona de Paio Pires (Seixal), a zona industrial do Barreiro, e, em menor dimensão, a Avenida da Liberdade, são as que contêm níveis mais elevados de deposição de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, enquanto o Parque Urbano de Vale Fundão (Chelas), a Sobreda (Almada) e a Avenida da Liberdade são as zonas com maior deposição de As e Cr.

Foram depois concebidos mapas de concentrações nos 10 metais para a área em estudo, através do algoritmo de Co-simulação Sequencial Directa, tendo-se optado por dois caminhos metodológicos distintos. O primeiro consistiu em co-simular a partir de outros metais, enquanto o segundo, utilizado de forma pioneira neste trabalho, consistiu em co-simular a partir das Componentes Principais. Para cada uma destas abordagens foram simulados 50 mapas por cada metal, e calcularam-se os variogramas e os histogramas de uma parte dessas simulações, para avaliar o grau de reprodutibilidade destes estatísticos proporcionado pelo algoritmo de simulação utilizado, para cada um dos métodos. Concluiu-se que os dois métodos produziram resultados igualmente bons, apresentando algumas limitações decorrentes da natureza e quantidade dos dados de partida. Calcularam-se ainda os mapas de valores médios das simulações, e os mapas de variabilidade, tendo-se concluído que o algoritmo simula com maior certeza (menor variabilidade) nas zonas com mais proximidade às amostras, dando grande importância ao valor das mesmas na simulação dos nós adjacentes da malha. A última conclusão retirada foi que o método de simulação a partir das Componentes Principais deve produzir mapas com uma distribuição de valores ligeiramente mais simétrica, e com uma menor variabilidade global, quando a componente principal sintetiza um conjunto grande de variáveis.

Palavras-chave: biomonitorização; deposição atmosférica; metais pesados; Co-simulação Sequencial Directa; Componentes Principais; Lisboa e margem sul do Tejo

Abstract

The main purpose of this work was to evaluate the atmospheric deposition of 10 heavy metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) in the region of Lisbon and the south margin of the Tagus river, based on the deposition measured on 28 biomonitoring samples. The biomonitor used was the lichen species *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. Firstly, the average concentrations of heavy metals on the lichen tissues were compared to those of other studies, leading to the conclusion that, in general, the average levels of atmospheric deposition in Lisbon and the south margin of the Tagus are low and/or normal, with the exception of As. The village of Paio Pires (in Seixal), the industrial area of Barreiro, and, to a lesser extent, Avenida da Liberdade, are the places with the highest deposition levels of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, while the urban park of Vale Fundão (Chelas), Sobreda (Almada) and Avenida da Liberdade have the highest levels of As and Cr.

Secondly, the maps of concentrations of those 10 heavy metals for the study area were generated, using the Direct Sequential Co-simulation algorithm, with two different approaches. The first one consists in simulating the maps of one element conditioned to the simulation of another element, while the second approach, which is used for the first time in this thesis, consists of simulating the maps of the elements conditioned to one of the Principal Components (a result of the Principal Components Analysis technique). For each of these approaches, 50 maps were simulated, for each heavy metal, and the histograms and variograms were calculated for a fraction of those maps, to evaluate the reproducibility of these statistics given by the two approaches. It was concluded that both methods produced equally satisfying results, with some limitations given by the nature and quantity of the original data. The maps of average values for each 50 simulations were also calculated, along with the maps of standard deviations, for the study area, and it was concluded that the simulation is more confident (has less variability) in the areas that are near the samples, and gives great importance to the value of those samples when simulating the nodes around them. Finally it was concluded that the simulation based on the Principal Components produces concentration maps that have more slightly symmetrical distributions and less global variability than the maps produced by the other approach, when the Principal Components synthesize a great number of variables.

Key-words: biomonitoring; atmospheric deposition; heavy metals; Direct Sequential Co-simulation; Principal Components; Lisbon and the south margin of the Tagus river

Índice Geral

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice Geral	ix
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xiii
Lista de abreviaturas	xv
1. Introdução	17
1.1. Enquadramento	17
1.2. Objectivos	21
1.3. Estrutura da dissertação	22
2. Metodologia	23
2.1. Descrição univariada e multivariada dos dados	23
2.2. Análise da estrutura espacial das variáveis	25
2.3. Pesquisa de variáveis auxiliares	26
2.4. Simulação dos mapas de concentrações	29
3. Resultados e Discussão	33
3.1. Análise univariada e multivariada	33
3.2. Variografia	50
3.3. Variáveis auxiliares	53
3.4. Avaliação dos mapas simulados	59
4. Conclusões	91
Referências Bibliográficas	95
Anexos	99
Anexo I	101
Anexo II	105
Anexo III	109
Anexo IV	113

Índice de Figuras

Figura 1 – Locais de colheita das amostras e identificação das mesmas.....	23
Figura 2 – Pormenor da Carta CORINE Land Cover 2006 (Agência Europeia do Ambiente, 2012), representando as cinco categorias principais de usos do solo; são também representados os locais de colheita de amostras.	27
Figura 3 – Rede das principais estradas na zona de Lisboa e margem sul do rio Tejo.....	29
Figura 4 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em As (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	33
Figura 5 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Cd (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	34
Figura 6 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Co (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	35
Figura 7 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Cr (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	36
Figura 8 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Cu (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	37
Figura 9 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Fe (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	38
Figura 10 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Mn (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	39
Figura 11 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Ni (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	40
Figura 12 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Pb (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	41
Figura 13 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Zn (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).	42
Figura 14 – Elementos projetados segundo as suas coordenadas nos dois primeiros eixos factoriais.	47
Figura 15 – Projeção das amostras segundos os dois primeiros eixos factoriais.....	49
Figura 16 – Variogramas experimentais dos elementos As, Cd e Co, para as direções 45° (esq.) e -45° (dir.). As ordenadas são medidas em mg^2/kg^2 , e as abcissas em metros.	50
Figura 17 – Variogramas experimentais dos elementos Cr, Cu, Fe e Mn, para as direções 45° (esq.) e -45° (dir.). As ordenadas são medidas em mg^2/kg^2 , e as abcissas em metros.	51
Figura 18 – Variogramas experimentais dos elementos Ni, Pb e Zn, para as direções 45° (esq.) e -45° (dir.). As ordenadas são medidas em mg^2/kg^2 , e as abcissas em metros.	52
Figura 19 – Projecção das variáveis auxiliares segundo os eixos factoriais F1 e F2. Os códigos utilizados para as variáveis são os mesmos das tabelas anteriores.....	57
Figura 20 – Projecção das concentrações em metais (em suplementar) nos eixos factoriais F1 e F2.....	57
Figura 21 – Variogramas experimentais das duas componentes principais, e modelos ajustados.	59
Figura 22 – Área para a qual foram simulados os mapas de concentrações.....	60
Figura 23 – Modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da primeira componente principal, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.).....	61
Figura 24 – Histograma das amostras (esq.) e histograma de uma das simulações da primeira componente principal (dir.).	61
Figura 25 – Modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da segunda componente principal, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.).....	62
Figura 26 – Histograma das amostras (esq.) e histograma de uma das simulações da segunda componente principal (dir.).	62

Figura 27 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável As, por SSD simples, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de As(CP2), para as mesmas direções.	64
Figura 28 – Histograma de As nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de As, por SDD simples (à esquerda) e de uma simulação de As(CP2) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 20.	64
Figura 29 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Cr(As), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Cr(CP2), para as mesmas direções.	65
Figura 30 – Histograma de Cr nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Cr(As) (à esquerda) e uma simulação de Cr(CP2) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 21.	65
Figura 31 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Fe, por SSD simples, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Fe(CP1), para as mesmas direções.	67
Figura 32 – Histograma de Fe nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Fe, por SDD simples (à esquerda) e de uma simulação de Fe(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 22.	67
Figura 33 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Ni(Fe), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Ni(CP1), para as mesmas direções.	68
Figura 34 – Histograma de Ni nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Ni(Fe) (à esquerda) e uma simulação de Ni(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 23.	68
Figura 35 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Mn(Ni), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Mn(CP1), para as mesmas direções.	69
Figura 36 – Histograma de Mn nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Mn(Ni) (à esquerda) e uma simulação de Mn(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 24.	69
Figura 37 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Pb(Mn), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Pb(CP1), para as mesmas direções.	70
Figura 38 – Histograma de Pb nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Pb(Mn) (à esquerda) e uma simulação de Pb(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 25.	70
Figura 39 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Cd(Pb), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Cd(CP1), para as mesmas direções.	71
Figura 40 – Histograma de Cd nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Cd(Pb) (à esquerda) e uma simulação de Cd(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 26.	71
Figura 41 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Zn(Cd), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Zn(CP1), para as mesmas direções.	72
Figura 42 – Histograma de Zn nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Zn(Cd) (à esquerda) e uma simulação de Zn(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 27.	72
Figura 43 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Co(Zn), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Co(CP1), para as mesmas direções.	75

Figura 44 – Histograma de Co nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Co(Zn) (à esquerda) e uma simulação de Co(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 28.....	75
Figura 45 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Cu(Co), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Cu(CP1), para as mesmas direções.....	76
Figura 46 – Histograma de Cu nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Cu(Co) (à esquerda) e uma simulação de Cu(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 29.....	76
Figura 47 – Em cima: mapas de 3 simulações de As; Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de As, em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de As, em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.....	77
Figura 48 - Em cima: mapas de 3 simulações de As(CP2); Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de As(CP2), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de As(CP2), em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.....	78
Figura 49 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cr(As), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cr(As), em mg/kg (dir.).....	79
Figura 50 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cr(CP2), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cr(CP2), em mg/kg (dir.).....	79
Figura 51 – Em cima: mapas de 3 simulações de Fe; Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de Fe, em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Fe, em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.....	80
Figura 52 – Em cima: mapas de 3 simulações de Fe(CP1); Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de Fe(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Fe(CP1), em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.....	81
Figura 53 – Mapa dos valores médios de concentrações de Ni(Fe), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Ni(Fe), em mg/kg (dir.).....	82
Figura 54 – Mapa dos valores médios de concentrações de Ni(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Ni(CP1), em mg/kg (dir.).....	82
Figura 55 – Mapa dos valores médios de concentrações de Mn(Ni), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Mn(Ni), em mg/kg (dir.).....	83
Figura 56 – Mapa dos valores médios de concentrações de Mn(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Mn(CP1), em mg/kg (dir.).....	83
Figura 57 – Mapa dos valores médios de concentrações de Pb(Mn), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Pb(Mn), em mg/kg (dir.).....	84
Figura 58 – Mapa dos valores médios de concentrações de Pb(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Pb(CP1), em mg/kg (dir.).....	84
Figura 59 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cd(Pb), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cd(Pb), em mg/kg (dir.).....	85
Figura 60 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cd(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cd(CP1), em mg/kg (dir.).....	85
Figura 61 - Mapa dos valores médios de concentrações de Zn(Cd), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Zn(Cd), em mg/kg (dir.).....	86
Figura 62 – Mapa dos valores médios de concentrações de Zn(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Zn(CP1), em mg/kg (dir.).....	86
Figura 63 – Mapa dos valores médios de concentrações de Co(Zn), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Co(Zn), em mg/kg (dir.).....	87
Figura 64 - Mapa dos valores médios de concentrações de Co(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Co(CP1), em mg/kg (dir.).....	87
Figura 65 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cu(Co), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cu(Zn), em mg/kg (dir.).....	88

Figura 66 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cu(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cu(CP1), em mg/kg (dir.)..... 88

Figura IV - 1 – Mapas de 3 simulações de Cr(As), em mg/kg.....	115
Figura IV - 2 – Mapas de 3 simulações de Cr(CP2), em mg/kg.....	115
Figura IV - 3 – Mapas de 3 simulações de Ni(Fe), em mg/kg.....	115
Figura IV - 4 – Mapas de 3 simulações de Ni(CP1), em mg/kg.....	116
Figura IV - 5 – Mapas de 3 simulações de Mn(Ni), em mg/kg.....	116
Figura IV - 6 – Mapas de 3 simulações de Mn(CP1), em mg/kg.....	116
Figura IV - 7 – Mapas de 3 simulações de Pb(Mn), em mg/kg.....	117
Figura IV - 8 – Mapas de 3 simulações de Pb(CP1), em mg/kg.....	117
Figura IV - 9 – Mapas de 3 simulações de Cd(Pb), em mg/kg.....	117
Figura IV - 10 – Mapas de 3 simulações de Cd(CP1), em mg/kg.....	118
Figura IV - 11 – Mapas de 3 simulações de Zn(Cd), em mg/kg.....	118
Figura IV - 12 – Mapas de 3 simulações de Zn(CP1), em mg/kg.....	118
Figura IV - 13 – Mapas de 3 simulações de Co(Zn), em mg/kg.....	119
Figura IV - 14 – Mapas de 3 simulações de Co(CP1), em mg/kg.....	119
Figura IV - 15 – Mapas de 3 simulações de Cu(Co), em mg/kg.....	119
Figura IV - 16 – Mapas de 3 simulações de Cu(CP1), em mg/kg.....	120

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Algumas estatísticas descritivas das concentrações nos 10 metais; média, mediana, desvio padrão, amplitude e intervalo interquartil são medidos em mg/kg; as restantes estatísticas são adimensionais.....	43
Tabela 2 – Valores médios e medianos e desvios padrão das concentrações registadas no projecto Cryptosensores, em mg/kg; valores médios e desvios padrão dos valores obtidos por Brunialti & Frati (2007), para os anos 1996 e 2003, em mg/kg.....	44
Tabela 3 – Valores médios e medianos e desvios padrão das concentrações registadas no projecto Cryptosensores, em mg/kg; valores médios e desvios padrão dos valores obtidos por Cuny et al. (2004), para 2003, em mg/kg; valores de “talos não poluídos”, em mg/kg, indicados no mesmo estudo.....	45
Tabela 4 – Valores próprios e percentagem de Inércia da nuvem explicada por cada eixo; à direita, percentagem de Inércia acumulada.....	46
Tabela 5 – Coeficientes de correlação dos metais pesados com as Componentes Principais (CP)....	46
Tabela 6 – Matriz de correlação entre os metais; diagonal inferior: coeficientes de Pearson; diagonal superior: coeficientes de Spearman.....	48
Tabela 7 – Abcissas dos variogramas experimentais e número de pares de pontos utilizados no cálculo de cada valor do variograma (à esquerda, direção 45°; à direita, direção -45°).....	52
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos esféricos ajustados aos variogramas experimentais; Dir 1 – direção de maior continuidade espacial; a1 – amplitude segundo a direção 1 (m); Dir 2 – direção de menor continuidade espacial; a2 – amplitude segundo a direção 2 (m); Var – variância ou patamar (mg^2/kg^2); C0 – efeito de pepita (mg^2/kg^2).....	53
Tabela 9 – Matriz de correlação entre as concentrações de metais e as proporções de usos do solo das categorias 111 a 142.....	53
Tabela 10 – Matriz de correlação entre as concentrações de metais e as proporções de usos do solo das categorias 211 a 411.....	54

Tabela 11 – Matriz de correlação entre as variáveis do tipo geológico e as concentrações em metais.	55
Tabela 12 – Matriz de correlação entre as variáveis Altitude (alt), Distância ao Mar (d_mar) e Distância aos Estuários (d_est), e as concentrações em metais.	55
Tabela 13 – Matriz de correlação entre as variáveis de População residente por freguesia (Pres), População presente por freguesia (Ppre), Densidade de edifícios por freguesia (dens), Consumo de electricidade total por município (kT) e Consumo de electricidade na indústria por município (kl) e as concentrações em metais.	56
Tabela 14 – Matriz de correlação entre as 4 variáveis de distância a estradas e as concentrações em metais. CL1: TMDA < 10.000; CL2: 10.000 < TMDA < 50.000; CL3: 50.000 < TMDA < 90.000; CL4: TMDA > 90.000 veículos por dia.	56
Tabela 15 – Matriz de correlação entre as Componentes Principais (obtidas pela ACP das variáveis auxiliares) e as concentrações em metais.	58
Tabela 16 – Parâmetros dos modelos esféricos ajustados aos variogramas experimentais das componentes principais.....	60
Tabela 17 - Limites das Classes dos histogramas da primeira componente principal.	61
Tabela 18 - Limites das Classes dos histogramas da segunda componente principal.	62
Tabela 19 – Níveis de significância, α , do teste do qui-quadrado, para os histogramas de CP1 e CP2; k é o número de graus de liberdade do teste.	63
Tabela 20 – Limites das Classes dos histogramas do As, em mg/kg.	64
Tabela 21 – Limites das Classes dos histogramas do Cr, em mg/kg.	65
Tabela 22 – Limites das Classes dos histogramas do Fe, em mg/kg.	67
Tabela 23 – Limites das Classes dos histogramas do Ni, em mg/kg.	68
Tabela 24 – Limites das Classes dos histogramas do Mn, em mg/kg.	69
Tabela 25 – Limites das Classes dos histogramas do Pb, em mg/kg.	70
Tabela 26 – Limites das Classes dos histogramas do Cd, em mg/kg.	71
Tabela 27 – Limites das Classes dos histogramas do Zn, em mg/kg.	72
Tabela 28 – Limites das Classes dos histogramas do Co, em mg/kg.	75
Tabela 29 – Limites das Classes dos histogramas do Cu, em mg/kg.	76
Tabela I - 1 – Descrição dos locais de colheita das amostras na Margem Sul do Tejo, com as respectivas coordenadas no sistema de coordenadas geográficas WGS 1984.....	103
Tabela I - 2 – Descrição dos locais de colheita das amostras em Lisboa, com as respectivas coordenadas no sistema de coordenadas geográficas WGS 1984.	103
Tabela II - 1 – Nomenclatura CORINE Land Cover 2006; Fonte: IGEO (2009), disponível em: http://mapas.igeo.pt/igp/CLC2006_nomenclature_pt.pdf	107
Tabela III - 2 – Níveis de significância, α , do teste do qui-quadrado, para os histogramas das variáveis As, Cr, Fe, Ni e Mn.	111
Tabela III - 3 – Níveis de significância, α , do teste do qui-quadrado, para os histogramas das variáveis Pb, Cd, Zn, Co e Cu.	111

Lista de abreviaturas

ACP – Análise em Componentes Principais

ppm – partes por milhão

SIG – Sistemas de Informação Geográfica

SSD – Simulação Sequencial Directa

Co-SSD – Co-simulação Sequencial Directa

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A actividade humana é responsável pela emissão de um conjunto de substâncias e elementos químicos potencialmente nocivos para os organismos vivos, e com grande influência na alteração dos ciclos biogeoquímicos (Bargagli & Mikhailova, 2002). O progressivo aumento da exposição a esses poluentes tem suscitado a necessidade de avaliar as respectivas concentrações na biosfera, sendo isto possível através da implementação de redes de monitorização. Estas devem fornecer dados representativos da área de interesse, que são depois submetidos a métodos de análise estatística.

As redes de monitorização contêm, muitas vezes, sistemas automáticos com instrumentos de medição sofisticados, que fornecem resultados muito fiáveis. Contudo, estes sistemas são muito custosos e exigem uma logística complexa, sendo impraticável a implementação de muitos pontos de amostragem, o que pode condicionar a dimensão da amostra recolhida, e, conseqüentemente, a representatividade em relação à zona em estudo. Uma forma alternativa ou complementar de efectuar a monitorização consiste em utilizar organismos vivos como biossensores da poluição, em processos denominados bioindicação e biomonitorização.

Os biossensores são organismos vivos presentes nos locais em estudo, e que reflectem de alguma forma as condições ambientais a que estão sujeitos. A bioindicação fornece informação qualitativa sobre a qualidade do ambiente (Markert, 2007), por observação do comportamento dos organismos, em termos de composição e/ou riqueza das espécies, desempenho fisiológico e/ou ecológico, morfologia, etc. (Szczepaniak & Biziuk, 2003). A biomonitorização, por sua vez, faz uma análise dos aspectos quantitativos da qualidade ambiental, tomando partido da capacidade que alguns organismos têm em bioacumular determinados elementos. Assim, num estudo de biomonitorização faz-se a recolha de amostras de tecidos desses organismos e analisa-se laboratorialmente as concentrações nos elementos químicos ou substâncias de interesse. Posteriormente procura-se reconstruir os padrões de deposição espacial e temporal desses poluentes, criando-se mapas de deposição.

No caso particular dos poluentes atmosféricos, desde os anos 70 que se tem vindo a consolidar a utilização de líquenes e de briófitos (sobretudo musgos) como principais agentes biomonitores, por reunirem um determinado conjunto de características importantes. Entre elas destacam-se a sua presença ubíqua, existindo até nos ecossistemas mais remotos (Szczepaniak & Biziuk, 2003), a relativa facilidade em efectuar a sua recolha e amostragem, o que permite reduzir a utilização de equipamento técnico caro no terreno, o facto de terem uma longevidade considerável, o que permite considerar períodos largos de acumulação, e a sua independência nutricional relativamente ao seu substrato (solo, rochas, troncos de árvores, etc.). Esta independência nutricional, que resulta da

inexistência de um sistema radicular (Bargagli et al., 2002), torna os líquenes e os musgos largamente dependentes da deposição atmosférica para satisfazerem as suas necessidades. Para além disso, estes organismos não perdem partes dos seus tecidos de forma tão regular como as plantas superiores, e acumulam os poluentes atmosféricos até concentrações que excedem em grande escala aquelas que se encontram na atmosfera.

Os líquenes são o resultado de uma relação simbiótica entre um fungo e parceiros fotossintéticos, normalmente algas verdes e/ou cianobactérias (Wolseley & Hawksworth, 2009). Ao contrário das plantas superiores, os líquenes não possuem estruturas exteriores de protecção nem estruturas especializadas na realização de trocas de água e nutrientes, pelo que ocorrem trocas directas entre a atmosfera e toda a superfície líquénica em contacto com aquela (Bargagli & Mikhailova, 2002; Rodrigues, 2012). Para além disso, os líquenes possuem uma elevada superfície específica, e muitas espécies possuem talos altamente ramificados e espaços intercelulares grandes, propiciando o aprisionamento das partículas que sofrem deposição. Assim, a composição química dos tecidos de um líquen reflecte em grande escala a disponibilidade de elementos na atmosfera.

Os líquenes têm sido utilizados em muitos estudos de biomonitorização para avaliar a deposição de um grande conjunto de elementos e substâncias, em particular metais e metalóides, e também para avaliar a sua adequabilidade enquanto biomonitores, e efectuar comparações entre diferentes espécies líquénicas. O termo “metais pesados” costuma ser utilizado, de forma pouco rigorosa, para designar um conjunto de elementos químicos que pode englobar metais de transição, alguns metalóides, lantanídeos e actinídeos. Existem diferentes propostas de definição para este grupo, baseadas por exemplo na densidade, número atómico, propriedades químicas, etc.

Alguns dos elementos habitualmente apelidados de metais pesados têm uma origem natural, podendo ser encontrados, por exemplo, em solos que reflectem a composição da rocha mãe que lhes deu origem. Assim, uma fração da concentração de elementos litofílicos (como o Fe, Cr ou Ni) em biomonitores pode ser o resultado de fenómenos de erosão e mobilização de partículas do solo pelo ar, em regiões com pouco coberto vegetal (Freitas et al., 1999). No entanto, as principais fontes de emissão destes metais são antropogénicas, associadas à utilização que o ser humano faz dos mesmos. Metais como o Fe e o Cu têm sido largamente utilizados ao longo da história, mas foi a partir de meados do séc. XIX que se registou um aumento muito acentuado nessa utilização, e nas concomitantes emissões para o ambiente (Järup, 2003). Estas podem ser subdivididas em: emissões atmosféricas, por exemplo resultantes de processos de extração e purificação de minérios como o Cu, processos de refinação e queima de combustíveis fósseis, que libertam As e Ni, entre outros elementos, processos de galvanização, que originam Cr e Cd, ou o desgaste de pneus de automóveis, que libertam partículas de Cd, Pb e Zn (facilmente mobilizadas pelo ar, podendo ser inaladas ou transportadas e depositadas sobre os solos e culturas agrícolas); emissões para as massas de água e emissões para o solo, por intermédio da actividade mineira, deposição atmosférica, derrames ou fugas industriais, resíduos urbanos, etc. (Reis et al., 2010).

Alguns metais são essenciais para os organismos vivos, nomeadamente o Fe, Co, Cu, Mn e Zn, podendo tornar-se tóxicos quando em elevadas concentrações. Outros elementos, como o Cd e o Pb são não essenciais, e extremamente tóxicos em pequenas concentrações (Wong et al., 2006), apresentando muitas vezes tendência para serem bioacumulados nos tecidos dos organismos. Segundo Järup (2003), o Pb, o Cd e o As são dos elementos que representam maior perigo para a saúde humana. A exposição ao Pb é particularmente perigosa para as crianças, podendo provocar efeitos neurotóxicos a longo prazo, mesmo em pequenas concentrações. O Cd pode estar relacionado com problemas nos rins e doenças ósseas, enquanto o As está associado ao cancro do pulmão, quando existe exposição por inalação (actividade mineira, fábricas de pesticidas), e a cancro de pele, quando a exposição ocorre através da água para consumo humano. De particular importância no que toca à saúde humana são as emissões de metais pesados para a atmosfera, devido às quantidades emitidas e aos potenciais de dispersão e de exposição humana aos poluentes.

Os seguintes casos de estudo são ilustrativos do trabalho que tem sido feito com líquenes na biomonitorização de metais pesados: uma campanha a nível nacional de recolha do líquen *Parmelia sulcata* Taylor em Portugal e análise de um conjunto de 9 metais (As, Cr, Hg, Ni, Pb, S, Sb, Se e V), Freitas et al. (1999); comparação de duas espécies, *Parmelia caperata* e *Xanthoria parietina*, em relação a 16 metais (Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Te, V e Zn), numa região do nordeste de Itália, e ainda a comparação de duas partes distintas desses organismos (central e periférica), Nimis et al. (2001); estudo das concentrações de um conjunto de 7 metais (Cu, Co, Pb, Fe, Ni, Mn, S e Zn) e de enxofre no líquen *Usnea amblyoclada*, na cidade de Cordoba, Argentina, e comparação da distribuição espacial desses elementos com a distribuição de um índice de poluição, Carreras & Pignata (2002). Para além dos metais, os líquenes podem servir como biomonitores da deposição de azoto e de enxofre (Gombert et al., 2003; Vingiani et al., 2004), elementos radioactivos (Loppi et al., 2003), sais de proveniência marinha (Figueira et al., 1999), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Augusto et al., 2010), organoclorados (Augusto et al., 2004), matéria particulada (Adamo et al. 2008) e pesticidas (Calvelo & Liberatore, 2004).

A biomonitorização pode ser feita através de diferentes métodos, que se subdividem em dois grandes grupos: activos e passivos (Szczepaniak & Biziuk, 2003). Nos métodos passivos faz-se a recolha e a análise da composição química de organismos indígenas, i.e., presentes nos locais que se pretende estudar. Nos métodos activos utiliza-se determinadas espécies pré-definidas, introduzidas artificialmente nos locais a estudar, o que permite efectuar as campanhas de monitorização em sítios com fraca ocorrência de organismos biomonitores adequados (Bargagli & Mikhailova, 2002). Duas outras vantagens dos métodos activos consistem no facto de permitirem conhecer as concentrações iniciais de poluentes nos tecidos dos biomonitores, quando estes são introduzidos no local em estudo, e permitirem controlar o tempo de exposição (Rodrigues, 2012). A principal vantagem dos métodos passivos é a maior simplicidade de procedimento e menores encargos económicos.

A geoestatística surge nos estudos de biomonitorização como uma ferramenta que permite descrever a distribuição espacial e espaço-temporal das concentrações nos elementos de interesse, a partir de

um conjunto limitado de amostras de biomonitorização, com um determinado grau de incerteza associado. A disciplina surgiu nos anos 60, associada à necessidade de caracterizar jazigos minerais, e foi expandindo o seu campo de aplicação a outras áreas, como o ambiente e os recursos petrolíferos (Soares, 2000). A sua utilização na área da biomonitorização está presente, por exemplo, nos seguintes trabalhos: estudo da distribuição de metais em musgos biomonitores em Portugal, e levantamento de possíveis fontes de contaminação, Figueira et al. (2002); avaliação da deposição de sais marinhos na costa sudoeste portuguesa, através da espécie liquénica *Ramalina canariensis* Steiner, Figueira et al. (1999); avaliação da deposição de dioxinas e furanos na Península de Setúbal, utilizando líquenes como biomonitores, e criação de mapas de distribuição destes poluentes com vista à identificação das principais fontes, Augusto et al. (2004).

A análise geoestatística passa normalmente por descrever a estrutura espacial ou espácio-temporal do fenómeno em estudo, por exemplo a concentração de Chumbo em biomonitores, recorrendo à ferramenta variograma, que mede a dissimilitude média entre amostras separadas no espaço por um vector h (Goovaerts, 1999). Procura-se de seguida modelar essa estrutura, através de uma função simples, e o modelo resultante é utilizado em métodos de estimação (krigagem) ou de simulação estocástica, para obter valores estimados para os pontos onde não existe informação disponível. A simulação é o método geralmente aplicado nos casos em que é importante reter a variabilidade espacial dos valores experimentais, na área amostrada. Trata-se de um conjunto de métodos que visam reproduzir os estatísticos das amostras, nomeadamente o histograma e o modelo de variograma ajustado, fornecendo realizações equiprováveis do fenómeno espacial, a partir das quais se afere a incerteza espacial (Soares, 2000).

Nos algoritmos de simulação sequencial começa-se por simular um nó da malha de simulação, escolhido aleatoriamente, a partir das amostras existentes, e este passa a incorporar a informação condicionante da simulação do nó seguinte. O processo é repetido até que sejam visitados de forma aleatória todos os N nós da malha. Existem diferentes algoritmos de simulação sequencial, nomeadamente a Simulação Sequencial da Indicatriz (SSI), a Gaussiana (SSG) e a Directa (SSD). Os dois primeiros apresentam o inconveniente de necessitarem de transformar os dados, de forma a poder caracterizar as funções de distribuição cumulativa condicionais (fdcc), em cada um dos nós. A SSI faz a transformação dos dados condicionantes da simulação em cada nó em variáveis indicatrizes, para cada um dos K pontos da fdcc local que se pretende determinar. A SSG, por sua vez, começa por transformar os dados das amostras num conjunto de valores gaussianos, e no final da simulação o mapa de valores é novamente transformado nos valores originais, pela transformada inversa. As principais desvantagens da utilização destes dois métodos estão directa ou indirectamente relacionadas com a necessidade de transformar a variável original (Soares, 2001).

A SSD, contrariamente, não necessita de efectuar transformações da variável. Para além disso, este método não simula o valor de cada nó da malha através de uma função de distribuição cumulativa local, mas de uma função global, obtida a partir do histograma das amostras. O processo consiste em estimar por krigagem simples um valor para o nó x_i , e a correspondente variância de estimação,

sendo estes dois valores posteriormente utilizados para definir uma região da função de distribuição cumulativa (fdc) global de onde se irá retirar, aleatoriamente, um valor para $z(x_u)$. Desta forma garante-se tanto a reprodução do variograma das amostras, como do histograma.

O processo de co-simulação passa por simular uma variável Z_2 a partir não só dos valores das amostras mas também através de informação auxiliar, representada por outra variável, Z_1 . Assim, em cada um dos N nós a simular, o valor de $z_2(x_u)$ está condicionado às amostras e aos nós previamente simulados da variável Z_2 , mas também ao valor que a variável Z_1 assume nesse ponto, $z_1(x_u)$. Tal como na SSD simples, os valores simulados são retirados de uma fdc global, mas neste caso estima-se o valor de $z_2(x_u)$ e da respectiva variância de estimação por co-krigagem simples, sendo estes então utilizados para definir o intervalo da fdc global, de onde será escolhido aleatoriamente o valor final simulado. No caso de uma co-Simulação Sequencial Directa, uma vez que não se faz a transformação dos dados, a covariância espacial e os coeficientes de correlação entre Z_1 e Z_2 são melhor reproduzidos do que com os algoritmos de co-SSI e co-SSG (Soares, 2001).

Alguns trabalhos que utilizam o algoritmo de (co-)Simulação Sequencial Directa são, por exemplo: avaliação da incerteza espacial do risco de incêndio em Portugal, através da simulação da probabilidade condicional de ocorrência de fogos, dada uma determinada classe de um índice de severidade diária (“daily severity rating”), Durão et al. (2010); caracterização de reservatórios petrolíferos através de co-simulação directa, utilizando dados de dinâmica de fluidos, Mata-Lima (2008); caracterização espacial da produtividade do pinheiro-bravo em Portugal, com a simulação directa da variável altura dominante, e posterior co-simulação da variável idade, depois combinadas num índice de produtividade, Santos & Almeida (2003); avaliação e mapeamento do risco e impactes ambientais da contaminação com metais pesados do solo das margens do rio Guadiana, em Espanha, por co-simulação sequencial directa, Franco et al. (2006).

1.2. Objectivos

Este trabalho está integrado no projecto Cryptosensores/Lisboa – “Monitorização da poluição atmosférica na biosfera de Lisboa e margem Sul do rio Tejo utilizando biosensores”, e tem como principal objectivo a caracterização da deposição atmosférica de um conjunto de 10 metais pesados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) na região da grande Lisboa e margem sul do rio Tejo, a partir de 28 amostras da espécie líquénica *Xanthoria parietina*. Pretende-se efectuar essa caracterização a um nível geral, comparando os valores médios obtidos com os de outros estudos publicados, e a um nível mais pormenorizado, através da descrição da distribuição espacial da deposição de metais na área em estudo, a partir das amostras disponíveis. Esta descrição passa por conceber mapas de concentrações nos 10 elementos indicados, através do algoritmo de co-Simulação Sequencial Directa, utilizando duas metodologias distintas. Uma delas é ensaiada pela primeira vez neste trabalho, e consiste em utilizar a Análise em Componentes Principais para criar

novas variáveis de síntese a partir das quais são simuladas as variáveis originais. Após se ter realizado a simulação dos mapas, pretende-se comparar os dois métodos utilizados, verificando se houve uma boa reprodução dos histogramas e variogramas das amostras, e comparando mapas de valores médios, que dão uma imagem global e atenuada da forma como se distribuem as concentrações em metais, e mapas de variabilidade, que representam o grau de incerteza associado aos valores simulados para a área em estudo.

1.3. Estrutura da dissertação

O presente trabalho encontra-se dividido em 4 capítulos, conforme enunciado a seguir:

1. Introdução – é feito um enquadramento da prática de biomonitorização, explicando-se em que consiste, e apresentando-se algumas potencialidades da sua utilização; descreve-se sucintamente a problemática das emissões de metais pesados para o ambiente, indicando-se alguns possíveis impactos na saúde humana, e apresenta-se uma introdução à prática da geoestatística, de um modo geral, para depois incidir sobre a sua aplicação na área da biomonitorização. Apresenta-se o método de simulação estocástica utilizado no presente trabalho, salientando-se as vantagens que apresenta em relação a outros métodos do mesmo tipo. Por fim indicam-se os objectivos do trabalho.

2. Metodologia – apresenta-se e descreve-se os procedimentos e técnicas utilizados no tratamento/exploração dos dados de concentrações de metais pesados, a nível da análise univariada e multivariada, do estudo variográfico efectuado, da pesquisa das variáveis auxiliares e ainda da simulação dos mapas de concentrações (e avaliação da qualidade dos resultados).

3. Resultados e Discussão – apresenta-se os resultados obtidos após a aplicação da metodologia indicada. Faz-se uma comparação dos resultados da análise univariada com os de outros estudos de biomonitorização, e procura-se identificar possíveis origens para as concentrações mais elevadas em metais. Apresenta-se os variogramas experimentais e os modelos teóricos ajustados, com os respectivos parâmetros, passando-se de seguida para os resultados da pesquisa de variáveis auxiliares. Na última parte do capítulo são avaliados os dois métodos de simulação, com base nos histogramas e variogramas resultantes, e ainda com base nos mapas de médias e desvios padrão, apresentando-se alguns exemplos de mapas simulados.

4. Conclusões – neste último capítulo apresentam-se as principais ilações retiradas do trabalho, nomeadamente sobre as indicações dadas pelos biomonitores a nível da qualidade do ar em Lisboa e margem Sul do Tejo, e sobre as principais diferenças entre as duas abordagens utilizadas na parte de simulação, com enfoque sobre as características da segunda abordagem, utilizada pela primeira vez neste trabalho.

2. Metodologia

2.1. Descrição univariada e multivariada dos dados

Ao abrigo do referido projecto Cryptosensores foram colhidas 28 amostras do líquen *Xanthoria parietina*, entre Abril e Junho de 2011. Os locais escolhidos estão representados na Figura 1, com o respectivo identificador de cada amostra, e no Anexo I apresenta-se uma breve descrição dos mesmos.

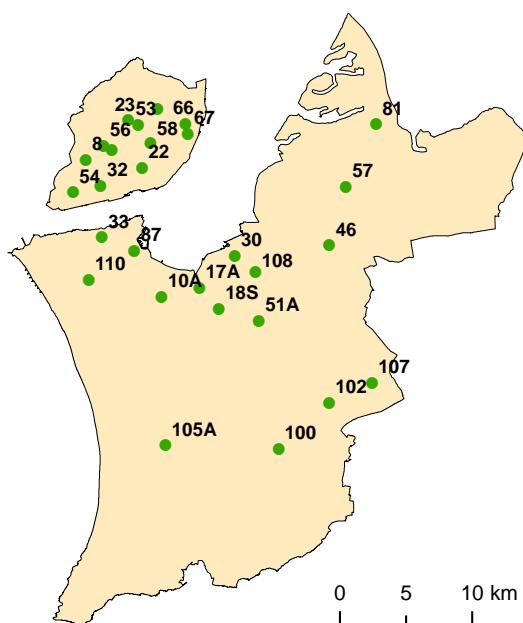


Figura 1 – Locais de colheita das amostras e identificação das mesmas.

Após a recolha do material biológico, determinou-se laboratorialmente a concentração de um conjunto de dez elementos químicos (Arsénio, Cádmiu, Cobalto, Crómio, Cobre, Ferro, Manganês, Níquel, Chumbo e Zinco), expressa em miligrama de elemento por quilograma de material biológico seco (mg/kg), o que é equivalente a expressar em unidades de parte por milhão (ppm). O procedimento analítico seguido é o descrito em Figueira et al. (2002).

Os valores obtidos foram mapeados com recurso ao ArcMap10 (Esri, 2012), tendo-se construído 10 mapas semelhantes ao da Figura 1, um para cada metal, com uma escala de cores a indicar a concentração de cada amostra. Para além da comparação visual dos mapas efectuou-se uma análise estatística univariada de cada metal, através da construção de histogramas e caixas de bigodes, para identificar valores médios, avaliar a dispersão, e detectar a presença de valores anómalos. Os valores médios obtidos serviram para comparar os resultados de Lisboa e margem sul do Tejo com estudos publicados sobre campanhas de biomonitorização dos mesmos elementos químicos com a espécie *Xanthoria parietina*.

De seguida avaliaram-se as relações entre as concentrações nos 10 elementos, através de um método de análise multivariada de dados, a Análise em Componentes Principais (ACP), que permite sintetizar e descrever a estrutura dos dados, a partir de um novo conjunto de variáveis – as Componentes Principais. Tomando uma matriz Q , com n linhas e p colunas, que neste caso correspondem às 28 amostras e às concentrações nos 10 metais, respectivamente, o conjunto das amostras pode ser pensado como sendo uma nuvem em \mathbb{R}^p , em que as amostras são projectadas no espaço das concentrações químicas, e o conjunto das concentrações como sendo uma nuvem em \mathbb{R}^n , projectadas no espaço das amostras. Uma vez que p e n são bem maiores que 3, não é possível visualizar as relações existentes olhando para os dados em bruto, sendo necessário encontrar um espaço de menor dimensão, que retenha o máximo de informação possível, mas com o qual seja fácil trabalhar.

Assim, a ideia por detrás do método de ACP (e dos métodos factoriais, em geral) consiste em identificar o conjunto de eixos (eixos factoriais) que melhor se ajusta à nuvem inicial, de acordo com um certo critério de distância, neste caso a euclidiana (Pereira & Sousa, 1988). Para encontrar o primeiro desses eixos, a que se dá o nome de 1º Eixo Factorial, faz-se uma regressão linear ortogonal sobre todas as amostras, no espaço em \mathbb{R}^p , procurando-se a recta que minimiza a soma dos quadrados das distâncias dos pontos a si própria. O 1º eixo corresponde ao 1º vector próprio da matriz de inércia associada ao método factorial específico, que no caso da ACP é a matriz de correlação. O 2º eixo é obtido projectando as amostras num espaço ortogonal ao 1º, e encontrando, nesse espaço, a recta que minimiza a soma das distâncias das projecções a si própria, que é dada pelo 2º vector próprio da matriz de inércia. Este processo repete-se, obtendo-se um conjunto de eixos ortogonais entre si, que representam a informação inicial, e cuja importância, no sentido de quantidade de informação que cada eixo sintetiza, é medida através do valor próprio associado a cada um. Para diminuir a dimensão do espaço, retém-se um número k (menor que p) de eixos que se considere suficiente para explicar a variabilidade (inércia) dos dados.

Na prática, a pesquisa dos eixos factoriais faz-se por intermédio de técnicas de Álgebra Linear, sendo os eixos dados pelos vectores próprios da matriz de correlação das concentrações em metais, $X^T X$. A matriz X resulta de uma transformação da matriz Q (matriz de dados), subtraindo em cada coluna j a média da variável correspondente, de modo a fazer com que o centro de gravidade da nuvem coincida com a origem, dividindo pelo respectivo desvio padrão, de modo a padronizar a variabilidade e dividindo todas as entradas da matriz por \sqrt{n} . Assim, o processo resume-se a diagonalizar a matriz $X^T X$, encontrando-se os respectivos vectores próprios e valores próprios associados. Após a determinação dos eixos, retém-se um conjunto de k eixos, que expliquem a maior parte da inércia da nuvem, onde se projectam as amostras e/ou as concentrações que são analisadas nos planos principais formados pelos eixos retidos, agrupados aos pares. A proximidade ou oposição das projecções permite concluir sobre as principais relações existentes entre amostras, entre concentrações nos elementos metálicos, e entre ambos. Ao conjunto das coordenadas das amostras nos eixos dá-se o nome de Componentes Principais (CP). Cada uma das k Componentes Principais é uma variável sintética, obtida a partir das variáveis originais.

Tanto a análise univariada como a multivariada foram realizadas com o auxílio do programa ANDAD (Sousa & Sousa, 2002).

2.2. Análise da estrutura espacial das variáveis

De seguida procurou-se quantificar a continuidade espacial das variáveis em estudo, através da construção de variogramas experimentais. O variograma, $\gamma(\mathbf{h})$, é uma função que mede a dissimilitude média entre amostras separadas por um vector \mathbf{h} , podendo ser definido da seguinte forma (Soares, 2000):

$$\gamma(\mathbf{h}) = \frac{1}{2N(\mathbf{h})} \sum_{\alpha=1}^{N(\mathbf{h})} [Z(x_{\alpha}) - Z(x_{\alpha} + \mathbf{h})]^2 \quad (1.1)$$

em que $N(\mathbf{h})$ é o número de pares de pontos para cada valor de \mathbf{h} . A forma como as 28 amostras estão dispostas no espaço levou à escolha das direcções 45° (NE/SO) e -45° (NO/SE), tendo-se ainda calculado variogramas omnidireccionais, úteis na avaliação da isotropia das variáveis, isto é, para avaliar se estas apresentam o mesmo grau de continuidade espacial em todas as direcções.

Depois de calculados os valores dos variogramas, para diferentes passos h , foi necessário modelá-los. Normalmente utilizam-se funções simples para o efeito, que dependem de um número reduzido de parâmetros, mas que sintetizam as principais características estruturais do fenómeno espacial, num modelo único e coerente de variograma. Na prática geoestatística costuma-se utilizar um conjunto restrito de funções definidas positivas, que são capazes de ajustar as situações que normalmente se encontram de dispersão de fenómenos espaciais. De entre essas, neste trabalho optou-se pelo modelo esférico, que é definido da seguinte forma:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C_1 \left[1.5 \frac{h}{a} - 0.5 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] & \text{para } h \leq a \\ C & \text{para } h > a \end{cases} \quad (1.2)$$

Os parâmetros deste modelo são: o patamar, C , valor para o qual tende o variograma à medida que h aumenta, e que é normalmente coincidente com a variância da variável; o efeito de pepita, C_0 , que corresponde à ordenada na origem, e que representa a variabilidade a pequenas escalas (h igual a zero); C_1 , que é a diferença entre C e C_0 ; e a amplitude, a , que é o valor de h para o qual o variograma atinge o patamar. Para h menor que a amplitude, os valores do variograma aumentam com h , o que significa que as amostras estão cada vez menos correlacionadas espacialmente entre si, até que se atinge o patamar, e deixa de existir correlação.

Uma vez que alguns variogramas experimentais apresentavam uma forma muito irregular, aparentemente sem estrutura, nomeadamente os das variáveis Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, optou-se por retirar uma amostra (18S) do conjunto e efectuar novo cálculo dos variogramas, uma vez que se

pensou que essa amostra podia estar a esconder a estrutura de continuidade das variáveis, por apresentar valores de concentrações demasiado anómalos em relação às distribuições das concentrações das restantes 27 amostras. No final foi necessário corrigir os valores dos patamares (e efeitos de pepita, caso existissem) para os valores originais, calculados a partir de todas as amostras.

Tanto o cálculo dos variogramas experimentais como a modelação dos mesmos foi feita com recurso ao programa GeoMS (CMRP, 2000).

2.3. Pesquisa de variáveis auxiliares

A existência de poucas amostras condiciona a fiabilidade dos mapas de concentrações obtidos por simulação. Uma forma de enfrentar este problema é procurar variáveis auxiliares que estejam fortemente relacionadas (ou que condicionem) os valores tomados pelas variáveis de interesse, e cujos valores sejam conhecidos na área de trabalho em grande quantidade. Estas variáveis podem então incorporar o processo de simulação, enriquecendo-o. No caso das concentrações de metais nos líquenes, interessa identificar variáveis, categóricas ou contínuas, que possam explicar as diferentes concentrações identificadas, quer por se tratar de fontes/medidas directas ou indirectas de poluição (pólos industriais, zonas de tráfego intenso, etc.), que contribuem para o aumento da deposição atmosférica desses metais, ou porque têm influência nas condições eco-fisiológicas (altitude, temperatura, humidade, etc.), condicionando os padrões de acumulação dos líquenes.

Figueira et. al (2002) avaliam a relação entre as concentrações de metais em musgos e um conjunto de variáveis ambientais, geológicas, pedológicas e antropogénicas. A metodologia utilizada passa por recolher informação *in situ*, nos locais de colheita de amostras de biomonitorios, e informação de acesso público, disponível *online*, sobre dados populacionais, consumos de energia e atlas ambientais. Esta informação é depois introduzida num software de Sistemas de Informação Geográfica, que permite atribuir a cada ponto de amostragem um valor para cada variável auxiliar, de acordo com a sua localização geográfica. Posteriormente é feita uma análise estatística que permite concluir sobre algumas associações entre metais e as variáveis auxiliares. Identifica-se, por exemplo, uma associação entre os elementos Cu, Zn, Pb e Ni e variáveis do tipo antropogénico, como as vendas totais de combustível, os consumos doméstico e industrial de energia, a densidade populacional e a percentagem de área urbana (medidas indirectas da actividade humana).

A metodologia utilizada no presente trabalho assenta nos mesmos princípios, tendo-se utilizado novamente o ArcMap10, para introduzir, processar e mapear a informação geográfica.

2.3.1. Variáveis Categóricas

As primeiras variáveis auxiliares identificadas foram os Usos do Solo, tendo-se utilizado a carta CORINE Land Cover 2006 (Agência Europeia do Ambiente, 2012) como fonte de informação. Esta carta, da qual se representa uma parte na Figura 2, para a área em estudo, é obtida por classificação de imagens de satélite, com uma área mínima cartografável de 25 hectares, sendo sujeita a um processo de generalização cartográfica semi-automático. Ela divide os usos do solo em 5 categorias principais (Territórios artificializados, Áreas agrícolas e agro-florestais, Florestas e meios naturais e semi-naturais, Zonas húmidas, Corpos de água), que se subdividem em dois níveis de detalhe (ver Anexo II). O método utilizado na pesquisa de relações entre as concentrações de metais e os usos do solo pode ser descrito nos seguintes passos:

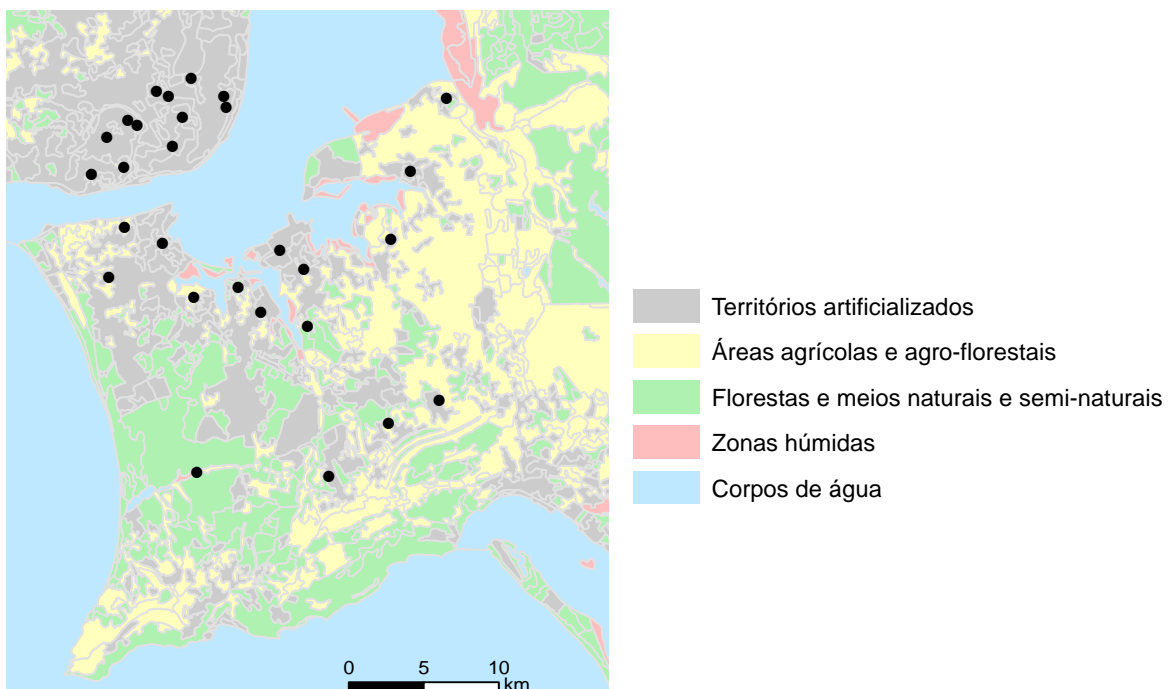


Figura 2 – Pormenor da Carta CORINE Land Cover 2006 (Agência Europeia do Ambiente, 2012), representando as cinco categorias principais de usos do solo; são também representados os locais de colheita de amostras.

1. Pesquisa dos diferentes usos do solo num raio de 500 metros em torno de cada amostra, ao nível mais detalhado (nível 3), da carta CORINE Land Cover.
2. Cálculo da percentagem de área ocupada pelo uso do solo i na vizinhança de cada amostra j .
3. Avaliação das relações entre as concentrações em metais, e as percentagens de usos do solo, por intermédio dos coeficientes de correlação.

Para além dos Usos do Solos, utilizou-se outro tipo de variáveis categóricas, ligadas com a Geologia do terreno. O procedimento foi semelhante ao do caso anterior, tendo-se utilizado a Carta Geológica de Portugal 1/1M (LNEG, 2010), a partir da qual se delimitou uma zona envolvente das amostras num raio de 500 metros, de modo a determinar as percentagens de ocorrência das formações geológicas, para cada ponto amostral.

2.3.2. Variáveis Quantitativas

As variáveis quantitativas para as quais foi possível obter informação na zona em estudo podem dividir-se em três grupos:

- 1) Altitude, Distância ao mar, Distância a estuários;
- 2) População presente por freguesia, População residente por freguesia, Densidade de edifícios por freguesia, Consumo de electricidade total por município, Consumo de electricidade na indústria por município;
- 3) Distância a estradas.

Começou-se por determinar o valor que cada variável assumia nos pontos onde se situam as amostras. Para o primeiro grupo, existiam dados de Altitude registados durante a campanha de colheita dos biomonitores, que foram complementados com um Modelo Digital do Terreno em SIG, preparado a partir da interpolação para células de 25 m da informação altimétrica (curvas de nível com equidistância de 10 m e pontos cotados) da série M888 - carta topográfica à escala 1:25000 produzida pelo Instituto Geográfico do Exército. As outras duas variáveis (distância ao mar e distância a estuários) foram caracterizadas a partir da CORINE Land Cover 2006, com um simples cálculo de distâncias.

Para o segundo grupo, consultou-se os resultados definitivos dos Censos 2011 (INE, 2012), tendo sido necessário identificar as freguesias ou municípios onde se situavam os pontos, e fazer corresponder um valor a cada ponto para as cinco variáveis indicadas.

Para o último grupo, que consiste apenas na variável Distância a estradas, foi necessário um maior esforço de pesquisa e operações. Partiu-se de um mapa em formato SIG com as principais estradas da zona de Lisboa e margem sul do Tejo, apresentado na Figura 3, e fez-se uma caracterização das estradas, quando possível, de acordo com os respectivos fluxos de tráfego, medidos ou estimados. Para esse efeito utilizou-se a variável Tráfego Médio Diário Anual (TMDA), calculada para um período de 2 anos, 2010 e 2011, e que corresponde ao número médio de viaturas que circularam numa determinada estrada, por dia, ao longo desses 2 anos. A informação foi obtida através da Câmara Municipal de Lisboa, que forneceu dados de algumas das principais avenidas lisboetas, do Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias, por intermédio dos seus Relatórios de Tráfego na Rede Nacional de

Auto-estradas (INIR, 2008; 2009; 2010; 2011), e da Estradas de Portugal, que tinha informação *online* (Estradas de Portugal, 2013) sobre algumas estradas nacionais e outros eixos rodoviários.

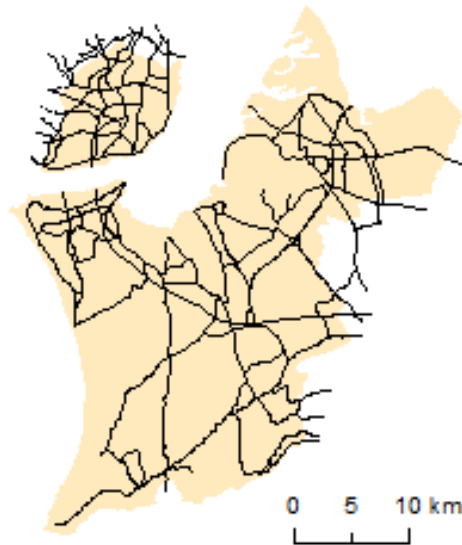


Figura 3 – Rede das principais estradas na zona de Lisboa e margem sul do rio Tejo.

Depois da caracterização, as estradas foram agrupadas em 4 classes, CL_i , com $i = 1, \dots, 4$, consoante o valor de TMDA a 2 anos fosse inferior a 10.000, entre 10.000 e 50.000, entre 50.000 e 90.000 ou superior a 90.000 veículos por dia. As estradas para as quais não foi possível obter informação foram avaliadas de forma mais subjectiva, com base no conhecimento geral que se tinha das mesmas, tendo sido colocadas maioritariamente na primeira classe.

Depois de classificadas as estradas, calcularam-se as distâncias de cada amostra à estrada mais próxima, para cada uma das 4 categorias, e com essas variáveis (e restantes variáveis do tipo quantitativo) fez-se um cálculo dos coeficientes de correlação com as concentrações em metais.

No final procurou-se possíveis associações entre todas as variáveis auxiliares, tendo-se usado o método de ACP para sintetizar o conjunto destas variáveis, para depois observar as correlações entre as Componentes Principais e as concentrações em metais.

2.4. Simulação dos mapas de concentrações

O processo de simulação foi feito sem a utilização das referidas variáveis auxiliares. Ainda assim, procurou-se enriquecer o trabalho utilizando co-simulação aliada à Simulação Sequencial Directa, tendo-se seguido dois caminhos em paralelo: co-simulação de uma variável de concentração em metais a partir de outra variável de concentração em metais bem correlacionada com a primeira; co-simulação de uma variável de concentração em metais a partir da Componente Principal com a qual apresentasse maior correlação. A simulação foi realizada no programa GeoMS.

2.4.1. Co-simulação a partir das variáveis

Fez-se uma separação das 10 variáveis em grupos, com base nas similitudes/dissimilitudes expressas na matriz de correlação. Para cada um dos grupos começou-se por escolher qual o primeiro elemento a simular, por SSD simples, adoptando o critério proposto por Almeida & Journel (1994), que consiste em escolher o elemento em que existe maior confiança (por causa dos métodos de amostragem utilizados, dos menores erros de amostragem, etc.) e/ou que apresenta uma maior continuidade espacial (traduzida pela amplitude do variograma). Para cada grupo procedeu-se à simulação de 50 mapas do metal seleccionado, utilizando para cada um uma “semente” diferente, com condicionamento às 28 amostras existentes. De seguida fez-se a co-simulação do metal que apresentasse maior correlação com o primeiro, condicionada às amostras e aos mapas previamente simulados, por intermédio do coeficiente de correlação entre as duas variáveis. A k -ésima simulação da segunda variável foi condicionada à k -ésima simulação da primeira variável, com $k = 1, \dots, 50$. Nos grupos com mais de dois elementos continuou-se este procedimento, co-simulando a terceira variável à custa da segunda, e assim sucessivamente, até serem simuladas todas as variáveis.

2.4.2. Co-simulação a partir das Componentes Principais

O outro caminho que se seguiu, e que é uma abordagem nova ao processo de co-simulação, foi simular a partir das Componentes Principais (CP) que apresentavam maior correlação com os metais. Para tal foi necessário calcular os variogramas dessas “variáveis”, as Componentes Principais (valores das projecções das amostras nos eixos factoriais) seleccionadas, e ajustar um modelo de variograma, para efectuar as simulações das componentes. Também aqui se retirou a amostra 18S para o cálculo dos variogramas de uma das componentes, tendo-se feito a correção da variância *a posteriori*.

2.4.3. Avaliação dos mapas de simulações

Para cada conjunto de 50 simulações foram calculados os variogramas nas direcções 45° (NE/SO) e -45° (NO/SE) para metade das simulações, ou seja, 25 variogramas por direcção. Isto permitiu sobrepor graficamente, para cada um dos 10 metais (sendo que a cada metal correspondem dois conjuntos de 50 simulações, um por cada método utilizado), o modelo de variograma ajustado e os variogramas das simulações, sendo possível concluir sobre a qualidade destas.

Fez-se ainda um teste de hipóteses do Qui-Quadrado de Pearson, para testar a hipótese nula das simulações reproduzirem bem os histogramas das variáveis. Para este teste, foi necessário calcular o valor da estatística do teste, dado pela seguinte fórmula:

$$\chi^2_{(k)} = \sum_{i=1}^n \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \quad (2.1)$$

em que n é o número de classes do histograma, k é o número de graus de liberdade (número de classes menos um), O_i é a frequência relativa da classe i do histograma da simulação, e E_i é a frequência relativa da classe i do histograma das amostras (frequência esperada). Uma vez que os histogramas das amostras apresentavam classes com zero frequências, o valor de E_i anulava-se e no cálculo da estatística do teste surgiam divisões por zero. Para ultrapassar este problema, fez-se um agrupamento de classes de modo a que não existissem classes não frequentadas. Com o valor da estatística do teste calculou-se o nível de significância, α , para o qual se aceita a hipótese nula.

O último passo da metodologia consistiu em avaliar os mapas obtidos, a partir de alguns exemplos de mapas simulados, mas principalmente a partir de mapas de valores médios e de desvios padrão. Estes mapas permitiram ter uma imagem dos valores médios de concentrações nos 10 metais, à volta dos quais oscilam as simulações, permitiram identificar as zonas com valores mais elevados, e identificar as zonas em que existe maior (menor) variabilidade nos valores estimados, e que correspondem a zonas de menor (maior) certeza no valor obtido por simulação, em relação ao valor real.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise univariada e multivariada

Começando na Figura 4, apresenta-se para cada variável os mapas das amostras dispostas segundo a sua localização geográfica, com um código de cores que atribui a cada ponto uma cor, consoante a classe em que se encontra a respectiva concentração (mg/kg). Estas classes coincidem com as 10 classes do histograma, representado em baixo juntamente com a caixa de bigodes.

- Arsénio

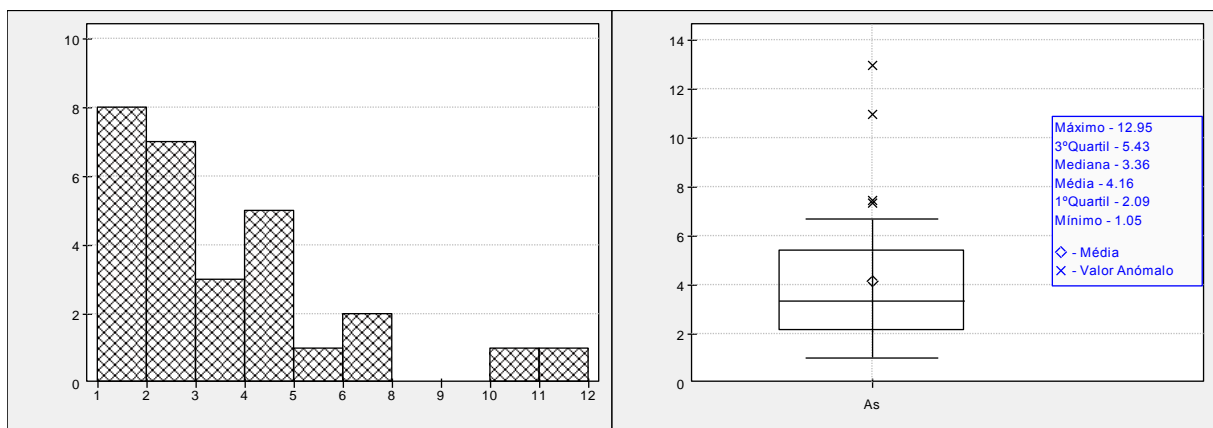
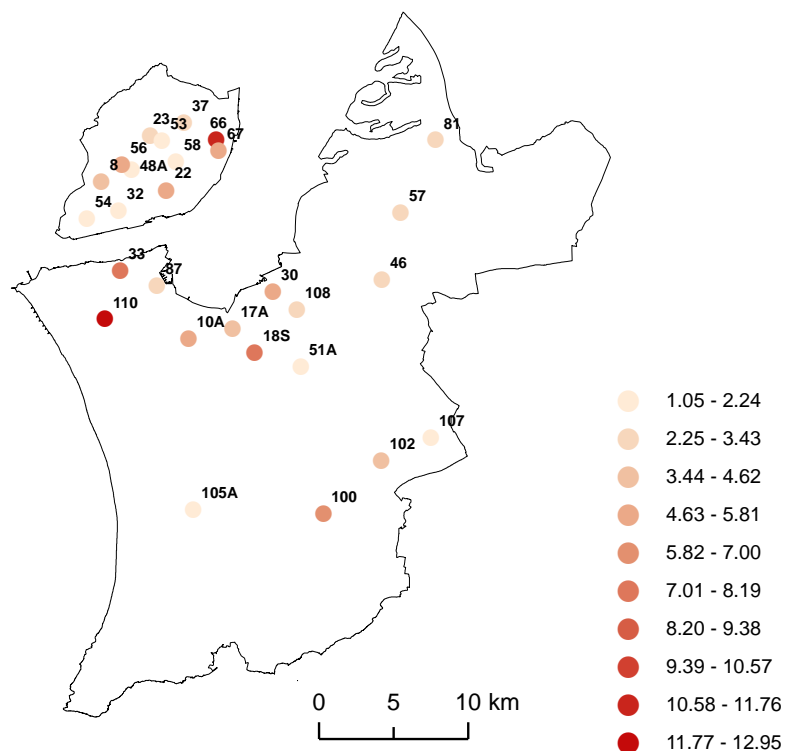


Figura 4 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em As (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

- Cádmio

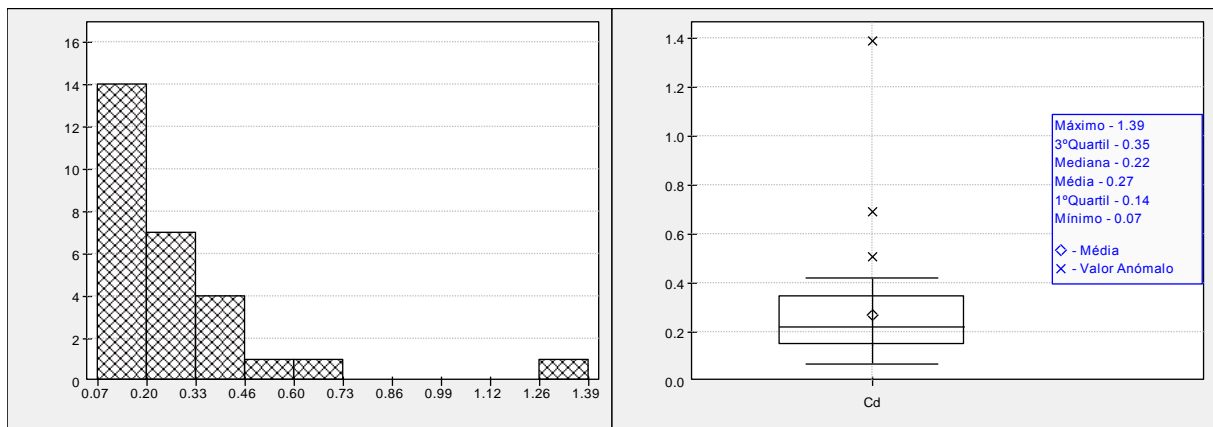
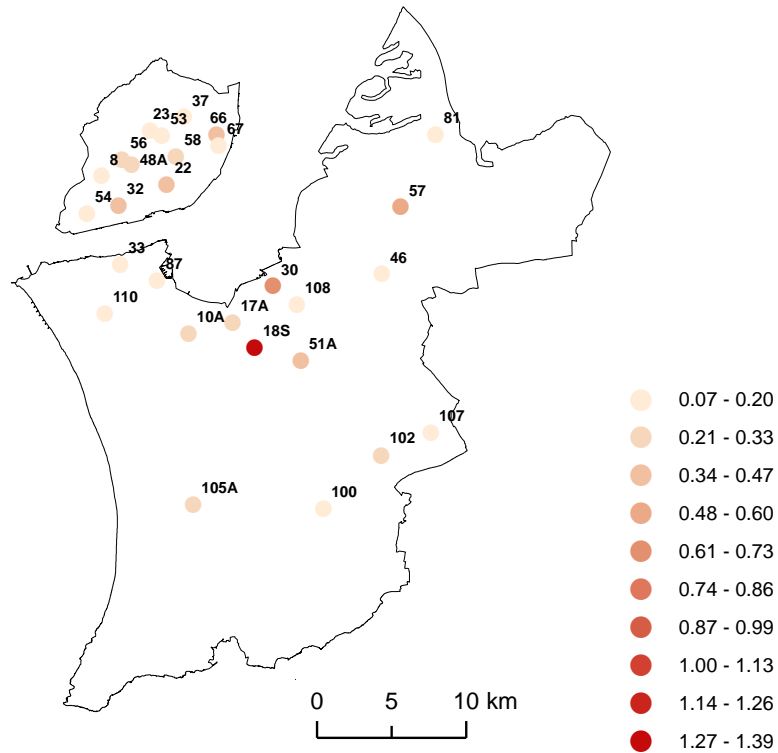


Figura 5 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Cd (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

- Cobalto

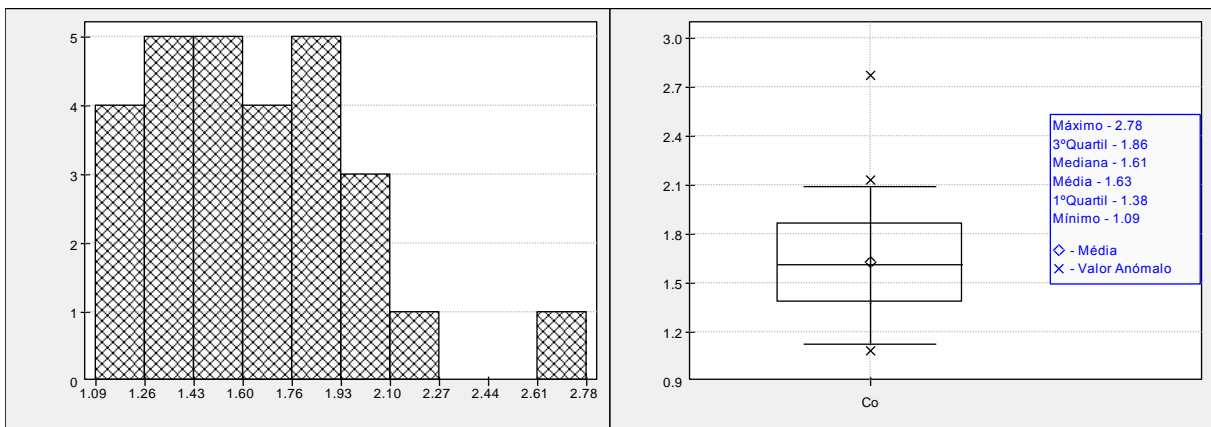
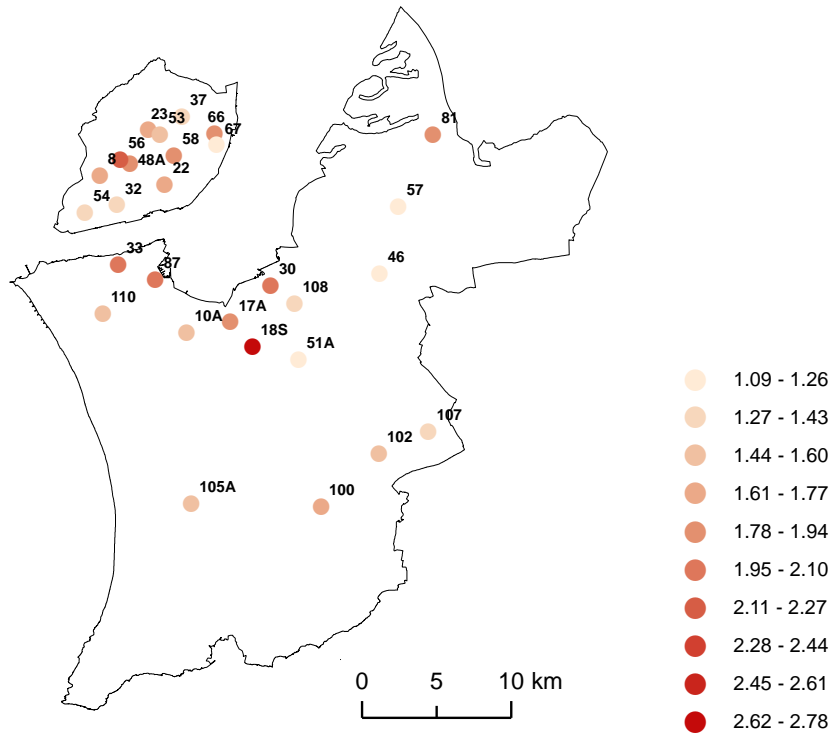


Figura 6 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Co (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

• Crómio

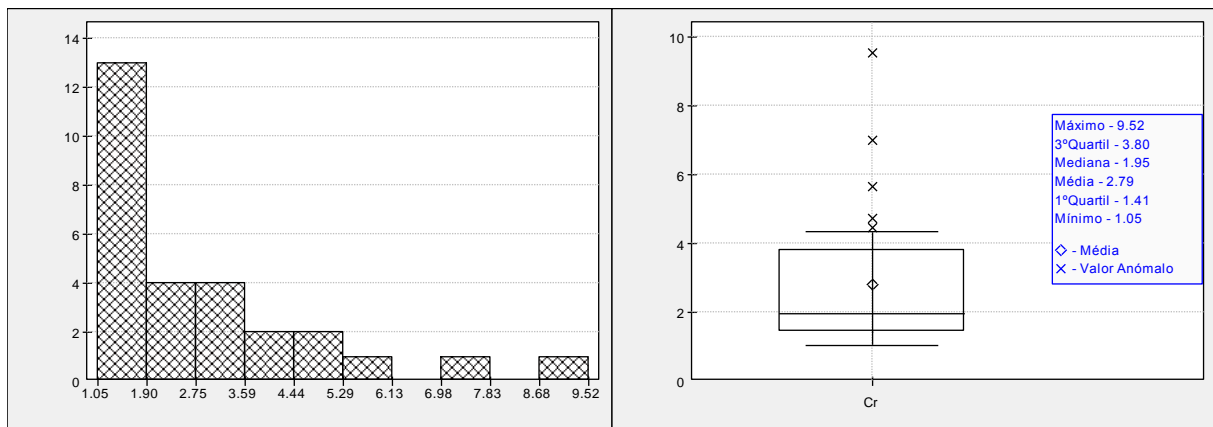
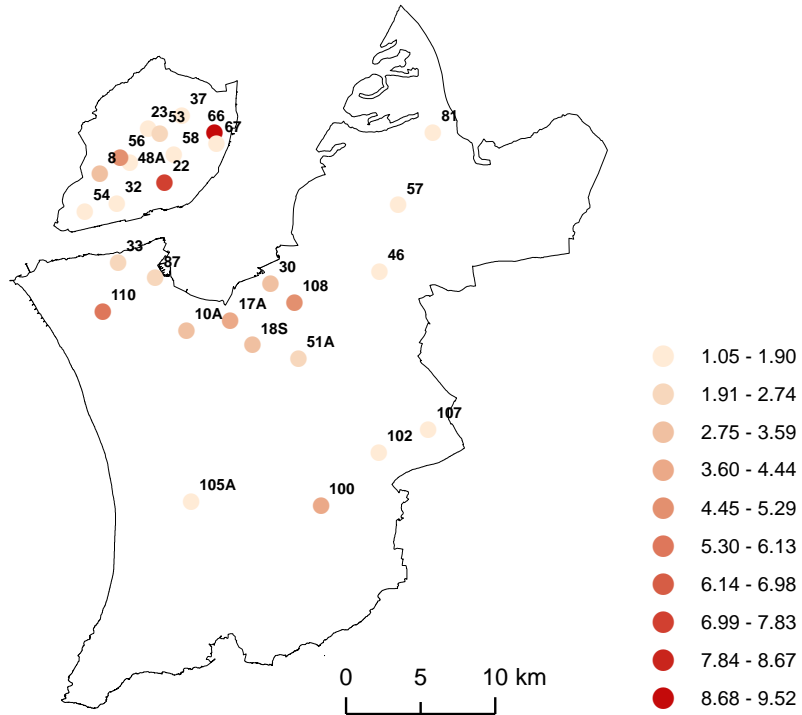


Figura 7 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Cr (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

- Cobre

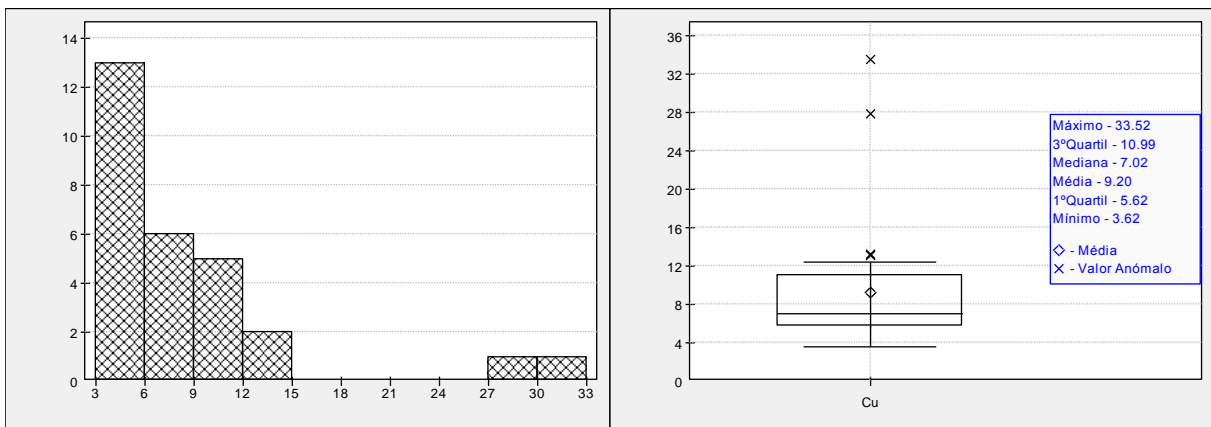
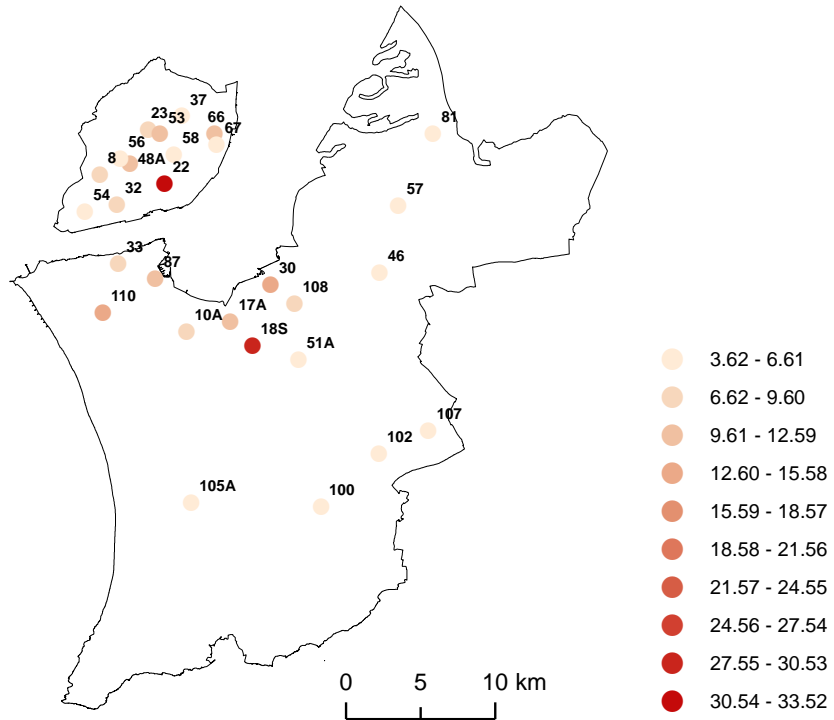


Figura 8 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Cu (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

• Ferro

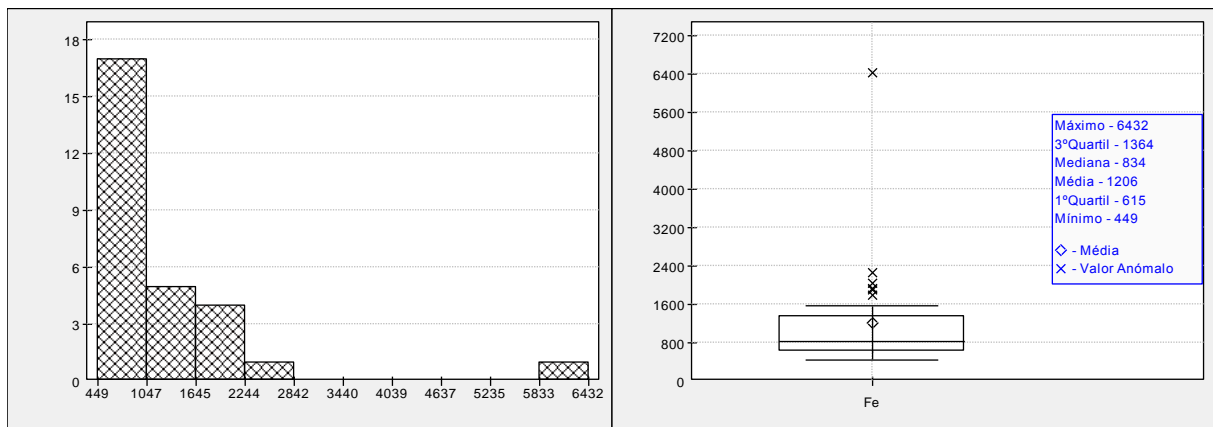
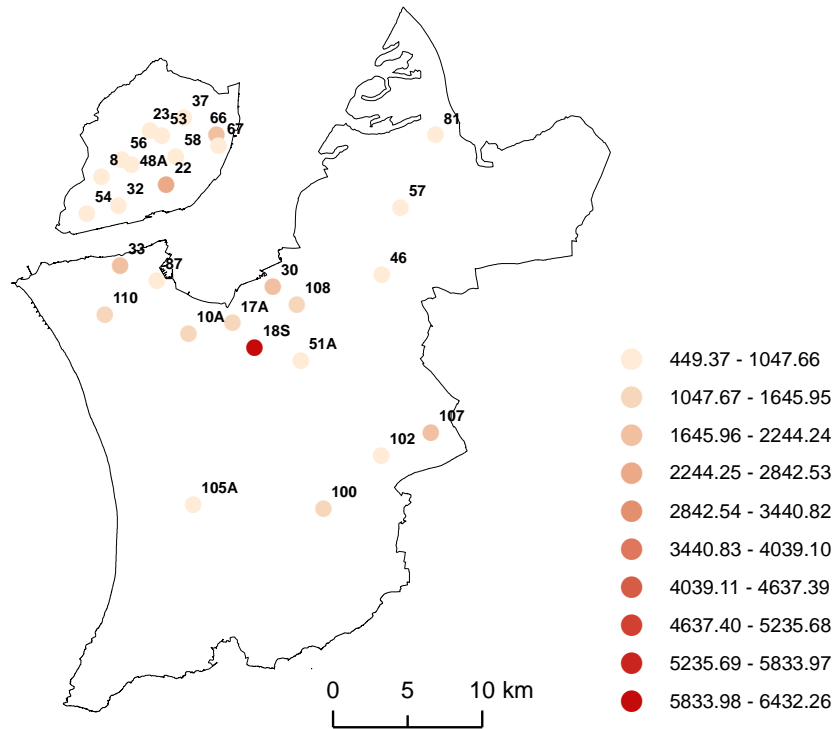


Figura 9 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Fe (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

- Manganês

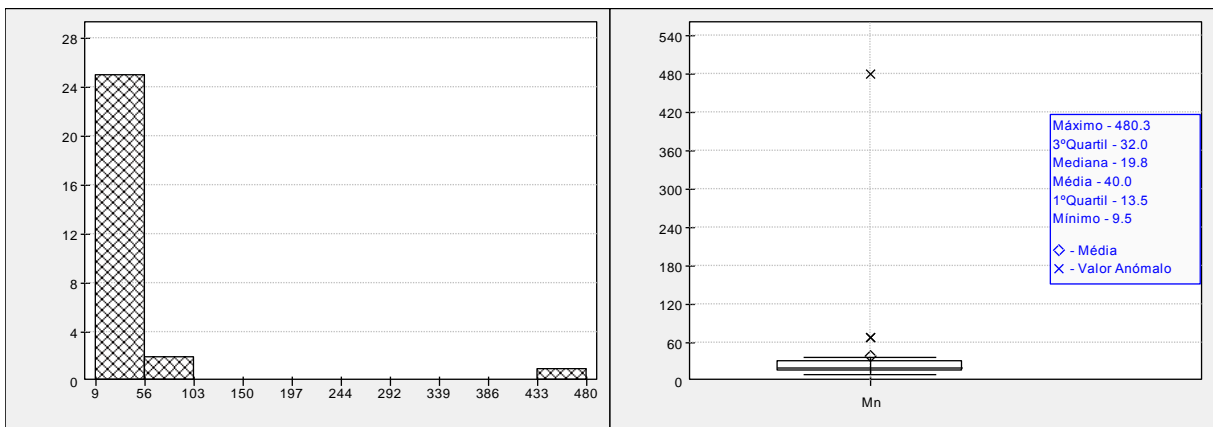
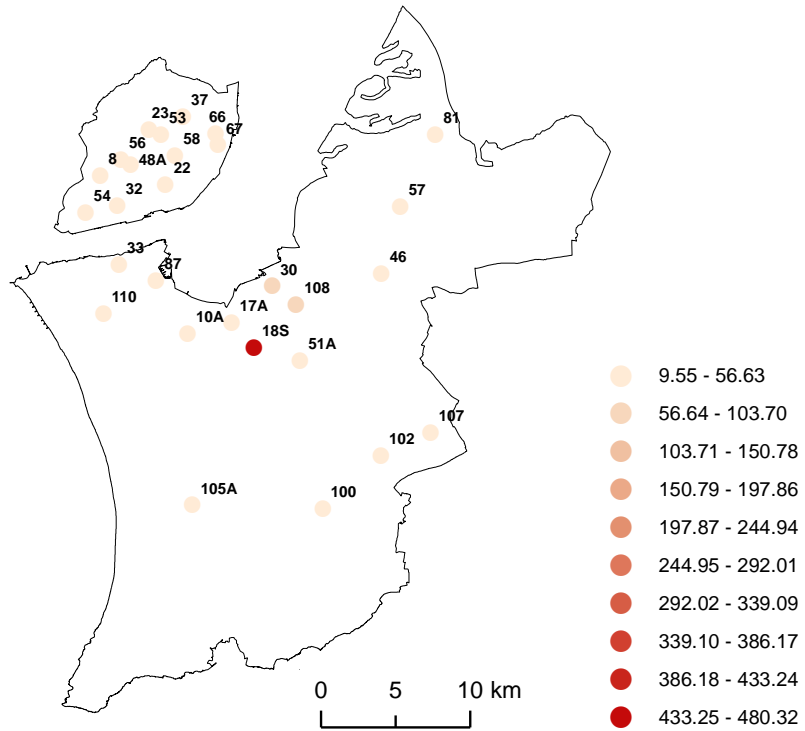


Figura 10 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Mn (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

- Níquel

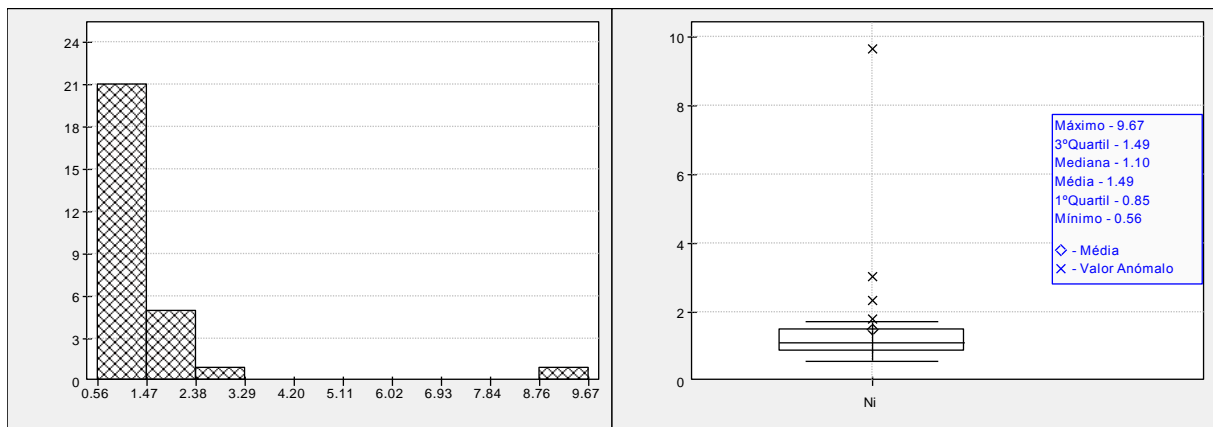
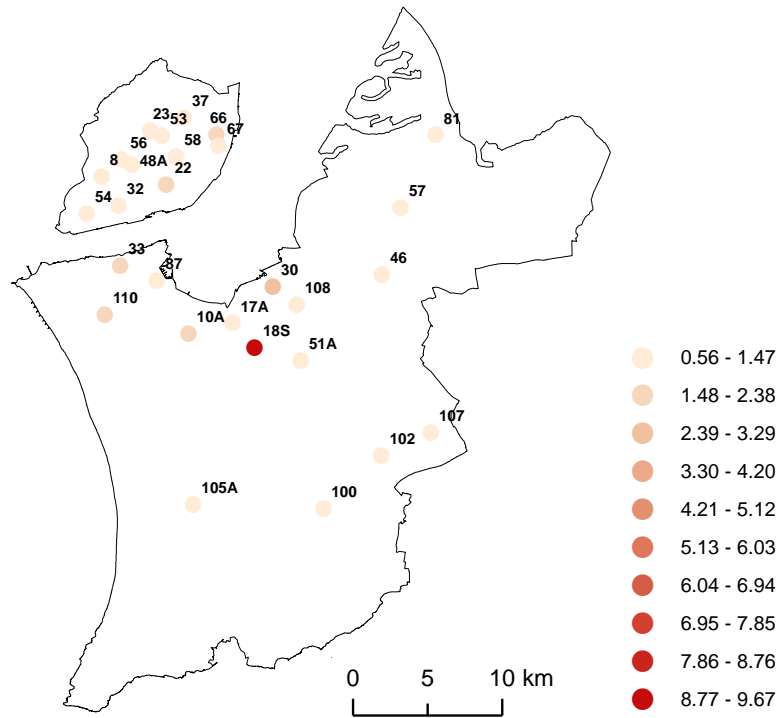


Figura 11 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Ni (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

- Chumbo

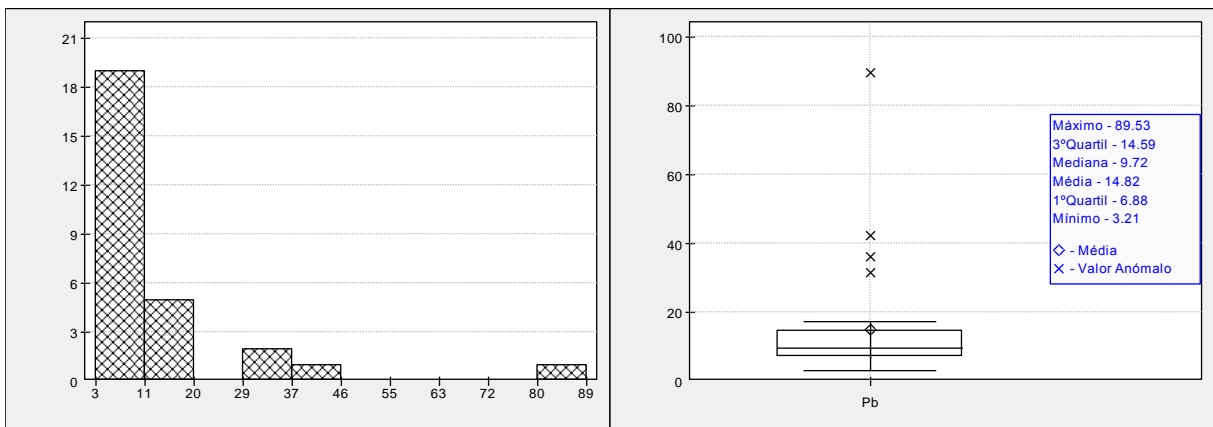
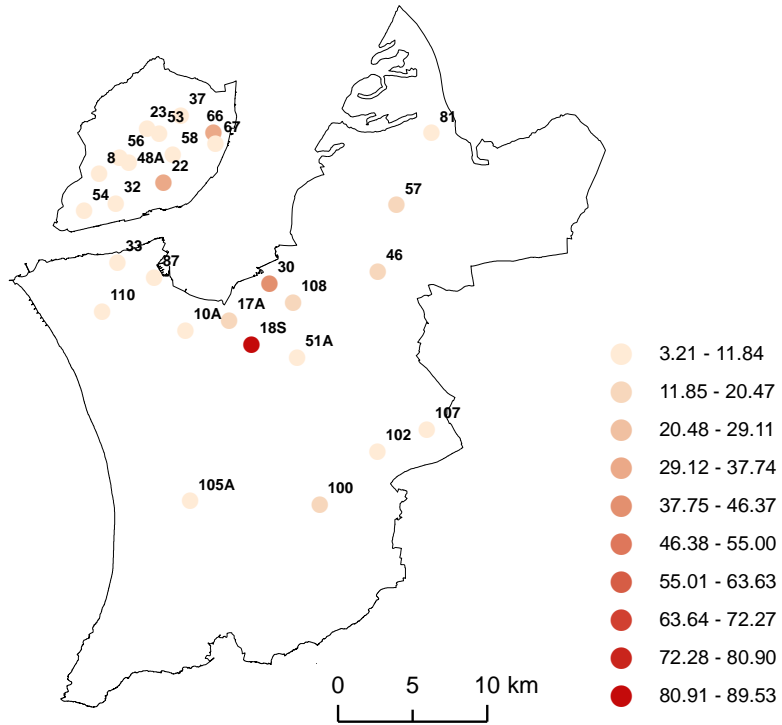


Figura 12 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Pb (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

- Zinco

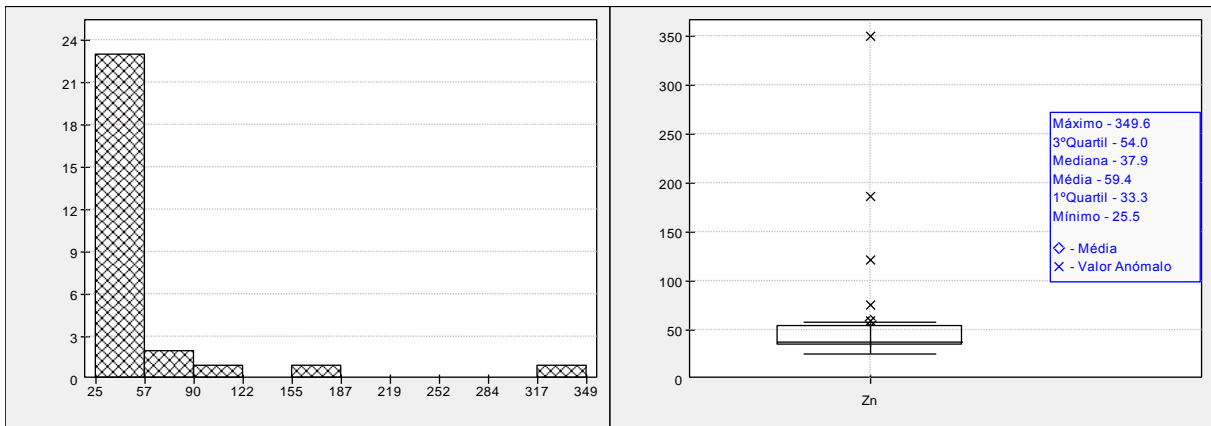
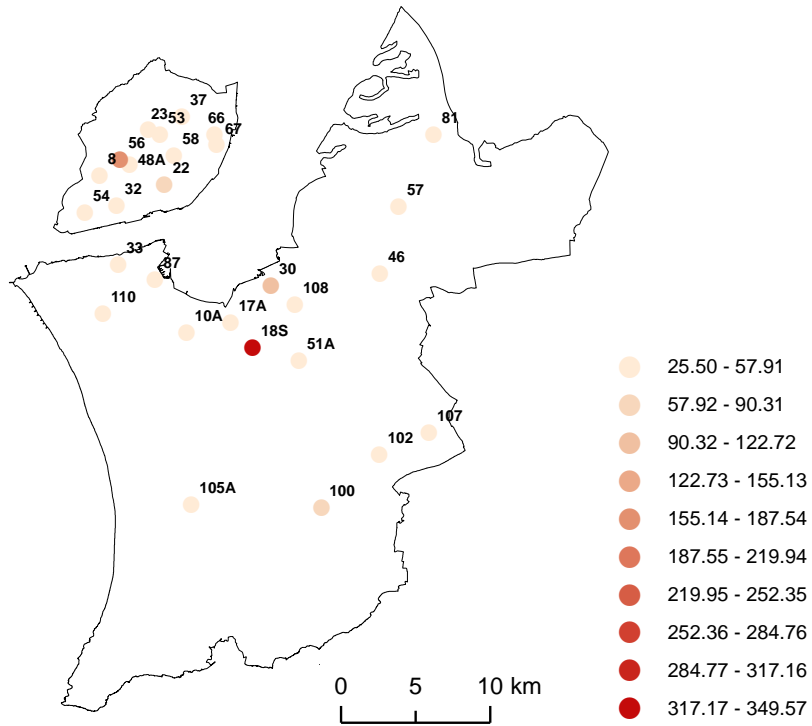


Figura 13 – Em cima: Localização das amostras e respectivas concentrações em Zn (mg/kg); Em baixo: histograma (esq.); caixa de bigodes (dir.).

Estão sintetizadas na Tabela 1 algumas das estatísticas descritivas mais importantes em relação à análise univariada das concentrações nos 10 metais. Este análise revelou distribuições assimétricas positivas, isto é, com maiores frequências na parte esquerda do histograma. As assimetrias são atenuadas nos casos do As e Co, e, em certa medida, no Cr, e são muito fortes nos restantes elementos, em particular no Mn e Ni. As grandes assimetrias são provocadas pela amostra com a referência 18S (aldeia de Paio Pires, Seixal) nos casos do Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, que apresenta concentrações anormalmente elevadas nesses elementos. Observando os histogramas destes 6 metais, observa-se que a classe mais à direita encontra-se isolada das restantes, e os limites dessa classe são valores muito superiores aos do resto de cada distribuição. As caixas de bigodes, por sua vez, estão muito compactadas devido à presença desse valor anómalo. Existem mais valores anómalos ou “*outliers*” nestas 6 distribuições (definidos como os valores que se encontram a uma distância da mediana de pelo menos 1.5 vezes o comprimento do intervalo interquartil), mas à exceção do Cobre, que apresenta um *outlier* igualmente importante, são bastante menos significativos do que o da amostra 18S. As, Co e Cr também apresentam alguns *outliers* na parte direita da distribuição.

O Co, sendo o elemento com o histograma mais simétrico, tem uma média praticamente igual à mediana. Nos restantes casos a existência de *outliers* à direita contribui para que a média das distribuições seja significativamente superior à mediana. As, Cd, Cu e Ni têm médias cerca de 25-35% superiores à mediana, Cr e Fe cerca de 45%, e os restantes acima de 50% (o Mn apresenta uma média que é o dobro da mediana). O coeficiente de variação é pequeno para o Co (0.22), cerca de 0.7 para o As, Cr e Cu, cerca de 1 para Cd, Fe, Ni, Pb e Zn, e superior a 2 para o Mn.

Tabela 1 – Algumas estatísticas descritivas das concentrações nos 10 metais; média, mediana, desvio padrão, amplitude e intervalo interquartil são medidos em mg/kg; as restantes estatísticas são adimensionais.

	Média	Mediana	Desvio Padrão	Coef. Variação	Amplitude	Int. Interquartil	Coef. Assimetria	S'
As	4.16	3.36	2.87	0.69	11.90	3.33	1.55	0.24
Cd	0.27	0.22	0.26	0.95	1.32	0.20	3.35	0.26
Co	1.63	1.61	0.36	0.22	1.69	0.48	1.16	0.03
Cr	2.79	1.95	2.01	0.72	8.47	2.39	1.87	0.35
Cu	9.20	7.02	6.73	0.73	29.89	5.37	2.62	0.41
Fe	1206.87	834.77	1153.79	0.96	5982.89	748.81	3.69	0.50
Mn	40.00	19.81	87.60	2.19	470.78	18.46	5.05	1.09
Ni	1.49	1.10	1.68	1.13	9.11	0.65	4.55	0.61
Pb	14.82	9.72	17.42	1.18	86.32	7.72	3.34	0.66
Zn	59.37	37.89	65.81	1.11	324.08	20.74	3.69	1.04

Para ter uma ideia do grau de poluição associado às concentrações medidas, é importante efectuar uma comparação com os resultados de outros estudos publicados. Encontrou-se apenas um estudo de biomonitorização português (Branquinho et al., 2008) que avalia a deposição de metais através da espécie *Xanthoria parietina*, mas o único elemento em comum com o presente trabalho é o Fe. Nesse estudo, procura-se descrever as concentrações em Fe e restantes elementos nos biomonitores em função da distância a uma indústria de cimento, na zona da Serra da Arrábida, Setúbal, próxima dos locais onde foram colhidas três das amostras do presente trabalho (amostras 100, 102 e 107). Esse método permite obter alguns valores de base (“background values”) para as concentrações, isto é, valores que correspondem a pontos onde já não há influência da actividade industrial indicada. Para o Fe, são encontrados valores de base da ordem dos 500 mg/kg, enquanto que o valor médio obtido no presente trabalho é cerca de 1200 mg/kg, mais do dobro. Tendo em consideração que a média é muito influenciada pela amostra 18S, a mediana pode ser um termo de comparação mais adequado. Esta apresenta um valor de cerca de 800 mg/kg, superior em cerca de 60% ao valor de base encontrado para a zona próxima de Setúbal, no estudo referido.

Não existindo mais trabalhos em Portugal que utilizem a mesma espécie, procurou-se estudos realizados noutros países. Brunialti & Frati (2007), por exemplo, obtêm valores médios de concentração para os elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn, numa zona no centro-norte de Itália, junto ao mar Adriático, para duas campanhas de biomonitorização (1996 e 2003). Na Tabela 2 apresentam-se esses valores, juntamente com os deste trabalho (projecto Cryptosensores).

Tabela 2 – Valores médios e medianos e desvios padrão das concentrações registadas no projecto Cryptosensores, em mg/kg; valores médios e desvios padrão dos valores obtidos por Brunialti & Frati (2007), para os anos 1996 e 2003, em mg/kg.

	Cryptosensores			Brunialti & Frati (2007)			
	Média	Mediana	DP	1996		2003	
				Média	DP	Média	DP
Cd	0.27	0.22	0.26	0.20	0.09	0.20	0.17
Cr	2.79	1.95	2.01	1.60	1.00	2.70	1.00
Cu	9.20	7.02	6.73	9.10	5.10	9.04	4.05
Fe	1206.87	834.77	1153.79	509.00	377.00	634.00	311.00
Ni	1.49	1.10	1.68	2.05	1.46	3.05	2.83
Pb	14.82	9.72	17.42	7.66	5.14	2.43	1.85
Zn	59.37	37.89	65.81	32.30	13.50	47.80	26.90

Observa-se que a média de Cd para Lisboa e sul do Tejo (0.27) é superior às médias de 1996 e 2003 do trabalho italiano (0.20 para ambas), mas se considerarmos novamente que a mediana (0.22) é uma medida mais fiável, por causa da amostra 18S, temos valores praticamente iguais. Já a média do Cr (2.79) é consideravelmente superior à média do ano 1996 (1.60), mas semelhante à de 2003 (2.70), enquanto a do Cu é idêntica para ambos os anos. Tal como o Cd, os metais Fe, Ni, Pb e Zn têm médias bastante inflacionadas pela amostra 18S. No caso do Fe e Pb verificam-se diferenças muito significativas em relação às médias italianas. Já a mediana de Fe é um pouco mais próxima

das médias italianas (aproximadamente 500 e 600), mas ainda assim significativamente superior. Isto permite concluir que a área portuguesa em estudo apresenta concentrações significativamente mais elevadas de Fe. O mesmo tipo de conclusão se tira para o Pb. Quanto ao Ni, aquela região de Itália apresenta valores médios (2 e 3 mg/kg) mais elevados que os biomonitorios deste projecto (1.5), pelo que mesmo com a presença da amostra 18S os níveis médios de Ni na região de Lisboa são metade da média de 2003 no estudo italiano. Por último, a média de Zn nas amostras do projecto Cryptosensores é quase o dobro da média de 1996 e cerca de 25% superior ao valor de 2003. A mediana, por sua vez, está entre os valores médios de 1996 e 2003.

Um outro estudo, Cuny et. al (2004), sobre uma zona muito industrializada no norte de França, fornece valores médios para as concentrações de um conjunto de 7 metais em *Xanthoria*, entre os quais o As, Cd, Ni, Pb e Zn. O trabalho incide sobre duas campanhas, em 1995 e 2003, concluindo-se que não existem diferenças significativas entre ambas, pelo que apenas se comparou com a campanha mais recente. Nesse estudo são ainda indicadas as concentrações em “talos não poluídos” de *Xanthoria parietina*, embora não expliquem como foram obtidos esses valores. Na Tabela 3 apresentam-se os valores médios do projecto Cryptosensores e os deste estudo francês, para os 5 metais em comum, e, na coluna mais à direita, os tais valores dos “talos não poluídos”.

Tabela 3 – Valores médios e medianos e desvios padrão das concentrações registadas no projecto Cryptosensores, em mg/kg; valores médios e desvios padrão dos valores obtidos por Cuny et al. (2004), para 2003, em mg/kg; valores de “talos não poluídos”, em mg/kg, indicados no mesmo estudo.

	Cryptosensores			Cuny et al. (2004)		
	Média	Mediana	DP	Média	DP	Talos não poluídos
As	4.16	3.36	2.87	3.00	1.93	0.50
Cd	0.27	0.22	0.26	0.90	0.53	0.20
Ni	1.49	1.10	1.68	13.00	10.14	1.00
Pb	14.82	9.72	17.42	41.00	36.42	1.50
Zn	59.37	37.89	65.81	186.00	127.51	7.20

O valor médio de As apresentado por Cuny et. al (2004) é menor em 30% que o da zona de Lisboa, enquanto os restantes elementos apresentam médias muito superiores às de Lisboa, mesmo quando estas últimas são calculadas com a amostra 18S. As médias de Cd e Zn para aquela zona de França são superiores em cerca de 200%, enquanto a de Ni é superior em 750%, e a de Pb em 170%. Em relação aos “talos não poluídos”, as médias (e medianas) de As, Pb e Zn em Lisboa são muito superiores, existindo semelhança apenas entre as medianas de Cd e de Ni com esses valores “não poluídos”.

Num outro estudo (Yenisoy-Karakaş & Tuncel, 2004) realizado na região do Egeu, Turquia, bastante urbanizada e industrializada, são fornecidos valores da mediana das concentrações em As, Fe, Mn e Pb, entre outros elementos. O valor de As (3.4 mg/kg) é muito semelhante ao dos Cryptosensores, o de Mn (25 mg/kg) é superior em 26%, e os outros dois, Fe e Pb, são significativamente superiores,

em 40 e 57%, respectivamente. Por último, procurou-se um termo de comparação para o Cobalto, tendo-se encontrado o estudo realizado por Gür & Yaprak (2011), que incide sobre uma zona próxima de uma central elétrica a carvão, também na região do Egeu, Turquia. Esse estudo revela níveis de concentração junto a esta central elétrica muito elevados, quando comparados com os da região de Lisboa. Para o Co, a média é 4 vezes superior. Isto permite apenas afirmar que a concentração média de Co em Lisboa é muito menor que aquela que se verifica junto à central, e portanto não devem existir concentrações elevadas deste elemento, o que está de acordo com o conhecimento geral que se tem do mesmo.

Apresenta-se agora os resultados da Análise em Componentes Principais. Os valores próprios associados aos Eixos Factoriais obtidos pela ACP estão indicados na Tabela 4. Na Tabela 5 apresentam-se as correlações entre as variáveis e as Componentes Principais. De modo a visualizar facilmente a informação contida na nuvem de pontos original, esta foi projectada nos eixos mais importantes, segundo os critérios apresentados por Pereira & Sousa (1988). Assim, foram escolhidos os primeiros eixos que explicam uma boa percentagem da inércia da nuvem (>80%), ou seja, os dois primeiros. Estes são também os únicos cujos valores próprios têm um valor superior a 1.

Tabela 4 – Valores próprios e percentagem de Inércia da nuvem explicada por cada eixo; à direita, percentagem de Inércia acumulada.

Eixo Factorial	Valor Próprio	% Exp	% Acum
F1	6.78	67.77	67.77
F2	1.57	15.73	83.50
F3	0.56	5.62	89.12
F4	0.49	4.94	94.06
F5	0.25	2.49	96.55
F6	0.15	1.49	98.04
F7	0.11	1.14	99.18
F8	0.04	0.39	99.57
F9	0.04	0.37	99.94
F10	0.01	0.06	100.00

Tabela 5 – Coeficientes de correlação dos metais pesados com as Componentes Principais (CP).

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
As	0.46	-0.76	0.30	-0.26	0.19	-0.04	0.12	0.01	-0.02	0.01
Cd	0.89	0.25	-0.10	-0.16	-0.22	-0.16	0.14	0.07	0.06	0.01
Co	0.76	0.03	0.42	0.48	-0.01	-0.13	-0.05	0.02	0.00	0.00
Cr	0.39	-0.86	-0.11	0.04	-0.27	0.06	-0.12	0.03	0.01	-0.01
Cu	0.75	-0.23	-0.46	0.35	0.17	0.03	0.11	0.01	-0.02	0.01
Fe	0.96	0.03	-0.07	-0.10	0.17	0.00	-0.13	-0.04	0.14	0.01
Mn	0.93	0.28	0.03	-0.14	0.06	0.09	-0.12	0.10	-0.07	0.03
Ni	0.98	0.16	-0.02	-0.09	0.08	0.01	-0.02	0.03	-0.03	-0.07
Pb	0.96	0.02	-0.11	-0.11	-0.09	-0.14	-0.05	-0.13	-0.09	0.01
Zn	0.90	0.18	0.20	0.05	-0.13	0.27	0.12	-0.06	0.01	0.00

A escolha destes eixos também faz sentido à luz das correlações das componentes principais com os 10 metais. A componente CP1, correspondente ao eixo F1, é a que apresenta as correlações mais elevadas com os elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, enquanto CP2, correspondente ao eixo F2, apresenta as correlações mais elevadas com o As e Cr. As restantes componentes apresentam correlações sempre inferiores a 0.5, e a projeção da nuvem de pontos segundo os eixos respectivos não traz informação adicional importante.

Na Figura 14 pode-se observar a projeção das variáveis segundo o plano formado pelos eixos F1 e F2. Pode-se concluir que as variáveis As e Cr apresentam uma elevada correlação entre si, verificando-se o mesmo entre as variáveis Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Entre os dois grupos não há qualquer relação – são independentes. O Co aparece projectado junto ao segundo grupo, mas, tal como o Cu, não é tão bem representado como o Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (não está tão próximo da circunferência). É expectável que o Co esteja bem correlacionado com estes 6 metais, mas não tão fortemente como entre eles, e que o Cu esteja ainda menos correlacionado. A consulta da matriz de correlação, vide Tabela 6, permite quantificar estas relações.

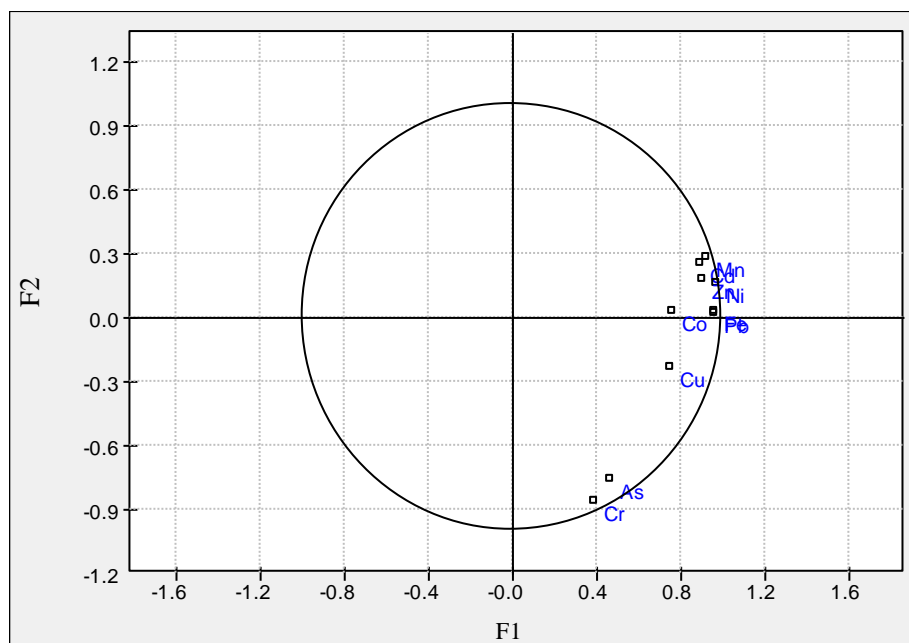


Figura 14 – Elementos projetados segundo as suas coordenadas nos dois primeiros eixos factoriais.

Tabela 6 – Matriz de correlação entre os metais; diagonal inferior: coeficientes de Pearson; diagonal superior: coeficientes de Spearman.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
As	1	0.08	0.35	0.67	0.39	0.61	0.57	0.70	0.53	0.53
Cd	0.22	1	0.18	0.29	0.25	0.21	0.32	0.33	0.40	0.33
Co	0.33	0.58	1	0.33	0.62	0.29	0.33	0.44	0.28	0.53
Cr	0.72	0.17	0.25	1	0.64	0.65	0.71	0.72	0.52	0.62
Cu	0.34	0.58	0.53	0.51	1	0.66	0.40	0.71	0.46	0.44
Fe	0.44	0.83	0.66	0.33	0.72	1	0.59	0.81	0.59	0.49
Mn	0.26	0.88	0.65	0.12	0.57	0.92	1	0.69	0.65	0.64
Ni	0.36	0.91	0.69	0.22	0.69	0.96	0.97	1	0.70	0.60
Pb	0.41	0.91	0.65	0.38	0.71	0.92	0.89	0.94	1	0.56
Zn	0.31	0.83	0.76	0.22	0.56	0.82	0.88	0.89	0.82	1

Como se tinha visto, entre o Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn as correlações (segundo Pearson) são muito fortes (>0.8), e o Co também apresenta boas correlações com estes (0.6-0.7). O Cu também apresenta correlações dessa ordem com aqueles 6 elementos, e de 0.5 com o Co. Cr e As estão bem correlacionados entre si (0.7), e bastante menos com os outros elementos, podendo-se considerar independentes em alguns casos, como com o Cd e Mn.

Observando agora a Figura 15, pode-se concluir sobre quais as amostras que mais contribuem para a formação dos eixos F1 e F2. No primeiro caso, é naturalmente a amostra 18S, cuja projeção está muito afastada das restantes amostras. Trata-se de uma amostra colhida junto à antiga Siderurgia Nacional, no Seixal, onde as camadas superficiais dos solos devem estar ainda bastante contaminadas com as partículas de metais que foram sendo depositadas ao longo dos anos de funcionamento da siderurgia. A ressuspensão destas partículas leva à sua acumulação nos líquenes. Outras amostras, como a 30 (zona industrial do Barreiro), a 22 (avenida da Liberdade) e a 66 (Parque Urbano de Vale Fundão, Chelas), também apresentam valores significativos de concentração nos metais que são explicados pelo eixo F1, mas com uma magnitude bastante menor que a do *outlier* 18S. As concentrações registadas na amostra 30 também devem ter uma origem industrial, enquanto a amostra 22 deve estar associada ao tráfego rodoviário (emissões dos automóveis, desgaste de componentes destes, como pneus e travões, e desgaste do pavimento). A amostra 66 foi colhida num parque urbano, com proximidade de estradas, mas também está na vizinhança (cerca de 1 Km) da ex-fábrica do Braço de Prata. Contudo, a amostra 67, colhida num local bastante próximo da 66, é projectada no extremo oposto do eixo F1. Isto leva a crer que as características geográficas e/ou climáticas da zona estejam a contribuir para que apenas um dos locais seja exposto à fonte destes elementos, qualquer que seja essa fonte.

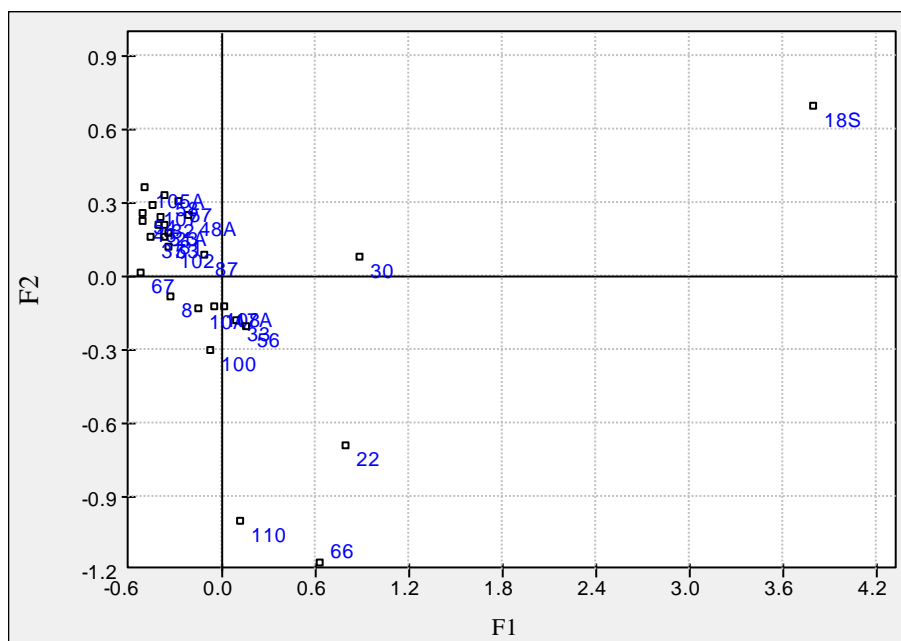


Figura 15 – Projeção das amostras segundo os dois primeiros eixos factoriais.

Para o eixo F2 podemos identificar as amostras 66, 110 e 22 como as que mais contribuem para a sua formação. A amostra 66, já descrita anteriormente, também é rica em As e Cr. O primeiro elemento costuma estar associado a processos de *smelting* de metais não ferrosos, como o Pb, Cu e Zn, e à produção de energia a partir de combustíveis fósseis (Järup, 2003), e ainda ao fabrico e utilização de pesticidas e de conservantes para madeiras. A origem da elevada concentração verificada em Vale Fundão pode estar novamente relacionada com a proximidade à zona do Braço de Prata, e o facto da amostra 67 apresentar baixas concentrações em As (e Cr), pode ser um resultado das condições geográficas/climáticas. Também se pode pôr a hipótese de existir outra fonte pontual, como por exemplo bancos de jardim cuja madeira foi tratada com conservantes, mas fica por explicar a origem dos metais associados ao eixo F1. Em relação ao Cr, este elemento costuma estar associado à produção de aços e outras ligas metálicas, tintas e pigmentos, “*chrome plating*”, e conservantes de madeiras (Baral & Engelken, 2002). As mesmas hipóteses que se colocaram para o As são aplicáveis a este elemento. A amostra 110 também é rica em As, e está localizada na Sobreda (Almada), junto a uma quinta, pelo que se pode assumir como causa provável a utilização de pesticidas. A amostra 22 apresenta uma concentração elevada em Cr, e, como já foi referido, foi recolhida numa zona fortemente urbanizada e com muito tráfego, pelo que a sua origem deve estar relacionada com estes factores.

Pode-se então concluir que o eixo F1 está a reflectir em grande parte a actividade industrial presente e passada nas amostras 30 e 18S, respectivamente, e um conjunto de variáveis antropogénicas relacionadas com um grande nível de urbanização, nomeadamente o tráfego rodoviário, na amostra 22. O eixo F2 não tem uma origem tão óbvia, mas pode-se hipotizar que a proximidade à zona do Braço de Prata, a aplicação de conservantes em madeiras ou a utilização de pesticidas possam ser os responsáveis pela sua génese.

3.2. Variografia

Nas Figura 16, 17 e 18 apresentam-se os variogramas experimentais (a verde) e os modelos ajustados (a azul) para as direcções 45° e -45°, para cada um dos metais. Como referido na Metodologia, os variogramas das variáveis Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram calculados e modelados sem a amostra 18S, o que em alguns casos trouxe melhorias significativas na forma do variograma, e facilitou o processo de modelação. Não foi necessário recorrer a variogramas omnidireccionais em nenhuma das variáveis, tendo-se modelado uma estrutura anisótropa em todas.

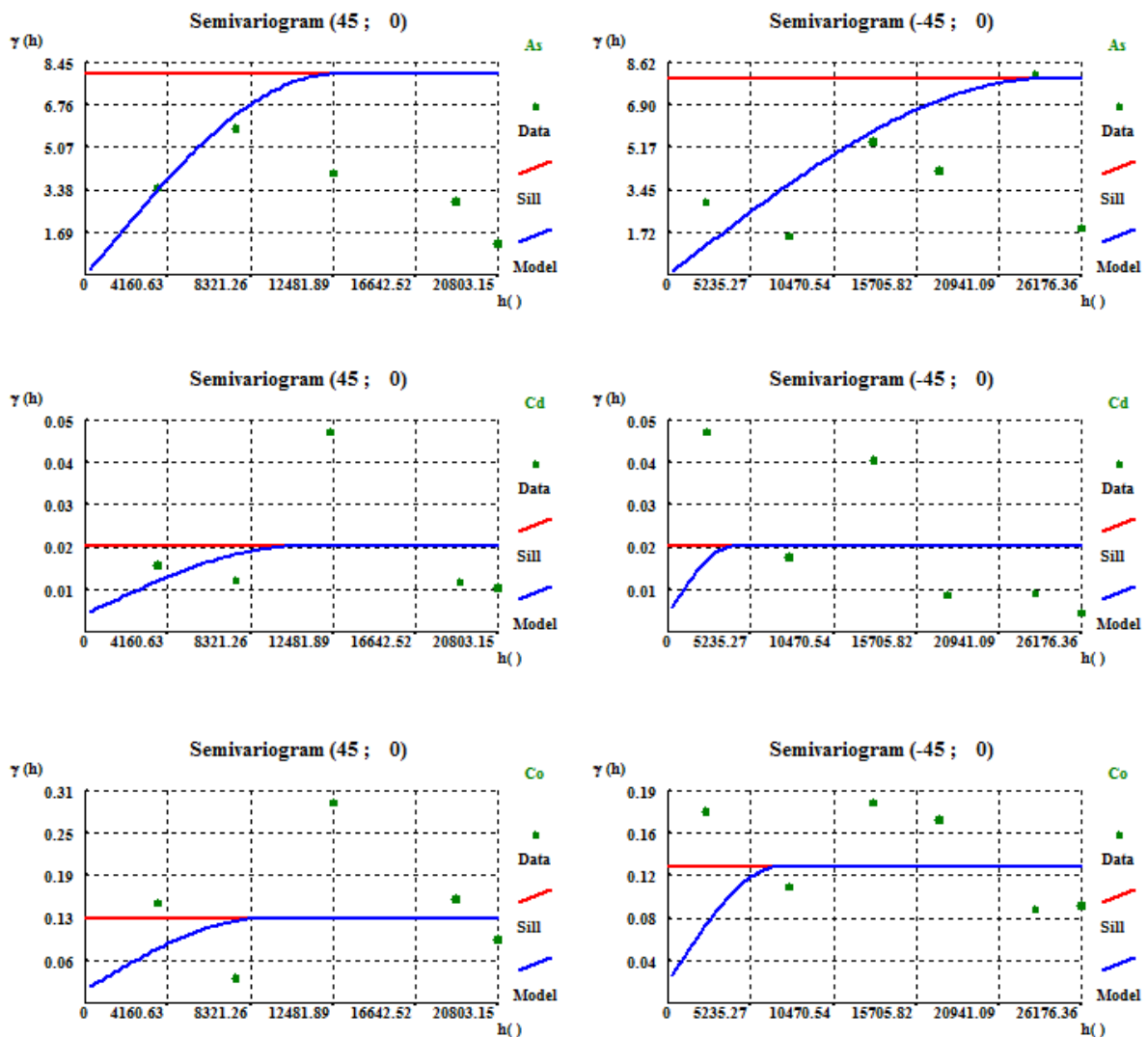


Figura 16 – Variogramas experimentais dos elementos As, Cd e Co, para as direcções 45° (esq.) e -45° (dir.). As ordenadas são medidas em mg^2/kg^2 , e as abcissas em metros.

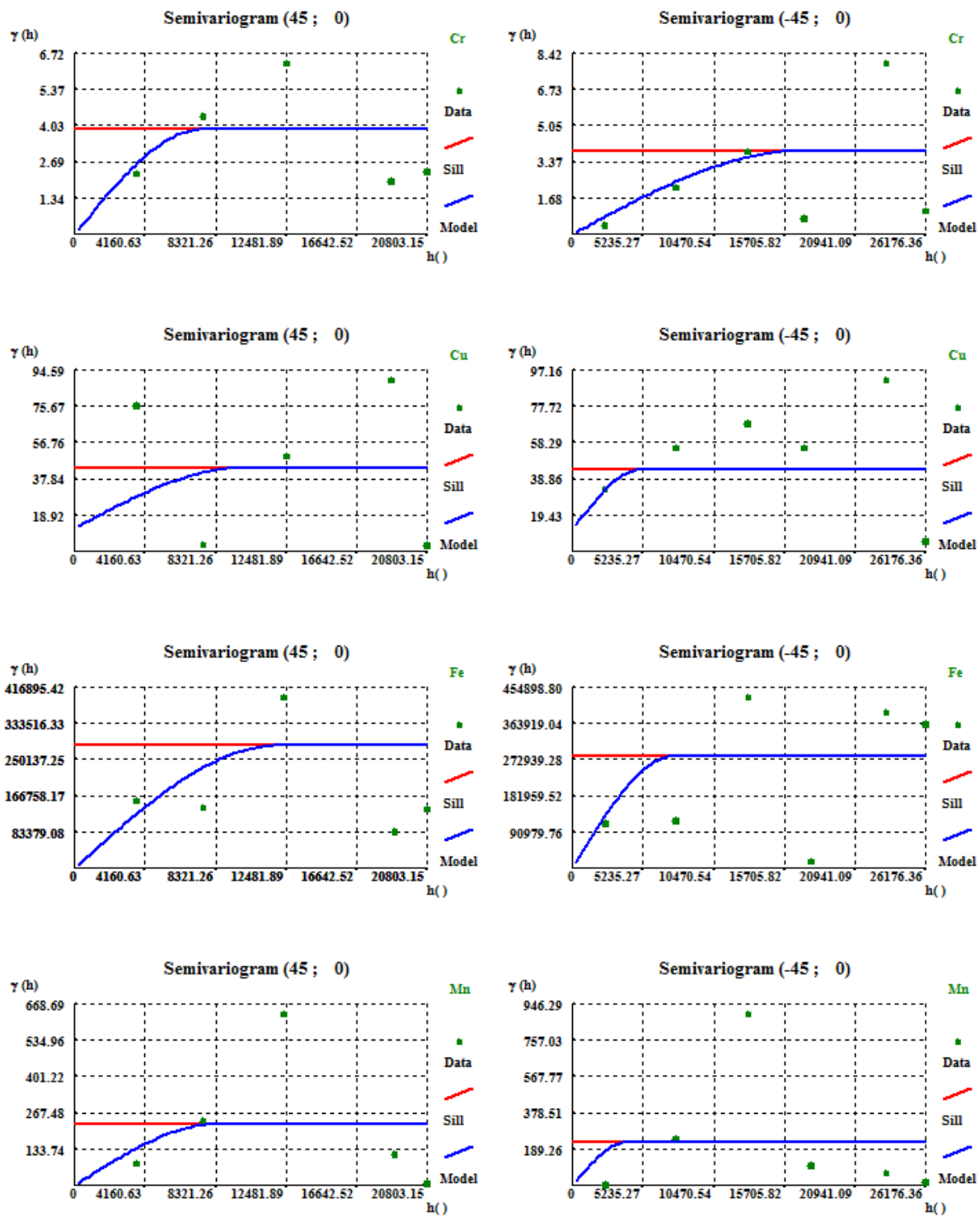


Figura 17 – Variogramas experimentais dos elementos Cr, Cu, Fe e Mn, para as direções 45° (esq.) e -45° (dir.). As ordenadas são medidas em mg^2/kg^2 , e as abcissas em metros.

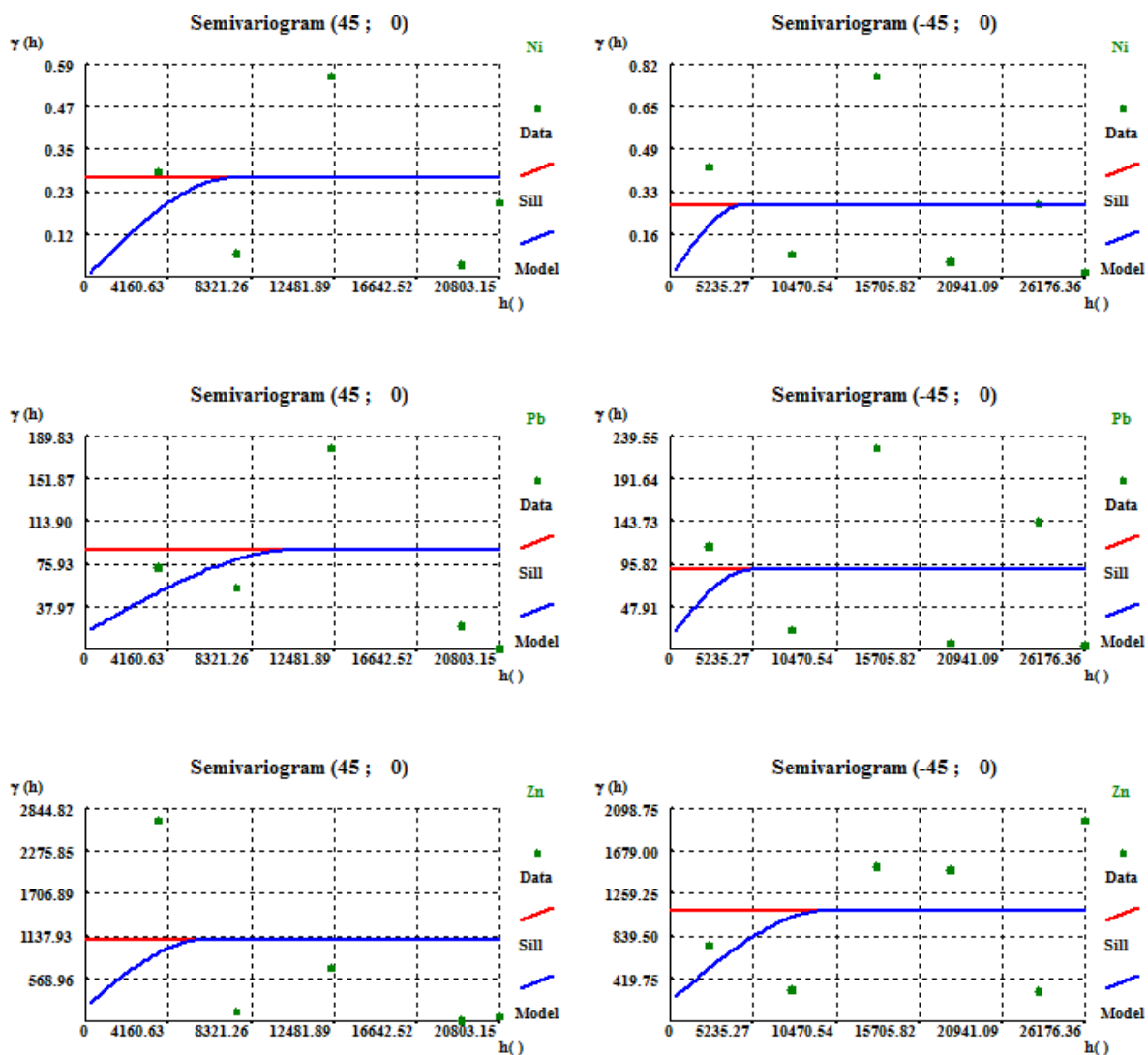


Figura 18 – Variogramas experimentais dos elementos Ni, Pb e Zn, para as direções 45° (esq.) e -45° (dir.). As ordenadas são medidas em mg^2/kg^2 , e as abscissas em metros.

Tabela 7 – Abscissas dos variogramas experimentais e número de pares de pontos utilizados no cálculo de cada valor do variograma (à esquerda, direção 45°; à direita, direção -45°).

$h(m)$	Pares de pontos	$h(m)$	Pares de pontos
3654.896	12	2376.504	4
7571.854	10	7634.607	4
12485.82	6	12957.51	25
18690.58	3	17147.54	10
20803.15	1	23268.27	9
		26176.36	12

Na Tabela 8 estão sumariados os parâmetros (direção de maior continuidade espacial e respectiva amplitude, direção de menor continuidade espacial e respectiva amplitude, variância ou patamar e

efeito de pepita) dos modelos de variograma (esféricos) ajustados aos variogramas experimentais dos 10 elementos (com a correção da variância e efeito de pepita, nos casos do Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, para ter em conta a variabilidade total das 28 amostras). Os elementos As, Cr e Zn apresentam como direção principal a direção -45°, enquanto que para os restantes a direção 45° é a principal.

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos esféricos ajustados aos variogramas experimentais; Dir 1 – direção de maior continuidade espacial; a1 – amplitude segundo a direção 1 (m); Dir 2 – direção de menor continuidade espacial; a2 – amplitude segundo a direção 2 (m); Var – variância ou patamar (mg^2/kg^2); C0 – efeito de pepita (mg^2/kg^2).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Dir 1	-45°	45°	45°	-45°	45°	45°	45°	45°	45°	-45°
a1	24000	10800	9000	17000	10000	12000	8500	7500	10800	10000
Dir 2	45°	-45°	-45°	45°	-45°	-45°	-45°	-45°	-45°	45°
a2	12500	4000	7000	7500	5000	7500	4000	4500	5000	6000
Var	7.97	0.06	0.13	3.88	43.68	1283679.93	7399.86	2.74	292.50	4176.61
C0	0	0.01	0.02	0	12.00	0	0	0	49.34	761.72

3.3. Variáveis auxiliares

As variáveis de uso do solo identificadas na vizinhança das amostras a partir da carta CORINE Land Cover foram: 111 - Tecido urbano contínuo; 112 - Tecido urbano descontínuo; 121 - Indústria, comércio e equipamentos gerais; 122 - Redes viárias e ferroviárias e espaços associados; 123 - Zonas portuárias; 124 - Aeroportos; 133 - Áreas em construção; 141 - Espaços verdes urbanos; 142 - Equipamentos desportivos e de lazer; 211 - Culturas anuais de sequeiro; 242 - Sistemas culturais e parcelares complexos; 243 - Agricultura com espaços naturais; 311 - Florestas de folhosas; 312 - Florestas de resinosas; 313 - Florestas mistas; 324 - Espaços florestais degradados, cortes e novas plantações; 411 - Pais. A matriz de correlação entre as proporções de usos do solo na vizinhança das amostras e as concentrações em metais apresenta-se nas Tabela 9 e 10.

Tabela 9 – Matriz de correlação entre as concentrações de metais e as proporções de usos do solo das categorias 111 a 142.

	111	112	121	122	123	124	133	141	142
As	-0.31	0.35	0.01	-0.24	0.06	-0.05	-0.03	-0.05	-0.18
Cd	0.21	-0.08	0.49	-0.02	-0.13	-0.06	-0.01	-0.19	-0.11
Co	0.01	-0.27	0.37	0.01	0.26	-0.17	0.09	0.22	-0.06
Cr	-0.12	0.43	-0.12	-0.13	-0.10	-0.14	0.10	0.01	-0.19
Cu	0.19	0.19	0.22	0.02	0.03	-0.10	0.09	-0.09	-0.12
Fe	-0.10	0.18	0.34	-0.08	0.02	-0.10	-0.01	-0.19	-0.14
Mn	-0.11	0.01	0.38	-0.07	-0.06	-0.06	0.00	-0.11	-0.08
Ni	0.00	0.04	0.42	-0.05	-0.03	-0.08	-0.03	-0.12	-0.10
Pb	0.07	0.12	0.46	-0.10	-0.07	-0.07	-0.03	-0.20	-0.16
Zn	-0.06	-0.11	0.38	-0.10	-0.03	-0.10	-0.04	0.12	-0.12

Tabela 10 – Matriz de correlação entre as concentrações de metais e as proporções de usos do solo das categorias 211 a 411.

	211	242	243	311	312	313	324	411
As	-0.19	-0.09	0.28	0.00	-0.24	0.17	-0.10	-0.20
Cd	-0.07	-0.01	-0.09	-0.03	0.03	-0.14	-0.03	-0.02
Co	-0.13	-0.03	-0.01	-0.10	-0.20	-0.01	0.02	-0.06
Cr	0.06	-0.27	0.02	-0.12	-0.15	0.10	0.01	-0.17
Cu	-0.12	-0.12	-0.05	-0.12	-0.23	-0.10	-0.03	-0.15
Fe	-0.06	0.10	0.04	-0.06	-0.16	0.02	-0.09	-0.13
Mn	0.02	0.13	-0.07	-0.05	-0.05	-0.02	-0.03	-0.06
Ni	-0.07	0.08	-0.02	-0.05	-0.15	-0.01	-0.10	-0.11
Pb	-0.05	0.07	-0.12	-0.09	-0.12	0.00	-0.08	-0.10
Zn	-0.05	0.06	-0.10	-0.06	-0.10	0.00	-0.09	-0.06

Estes resultados mostraram que não existiam correlações significativas entre as concentrações de metais e nenhum destes usos do solo. Isto parece ser, essencialmente, uma consequência dos dados utilizados, pois na realidade verificou-se que a proximidade a indústrias e, portanto, um uso do solo do tipo industrial, deve estar associado a níveis elevados de deposição de metais, como indicado pelas amostras 18S e 30. Contudo, a carta CORINE Land Cover tem algumas características que podem ter conduzido a estes resultados, nomeadamente o facto de existir um tipo de uso do solo (121) que engloba áreas industriais, áreas ligadas ao comércio e equipamentos gerais, que à partida terão níveis diferentes de emissões de metais para a atmosfera.

Por outro lado há que ter em conta, como foi referido na Metodologia, que a classificação dos usos do solo nesta carta é feita a partir de imagens de satélite, e que há um processo de generalização cartográfica semi-automático, pelo que não é de estranhar que se tenha obtido estes resultados. Isto motivou um olhar mais crítico sobre a classificação proposta no CORINE Land Cover, o que conduziu à ideia de tentar agrupar algumas das classes de usos do solo, consoante a sua similitude na óptica do tipo de poluição a que pudessem estar associadas. Assim, ensaiou-se um conjunto de reclassificações, por exemplo o agrupamento das diferentes classes da 3ª categoria (Florestas e meios naturais) numa só classe, uma vez que à partida não há nada que justifique que as florestas de folhosas e as de resinosas contribuam de forma diferente para a poluição com metais pesados. No final, nenhuma reclassificação teve sucesso em evidenciar relações fortes entre os usos do solo e as concentrações em metais.

Quanto às variáveis relacionadas com as formações geológicas, foram identificadas as seguintes: a - Aluviões; PAF - Camadas de Alfeite; FI_B - Complexo de Benfica: Conglomerados, arilitos arcósicos, argilitos, Calcários de Alfovelos; C3* - Complexo vulcânico de Lisboa; C2 - Cretácio médio: Calcários de Barcarena, Calcários com Rudistas, Calcários de Costa d'Arnes, Grés de Furadouro, Calcários de Mamarrosa e Carrajão, Calcários Tentúgal; D - dunas; ML - Miocénico de Lisboa; Q - Terraços, Areias e Cascalheiras. Novamente se obtiveram resultados pouco interessantes, com correlações fracas entre as proporções destas formações geológicas identificadas na vizinhança das amostras, e as

concentrações nos 10 metais. Este resultado está de acordo com o facto de a zona em estudo ser bastante urbanizada e, como tal, as principais fontes de poluição atmosférica serem antropogénicas.

Tabela 11 – Matriz de correlação entre as variáveis do tipo geológico e as concentrações em metais.

	a	PAF	FI_B	C3*	C2	D	ML	Q
As	-0.04	0.15	-0.06	-0.20	-0.06	-0.17	0.22	-0.18
Cd	-0.13	0.38	-0.07	-0.09	-0.13	0.00	-0.18	-0.02
Co	0.09	-0.03	0.16	0.03	-0.06	-0.15	0.01	0.08
Cr	-0.08	0.01	-0.05	-0.03	-0.02	-0.04	0.19	-0.23
Cu	-0.02	0.03	-0.10	-0.02	-0.07	-0.12	0.15	-0.13
Fe	-0.08	0.37	-0.12	-0.19	-0.11	-0.09	-0.04	-0.09
Mn	-0.09	0.35	-0.08	-0.11	-0.05	-0.01	-0.18	0.01
Ni	-0.06	0.34	-0.10	-0.09	-0.06	-0.08	-0.12	-0.05
Pb	-0.10	0.30	-0.13	-0.20	-0.12	0.07	-0.06	-0.04
Zn	-0.05	0.26	0.09	0.06	-0.13	-0.05	-0.21	-0.01

Passando agora às variáveis estritamente quantitativas, apresenta-se na Tabela 12 os resultados para o primeiro grupo dessas variáveis, constituído pela Altitude (alt), Distância ao Mar (d_mar) e Distância aos Estuários (d_est). São variáveis que podem influenciar, principalmente, aspectos eco-fisiológicos dos biomonitores, e que apenas de forma muito indirecta podem estar associadas a fontes de poluição. Novamente se obteve baixas correlações, o que pode ser mais um reflexo de que o principal factor que afecta as concentrações nas zonas mais urbanizadas é a actividade humana.

Tabela 12 – Matriz de correlação entre as variáveis Altitude (alt), Distância ao Mar (d_mar) e Distância aos Estuários (d_est), e as concentrações em metais.

	alt	d_mar	d_est
As	0.07	-0.22	-0.13
Cd	-0.35	0.08	-0.25
Co	0.07	-0.09	-0.14
Cr	-0.03	-0.11	-0.19
Cu	-0.18	-0.11	-0.25
Fe	-0.20	-0.10	-0.17
Mn	-0.20	-0.01	-0.18
Ni	-0.20	-0.05	-0.21
Pb	-0.34	0.12	-0.28
Zn	-0.10	-0.03	-0.14

As variáveis do segundo grupo de variáveis quantitativas, muito associadas a medidas indirectas de poluição, também se revelaram pouco correlacionadas com as concentrações em metais, como indicado na Tabela 13. O nível de detalhe dos dados utilizados foi o possível, mas não o adequado, uma vez que pontos contidos na mesma freguesia/município ficaram associados a um mesmo valor da variável auxiliar, o que condicionou as correlações calculadas.

Tabela 13 – Matriz de correlação entre as variáveis de População residente por freguesia (Pres), População presente por freguesia (Ppre), Densidade de edifícios por freguesia (dens), Consumo de electricidade total por município (kT) e Consumo de electricidade na indústria por município (kl) e as concentrações em metais.

	Pres	Ppre	dens	kT	kl
As	0.24	0.24	-0.03	-0.07	0.20
Cd	-0.03	-0.04	0.02	-0.14	0.23
Co	-0.01	-0.01	0.11	0.01	0.24
Cr	0.26	0.27	0.23	0.16	0.18
Cu	-0.17	-0.15	0.39	0.13	0.22
Fe	-0.10	-0.10	-0.04	-0.13	0.39
Mn	-0.09	-0.10	-0.15	-0.14	0.38
Ni	-0.05	-0.06	-0.02	-0.10	0.38
Pb	-0.02	-0.03	0.05	-0.12	0.30
Zn	0.05	0.05	-0.06	-0.05	0.34

A última variável do tipo quantitativo apresentou resultados igualmente pouco interessantes, não se tendo encontrado nenhuma correlação significativa entre a distância a estradas (com diferentes níveis de tráfego) calculada no ArcMap e as concentrações em metais pesados. Novamente se pode assumir que estes resultados são uma consequência dos dados utilizados, uma vez que não é fácil caracterizar de forma rigorosa os níveis de tráfego registados na área de estudo, por não existirem muitas vezes medições em muitas estradas importantes. Para além disso, a própria localização das amostras não contribui para evidenciar o impacto do tráfego nas emissões de metais, uma vez que apenas algumas (como a 22) foram colhidas junto às principais estradas.

Tabela 14 – Matriz de correlação entre as 4 variáveis de distância a estradas e as concentrações em metais. CL1: TMDA < 10.000; CL2: 10.000 < TMDA < 50.000; CL3: 50.000 < TMDA < 90.000; CL4: TMDA > 90.000 veículos por dia.

	CL1	CL2	CL3	CL4
As	0.08	0.09	0.07	-0.19
Cd	-0.10	0.08	0.14	0.08
Co	-0.05	-0.01	-0.05	-0.15
Cr	0.39	-0.14	-0.03	-0.21
Cu	0.23	-0.19	-0.12	-0.19
Fe	-0.09	0.11	0.22	-0.09
Mn	-0.19	0.16	0.22	-0.02
Ni	-0.11	0.14	0.16	-0.05
Pb	-0.03	0.12	0.15	0.07
Zn	-0.08	0.10	0.13	-0.05

De um modo geral pode-se afirmar que o reduzido número de amostras pode ter contribuído para que não se detectassem correlações fortes entre as concentrações de metais e as variáveis auxiliares.

O último ensaio consistiu em efectuar uma Análise em Componentes Principais para o conjunto de todas as variáveis auxiliares, e projectar as concentrações em metais segundo os principais eixos

factoriais obtidos. Esta análise resultou num conjunto de 10 eixos, todos com valores próprios superiores a 1, e que, no total, explicavam uma percentagem de inércia de cerca de 80%. Na Figura 19 apresenta-se o plano factorial construído a partir dos 2 primeiros eixos factoriais obtidos, e respectivas projecções das variáveis auxiliares, enquanto na Figura 20 se apresentam as concentrações em metais, projectadas em suplementar (não intervieram na construção dos eixos).

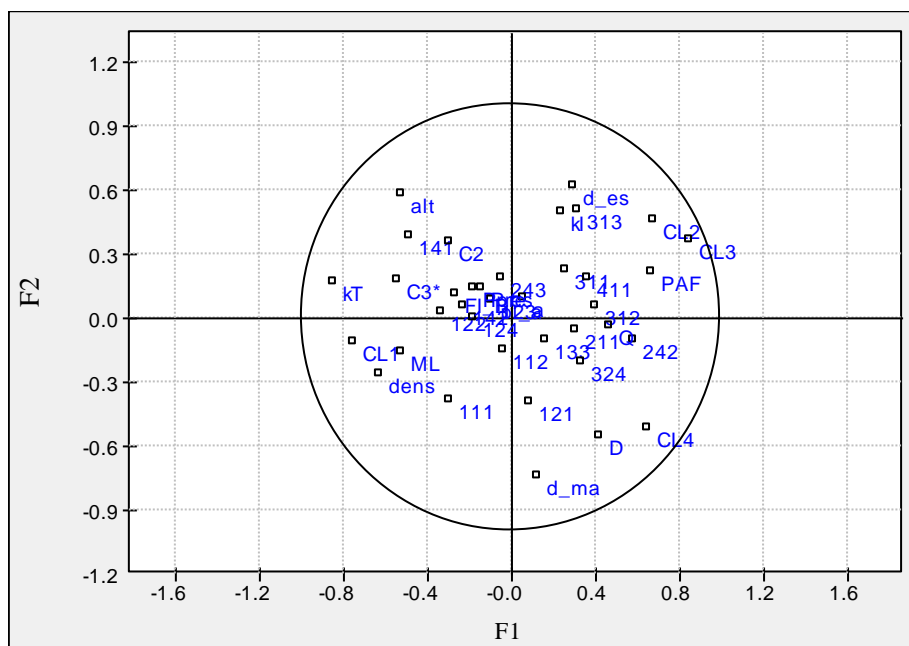


Figura 19 – Projecção das variáveis auxiliares segundo os eixos factoriais F1 e F2. Os códigos utilizados para as variáveis são os mesmos das tabelas anteriores.

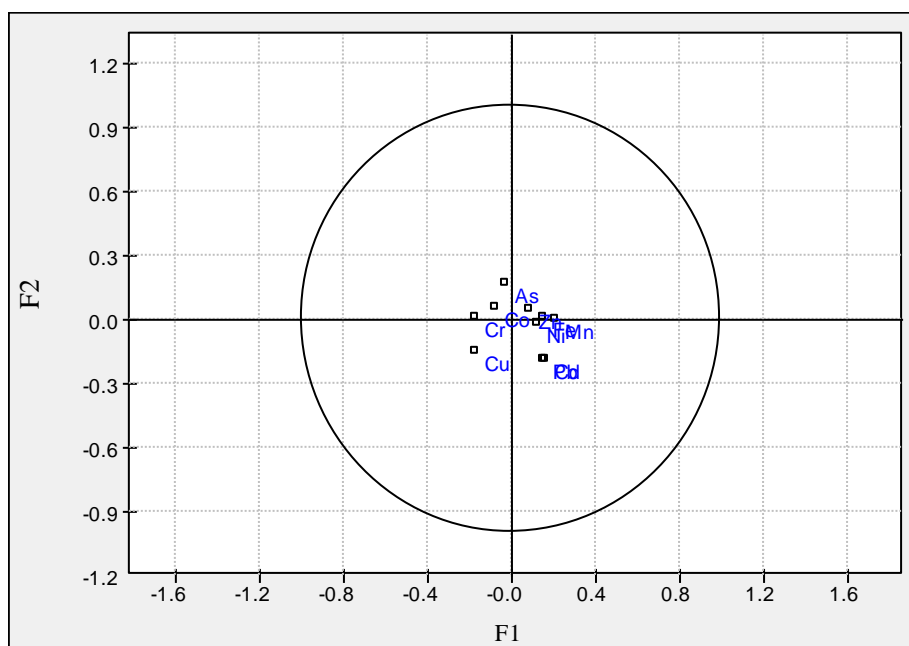


Figura 20 – Projecção das concentrações em metais (em suplementar) nos eixos factoriais F1 e F2.

Em todos os pares de eixos se observa que as concentrações em metais são sempre projectadas próximo da origem do referencial, o que significa que os eixos não explicam bem estas variáveis. Observando a matriz de correlação entre as 10 primeiras Componentes Principais e os metais, Tabela 15, tira-se a mesma conclusão, o que levou a pôr de lado a utilização de variáveis auxiliares como condicionante da simulação dos mapas de concentrações.

Tabela 15 – Matriz de correlação entre as Componentes Principais (obtidas pela ACP das variáveis auxiliares) e as concentrações em metais.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
As	-0.03	0.17	0.06	0.35	0.16	0.04	0.33	0.09	-0.02	0.13
Cd	0.16	-0.19	-0.10	0.13	-0.03	-0.01	-0.08	0.07	0.29	0.03
Co	-0.08	0.06	0.16	0.10	-0.02	-0.21	-0.13	-0.07	0.15	-0.16
Cr	-0.18	0.01	-0.06	0.24	0.00	0.29	0.38	-0.01	0.08	0.08
Cu	-0.17	-0.15	-0.05	0.17	0.20	0.15	-0.01	-0.07	0.20	-0.03
Fe	0.15	0.01	-0.06	0.27	0.19	0.01	0.03	0.04	0.16	0.04
Mn	0.21	0.00	-0.08	0.17	0.03	-0.06	-0.03	0.01	0.13	-0.02
Ni	0.12	-0.02	-0.07	0.23	0.07	-0.03	-0.05	0.08	0.20	0.00
Pb	0.15	-0.19	-0.10	0.24	0.06	0.01	0.04	0.13	0.20	-0.07
Zn	0.09	0.05	-0.05	0.15	-0.09	-0.12	-0.06	0.07	0.16	-0.04

3.4. Avaliação dos mapas simulados

Como se viu na secção 3.1, as variáveis de concentrações em metais aparecem associadas em dois grupos, de acordo os coeficientes de correlação: 1) Cádmiu, Cobalto, Cobre, Ferro, Manganês, Níquel, Chumbo e Zinco; 2) Arsénio e Crómio. No método de co-simulação a partir de outros metais, o Ferro e o Arsénio foram seleccionados dos respectivos grupos para serem simulados em primeiro lugar, de acordo com os critérios indicados na Metodologia. O Crómio foi co-simulado a partir do Arsénio, enquanto no outro grupo a ordem foi: Ferro, Níquel, Manganês, Chumbo, Cádmiu, Zinco, Cobalto e Cobre.

Para se efectuar as simulações dos mapas de concentrações a partir das Componentes Principais, foi necessário simular os mapas das coordenadas na CP1, que revelou ser a componente mais fortemente correlacionada com os metais Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, e na CP2, correlacionada com o As e com o Cr. Para tal, começou-se por calcular e modelar os variogramas experimentais de CP1 (sem a amostra 18S) e CP2, que se apresentam na Figura 21. Os parâmetros dos modelos encontram-se na Tabela 16, já com a correção da variância de CP1.

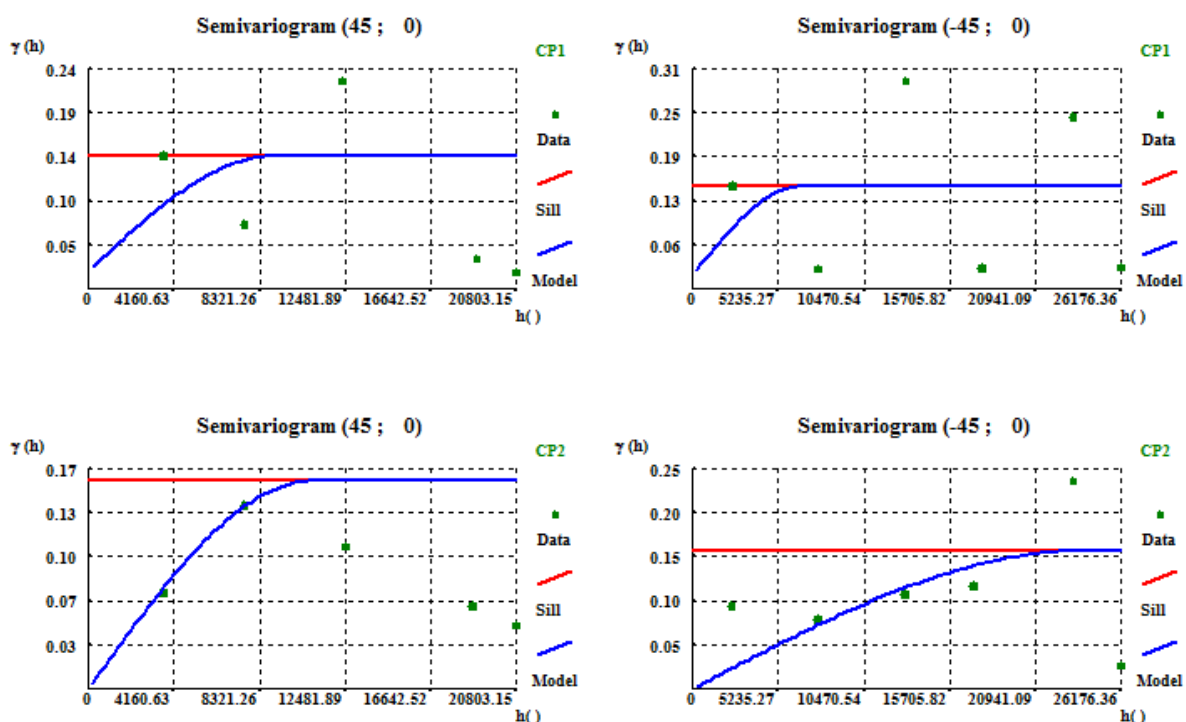


Figura 21 – Variogramas experimentais das duas componentes principais, e modelos ajustados.

Tabela 16 – Parâmetros dos modelos esféricos ajustados aos variogramas experimentais das componentes principais.

	CP1	CP2
Dir 1	45°	-45°
a1	9000	24000
Dir 2	-45°	45°
a2	6500	10800
Var	0.678	0.157
C0	0.094	0

Para cada componente principal (CP1 e CP2) e para cada direção (45° e -45°) foram simulados 50 mapas de concentrações, sobre uma área geográfica com a forma de um retângulo, cujos lados envolvem a região em estudo, conforme representado na Figura 22. Foram calculados os variogramas de metade desses mapas, que estão representados na Figura 23 e na Figura 25. No caso de CP1, os variogramas das simulações (a azul claro) crescem mais lentamente que o modelo (a azul escuro), em ambas as direções, apresentando assim maior continuidade espacial (maior amplitude). Os patamares dos variogramas são em geral menores que o patamar dos modelos, em ambas as direções, o que significa que a variância é subestimada. Isto está de acordo com a forma dos histogramas das simulações, dos quais se apresenta um exemplo na Figura 24 (à direita). Uma vez que o algoritmo não conseguiu reproduzir classes com zero ocorrências, as classes 5 a 9 deixaram de estar vazias, como estão no histograma das amostras (Figura 24, à esquerda), eliminando o salto de valores entre as classes 4 e 10. A distribuição fica com uma forma mais suavizada, e conseqüentemente apresenta uma menor variância.



Figura 22 – Área para a qual foram simulados os mapas de concentrações.

Embora os histogramas das simulações sejam mais atenuados que o histograma das amostras, a forma é bastante semelhante, com uma grande quantidade de valores na primeira classe, e um decréscimo muito grande nas classes subsequentes. O teste do Qui-quadrado de Pearson efectuado sobre os histogramas de um conjunto de 10 simulações de CP1, com 4 graus de liberdade, retornou níveis de significância de 2 a 7% ($0.02 \leq \alpha \leq 0.07$), como se vê na Tabela 19. Para um nível α de 10% pode-se afirmar que há uma boa reprodução do histograma das amostras.

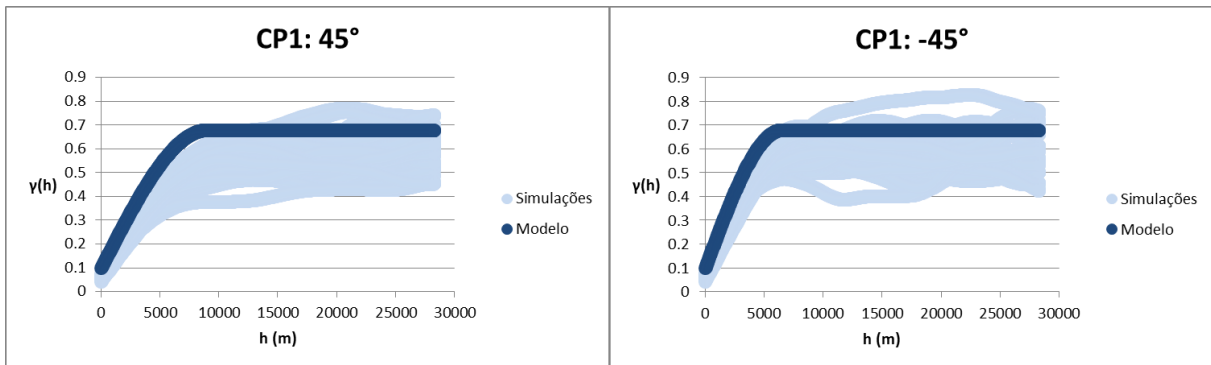


Figura 23 – Modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da primeira componente principal, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.).

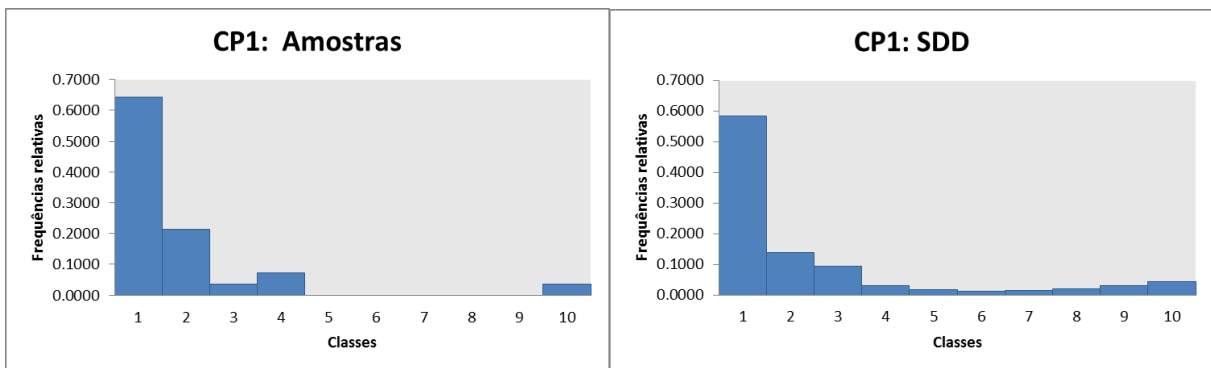


Figura 24 – Histograma das amostras (esq.) e histograma de uma das simulações da primeira componente principal (dir.).

Tabela 17 - Limites das Classes dos histogramas da primeira componente principal.

Classe	Limite inferior	Limite superior
1	-0.516	-0.083
2	-0.083	0.350
3	0.350	0.783
4	0.783	1.216
5	1.216	1.649
6	1.649	2.082
7	2.082	2.515
8	2.515	2.949
9	2.949	3.382
10	3.382	3.815

Na segunda componente principal nota-se que os variogramas das simulações crescem um pouco mais depressa que o do modelo, mas a diferença não é muito significativa. A variância é bem reproduzida, bem como o histograma, como se pode observar na Figura 26, o que se reflecte nos baixos níveis de significância do teste do Qui-Quadrado (com 7 graus de liberdade), próximos de zero (Tabela 19).

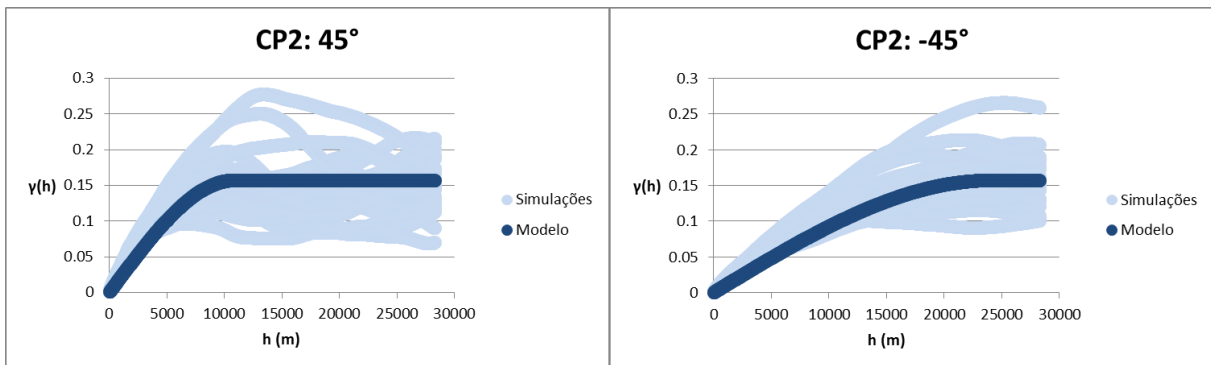


Figura 25 – Modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da segunda componente principal, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.).

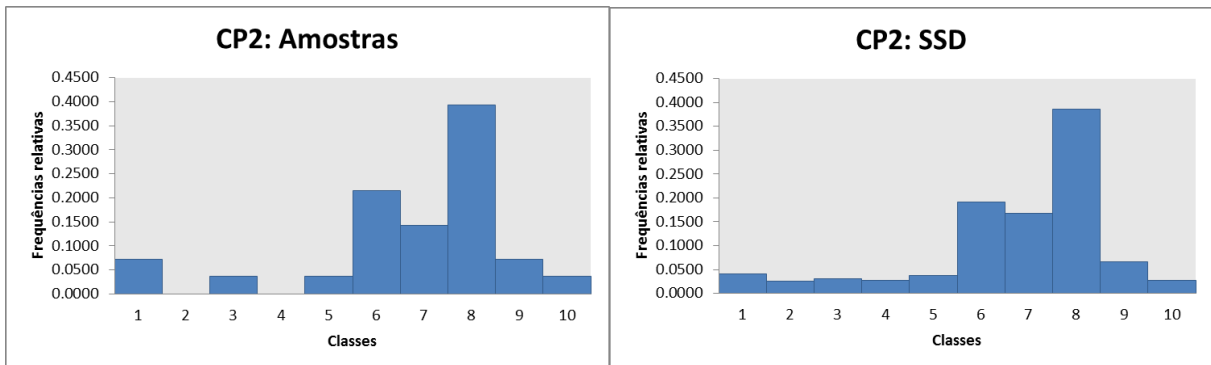


Figura 26 – Histograma das amostras (esq.) e histograma de uma das simulações da segunda componente principal (dir.).

Tabela 18 - Limites das Classes dos histogramas da segunda componente principal.

Classe	Limite inferior	Limite superior
1	-1.175	-0.988
2	-0.988	-0.801
3	-0.801	-0.614
4	-0.614	-0.428
5	-0.428	-0.241
6	-0.241	-0.054
7	-0.054	0.133
8	0.133	0.320
9	0.320	0.507
10	0.507	0.693

Tabela 19 – Níveis de significância, α , do teste do qui-quadrado, para os histogramas de CP1 e CP2; k é o número de graus de liberdade do teste.

	CP1	CP2
k	4	6
α	0.03	2.06E-05
	0.03	4.14E-05
	0.03	2.92E-05
	0.02	1.48E-05
	0.03	3.24E-05
	0.03	5.49E-05
	0.07	3.74E-05
	0.07	1.92E-05
	0.07	2.05E-05
	0.06	1.93E-05

3.4.1. Variogramas e histogramas dos mapas simulados

Apresentam-se agora figuras semelhantes às anteriores (simulações vs modelos), para os 10 metais, com distinção dos dois caminhos seguidos na metodologia: em cima, co-simulação a partir de outras variáveis (excetuando o As e Fe, simulados por SSD simples); em baixo, co-simulação a partir das Componentes Principais. Para simplificar o discurso, optou-se por designar cada variável pelo respectivo símbolo químico seguido da variável ou componente principal utilizada na sua simulação, entre parênteses. Para o Arsénio e o Ferro simulados sem auxílio de outras variáveis, utilizou-se apenas o símbolo químico.

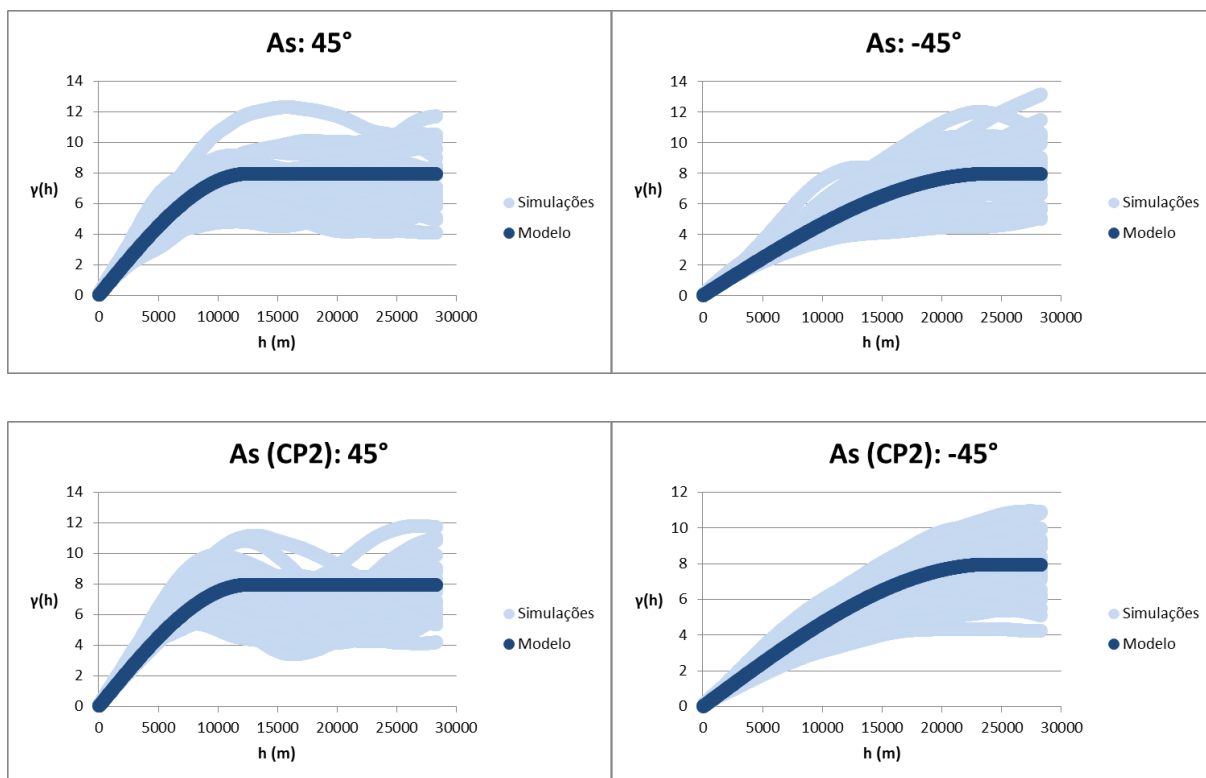


Figura 27 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável As, por SSD simples, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de As(CP2), para as mesmas direções.

Tabela 20 – Limites das Classes dos histogramas do As, em mg/kg.

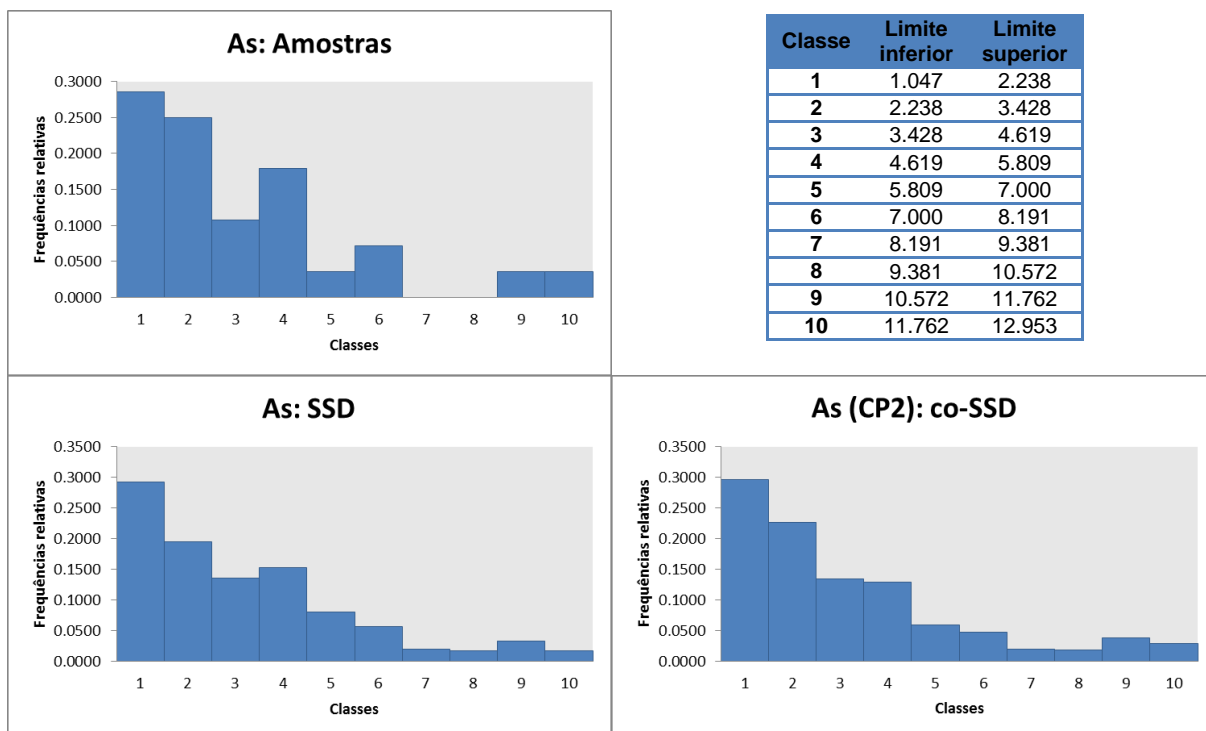


Figura 28 – Histograma de As nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de As, por SSD simples (à esquerda) e de uma simulação de As(CP2) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 20.

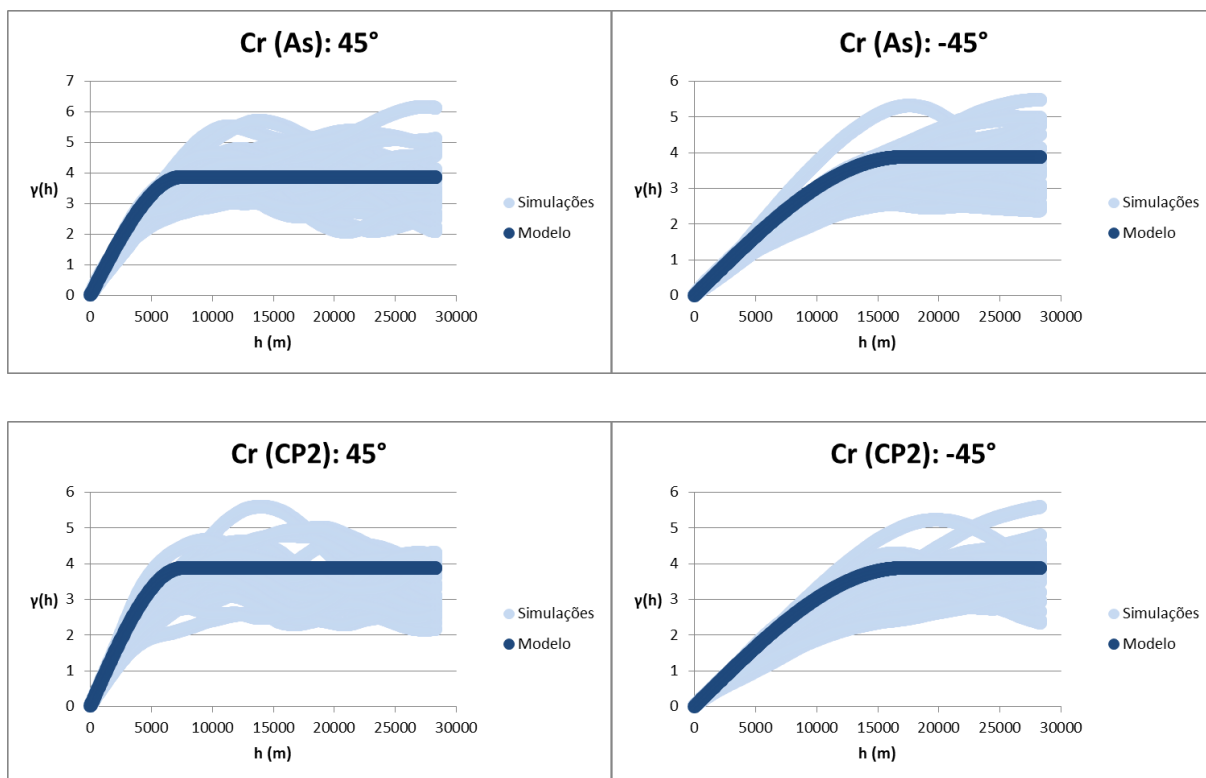


Figura 29 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Cr(As), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Cr(CP2), para as mesmas direções.

Tabela 21 – Limites das Classes dos histogramas do Cr, em mg/kg.

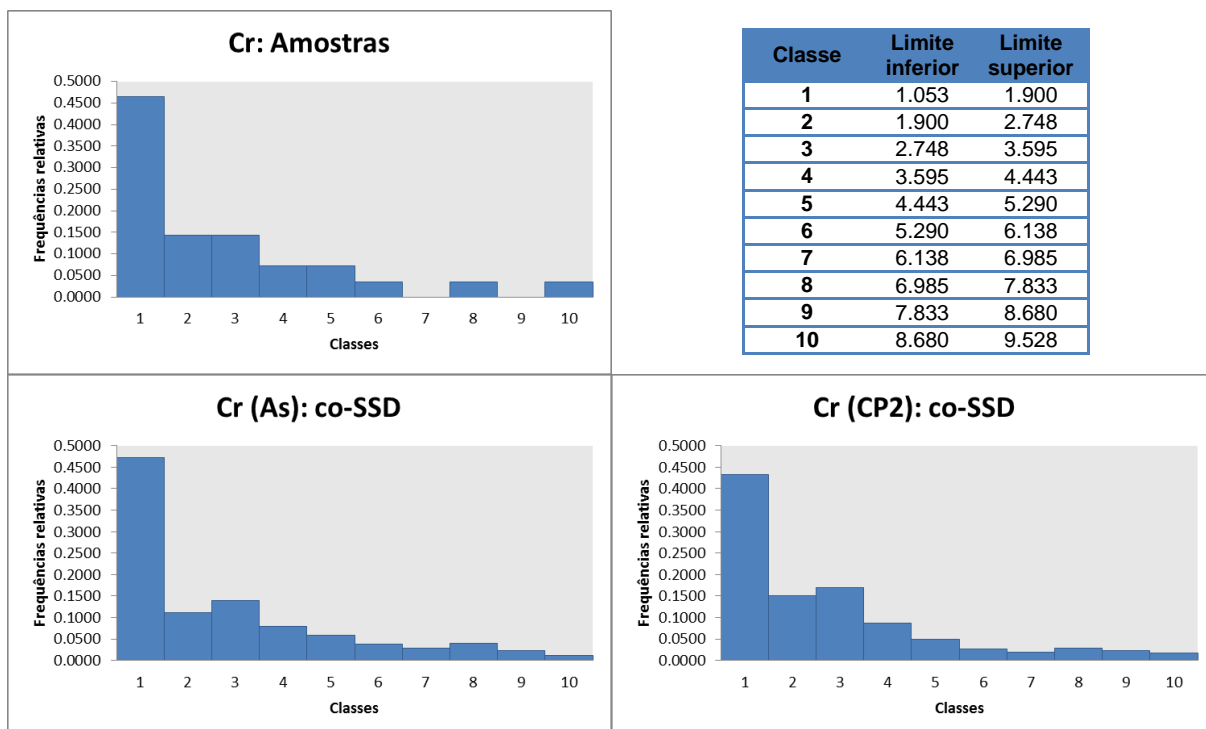


Figura 30 – Histograma de Cr nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Cr(As) (à esquerda) e uma simulação de Cr(CP2) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 21.

No Arsénio, ambos os métodos produziram conjuntos de variogramas fiéis ao modelo ajustado. A mancha azul clara acompanha o andamento da curva do modelo, distribuindo-se em torno desta de forma bastante simétrica, e atingindo o patamar com amplitudes semelhantes. O histograma das amostras é muito bem reproduzido, com níveis de significância praticamente iguais a zero para o As e para o As(CP2) (ver Anexo III). Para o Crómio, as simulações parecem apresentar maior continuidade, o que pode ser uma consequência do facto de tanto o As como CP2 apresentarem maiores amplitudes que o modelo ajustado à variável Crómio. Isto e uma pequena subestimação da variância, não invalidam que, de um modo geral, haja um boa reprodução do modelo de variograma. Os histogramas são muito bem reproduzidos em ambos os métodos.

Estas duas variáveis foram as que apresentaram os “melhores” variogramas experimentais, cuja modelação foi bastante expedita, e também a segunda componente principal, que explica em grande parte estas variáveis, revelou uma estrutura nos dois variogramas, que era semelhante ao As e ao Cr em termos das direcções, principal e secundária, e muito semelhante ao As em termos de amplitudes. A análise dos variogramas e histogramas das simulações destes dois elementos leva a concluir que a escolha do método se revelou pouco importante nos resultados finais.

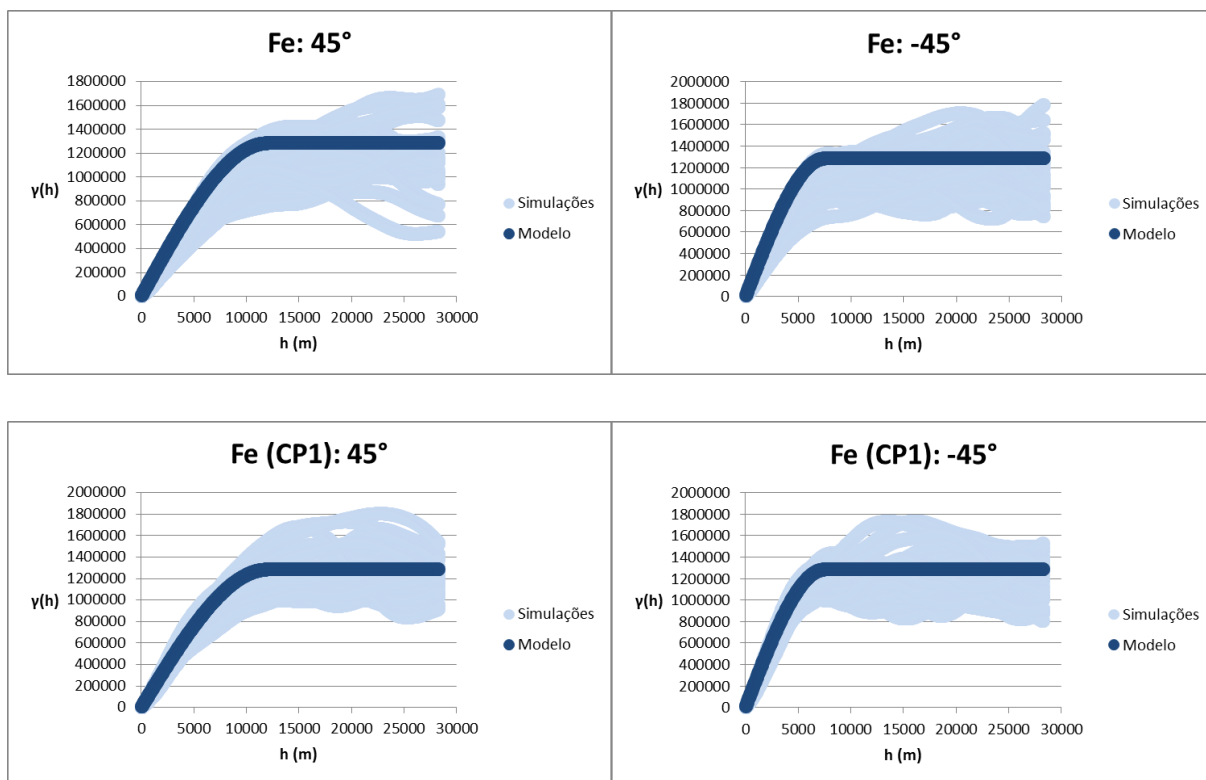


Figura 31 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Fe, por SSD simples, para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Fe(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 22 – Limites das Classes dos histogramas do Fe, em mg/kg.

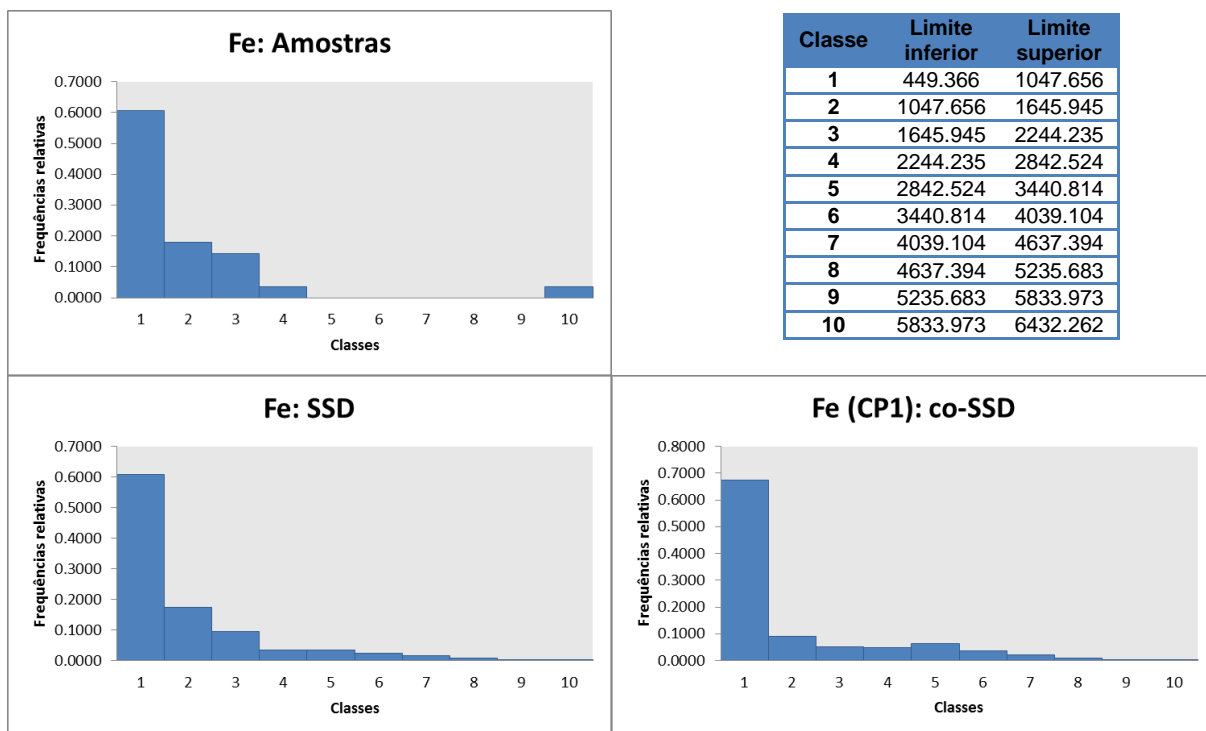


Figura 32 – Histograma de Fe nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Fe, por SSD simples (à esquerda) e de uma simulação de Fe(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 22.

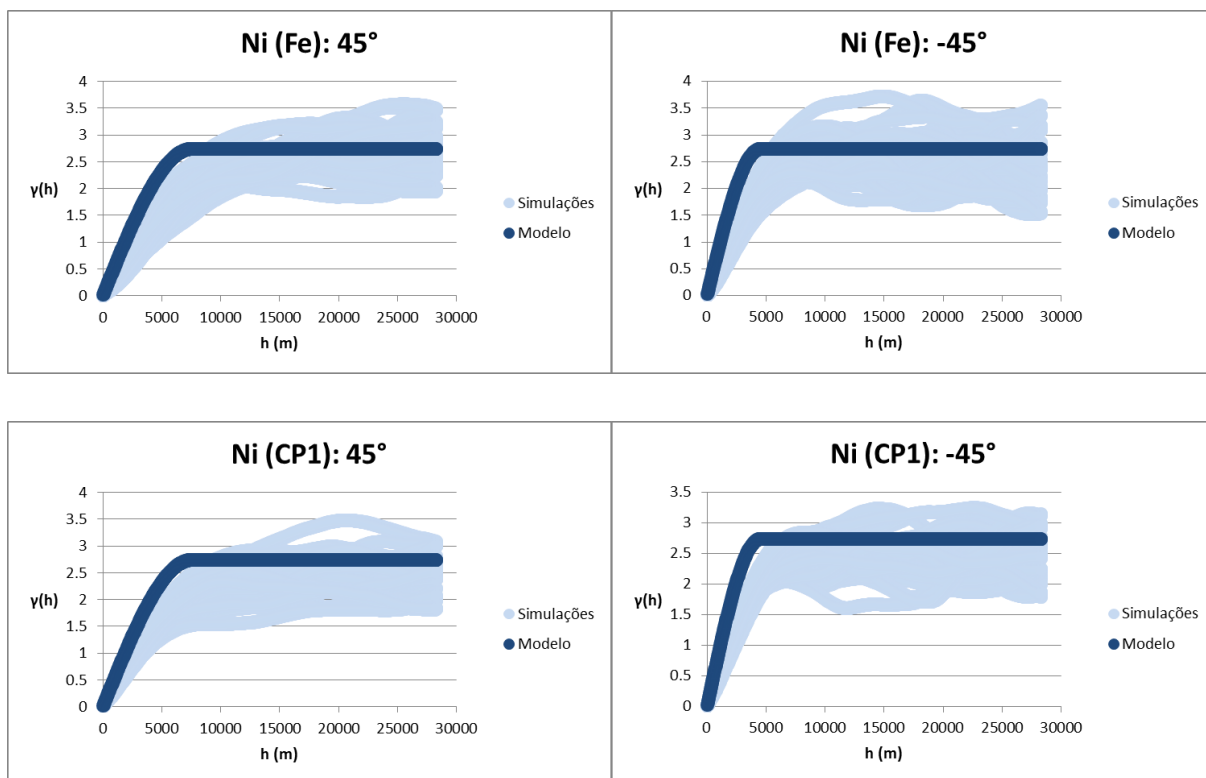


Figura 33 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Ni(Fe), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Ni(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 23 – Limites das Classes dos histogramas do Ni, em mg/kg.

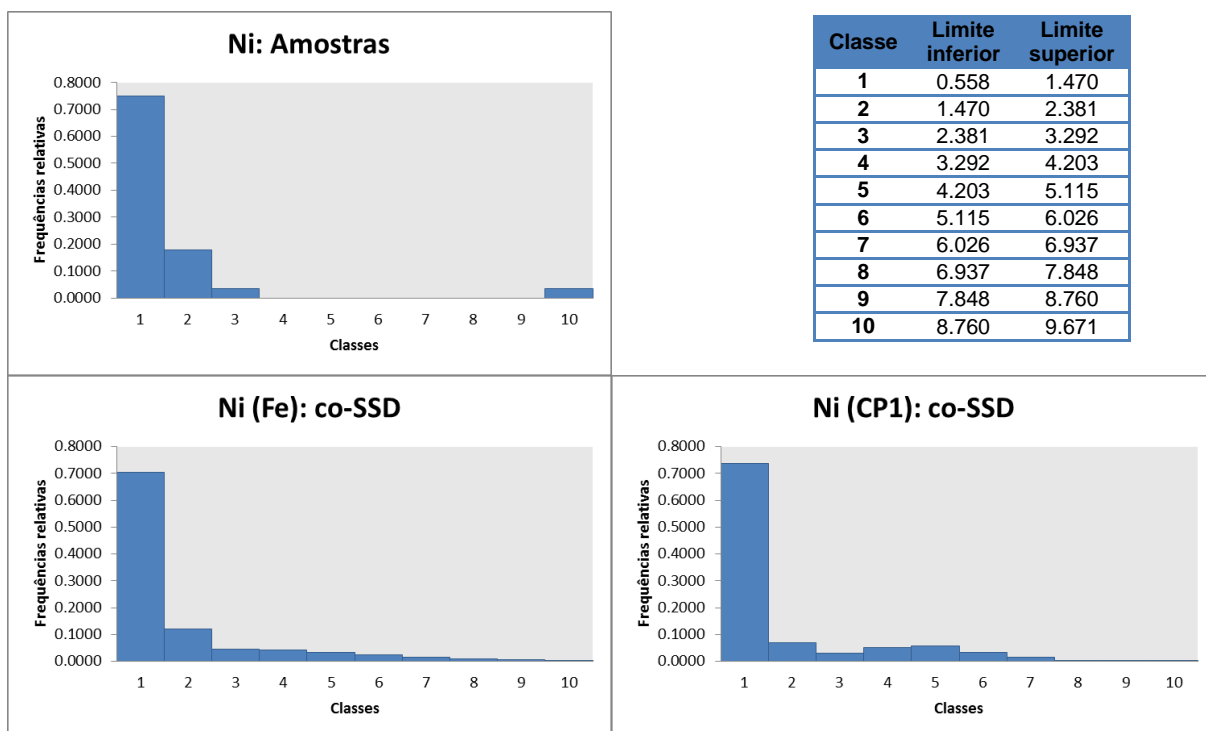


Figura 34 – Histograma de Ni nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Ni(Fe) (à esquerda) e uma simulação de Ni(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 23.

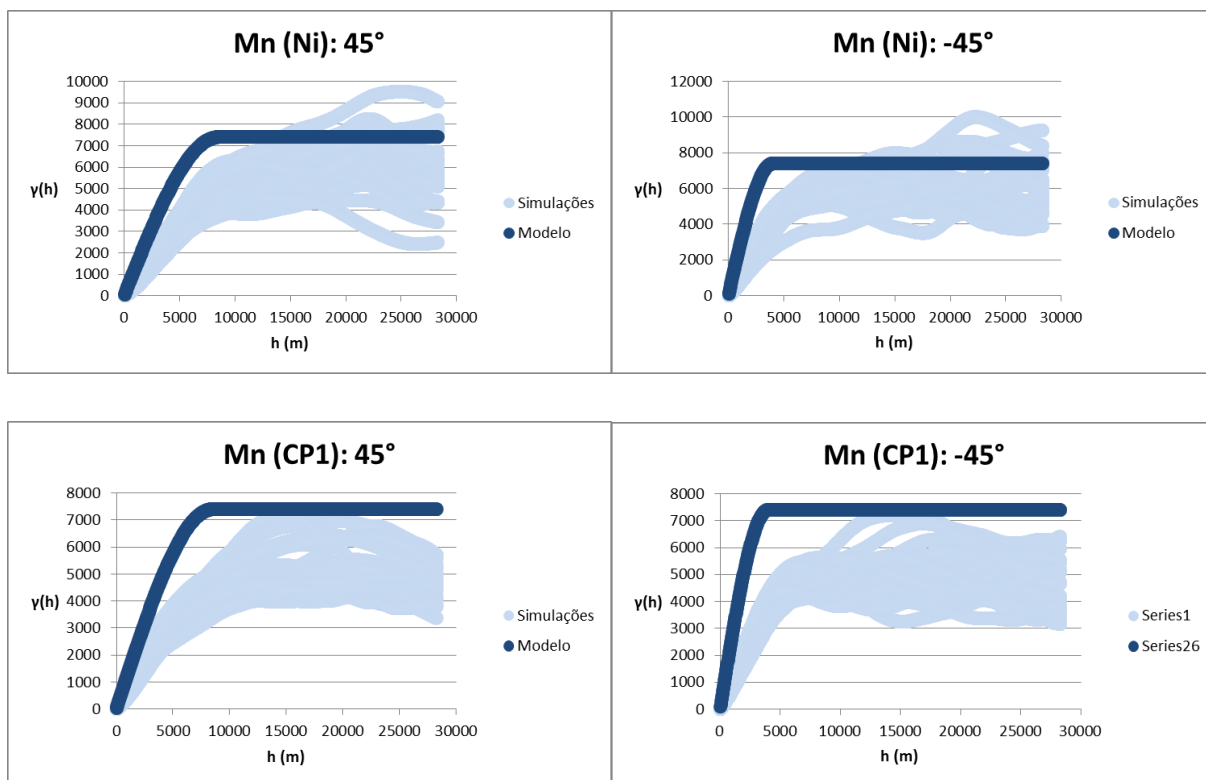


Figura 35 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Mn(Ni), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Mn(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 24 – Limites das Classes dos histogramas do Mn, em mg/kg.

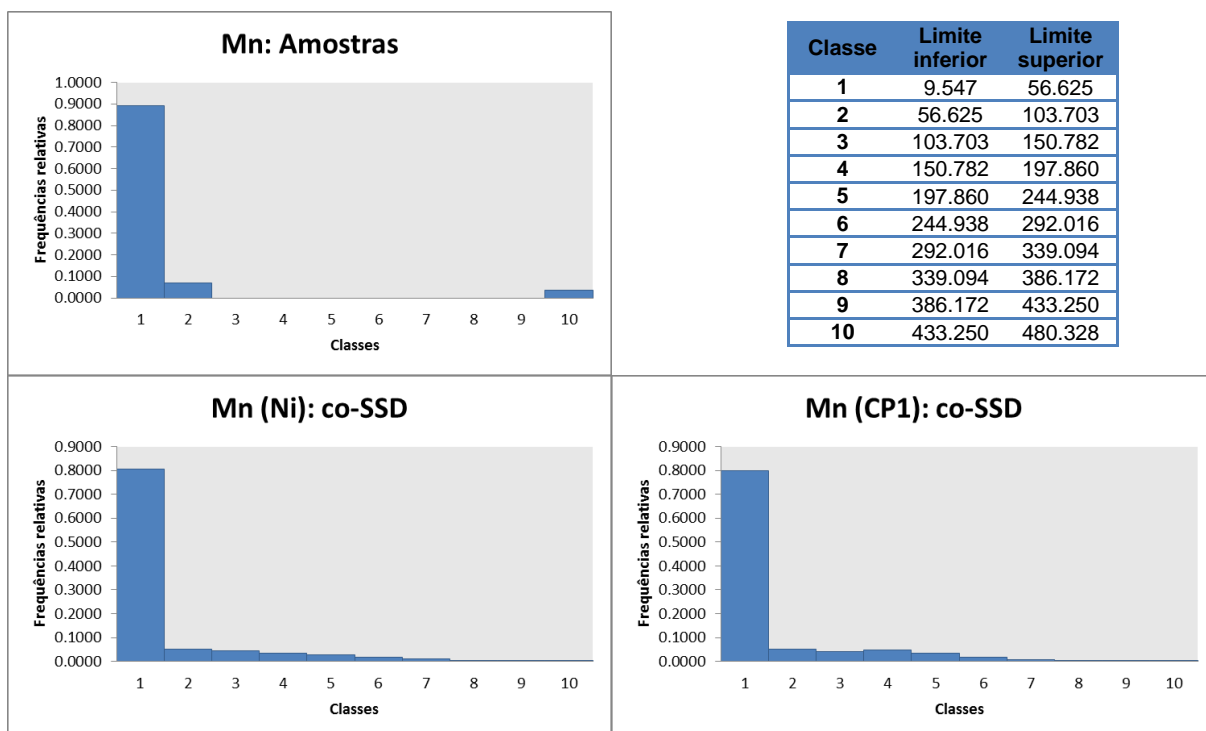


Figura 36 – Histograma de Mn nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Mn(Ni) (à esquerda) e uma simulação de Mn(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 24.

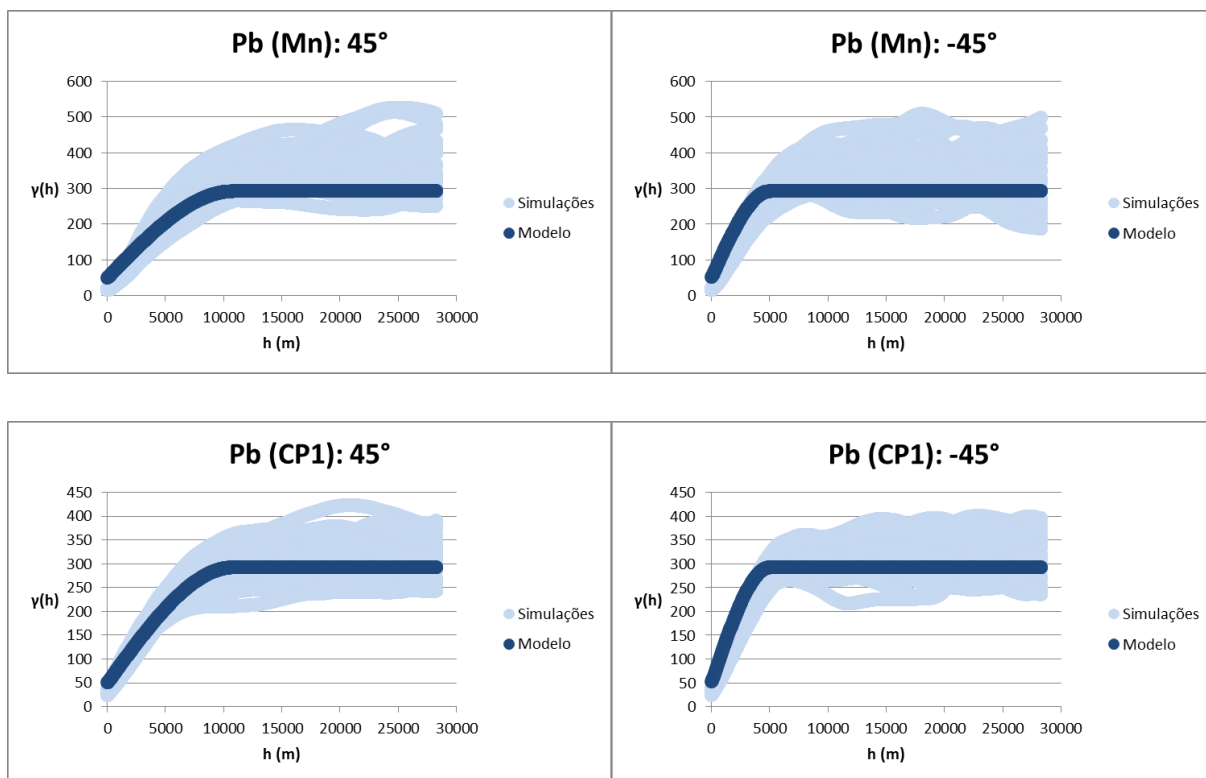


Figura 37 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Pb(Mn), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Pb(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 25 – Limites das Classes dos histogramas do Pb, em mg/kg.

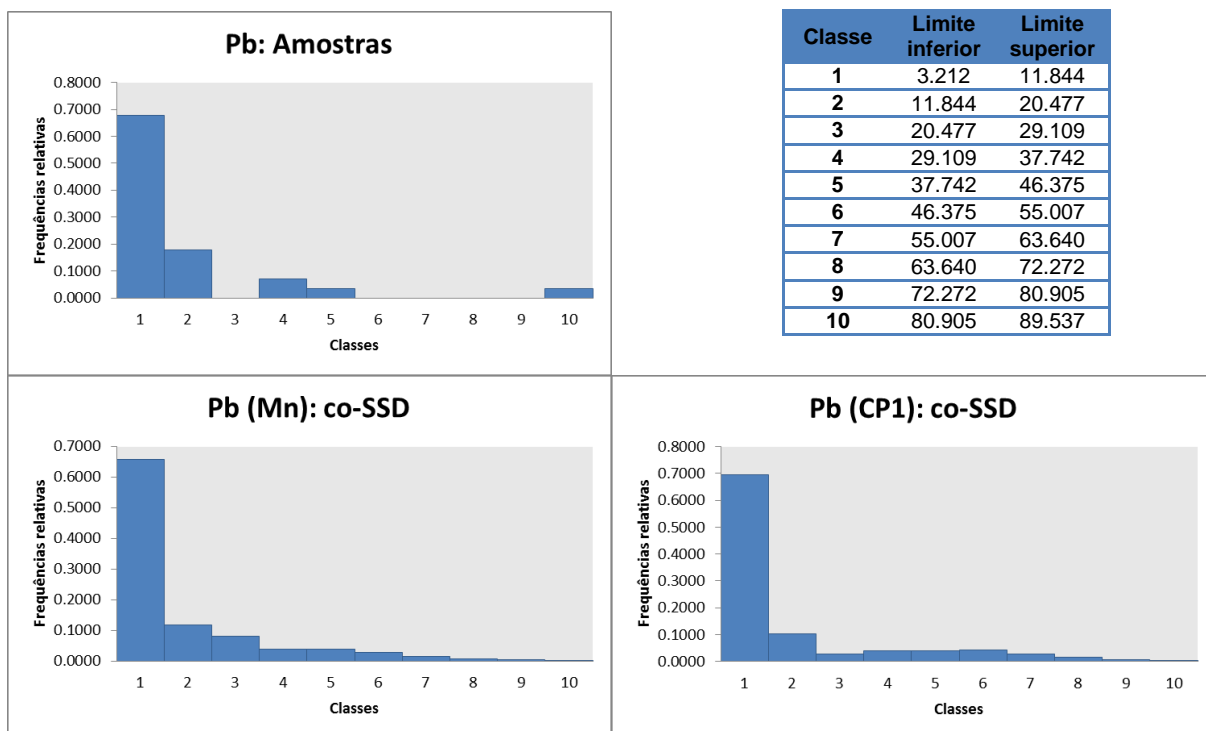


Figura 38 – Histograma de Pb nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Pb(Mn) (à esquerda) e uma simulação de Pb(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 25.

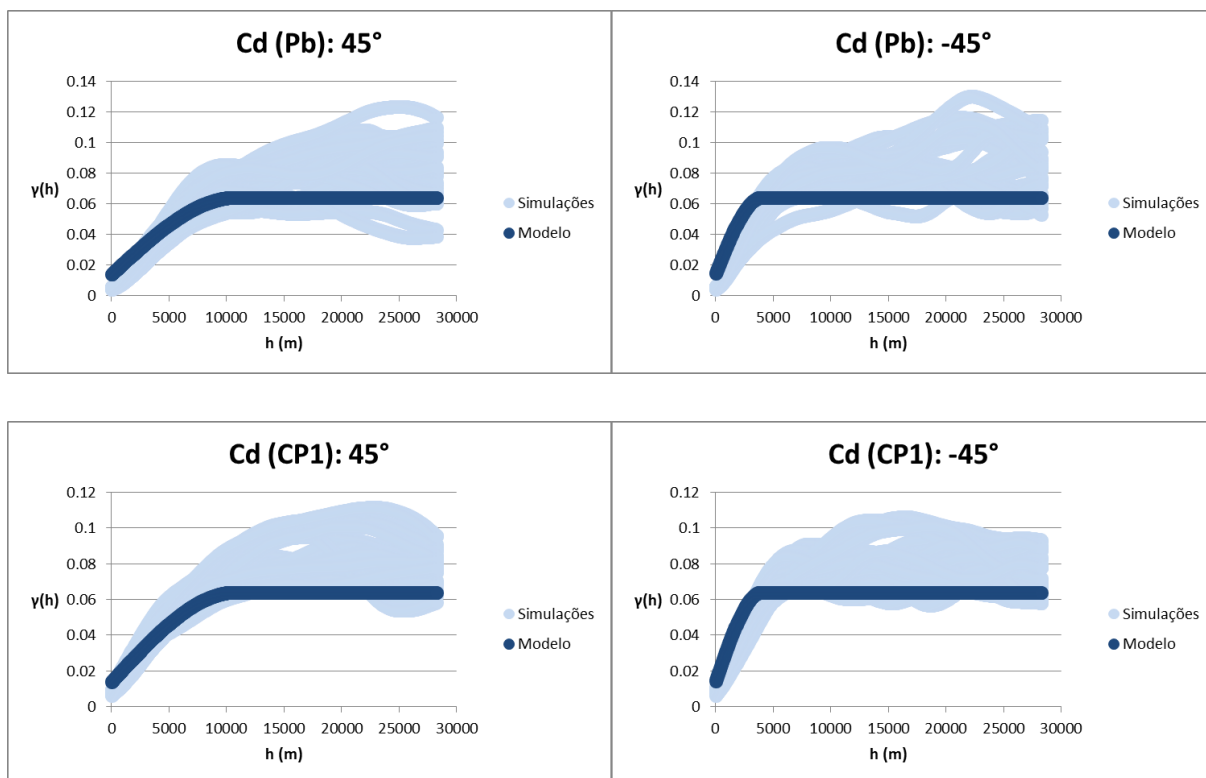


Figura 39 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Cd(Pb), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Cd(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 26 – Limites das Classes dos histogramas do Cd, em mg/kg.

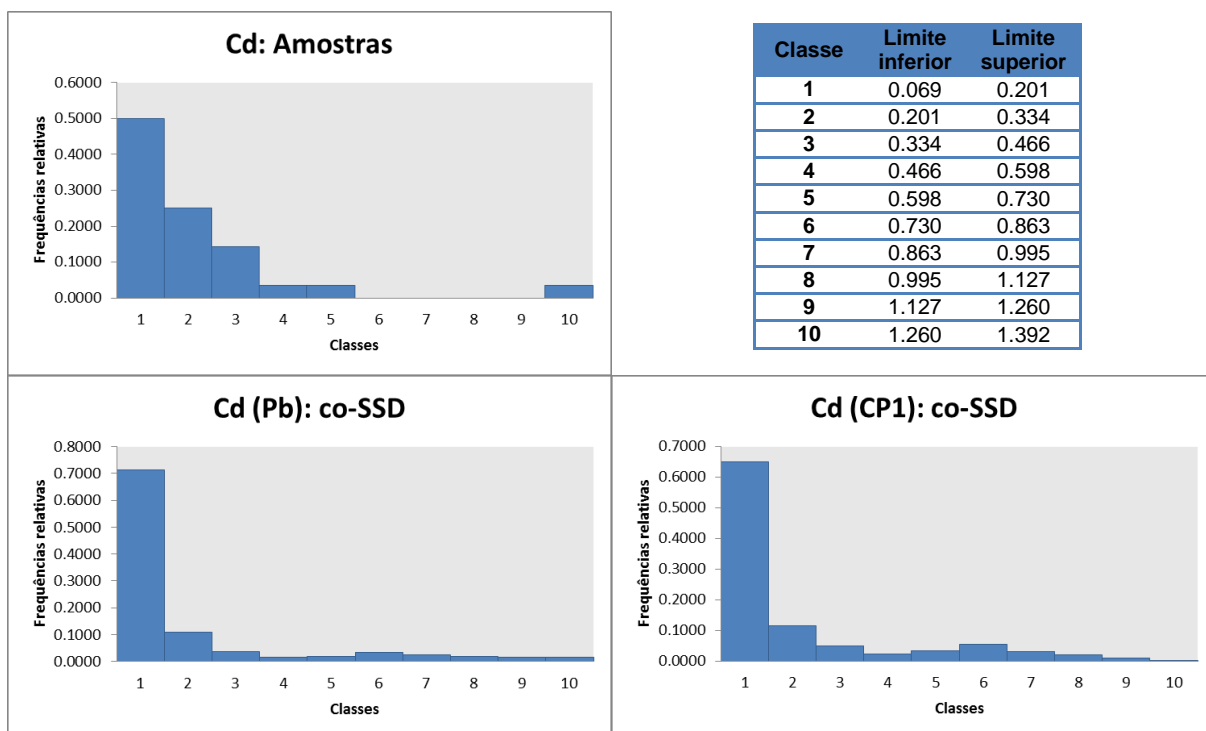


Figura 40 – Histograma de Cd nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Cd(Pb) (à esquerda) e uma simulação de Cd(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 26.

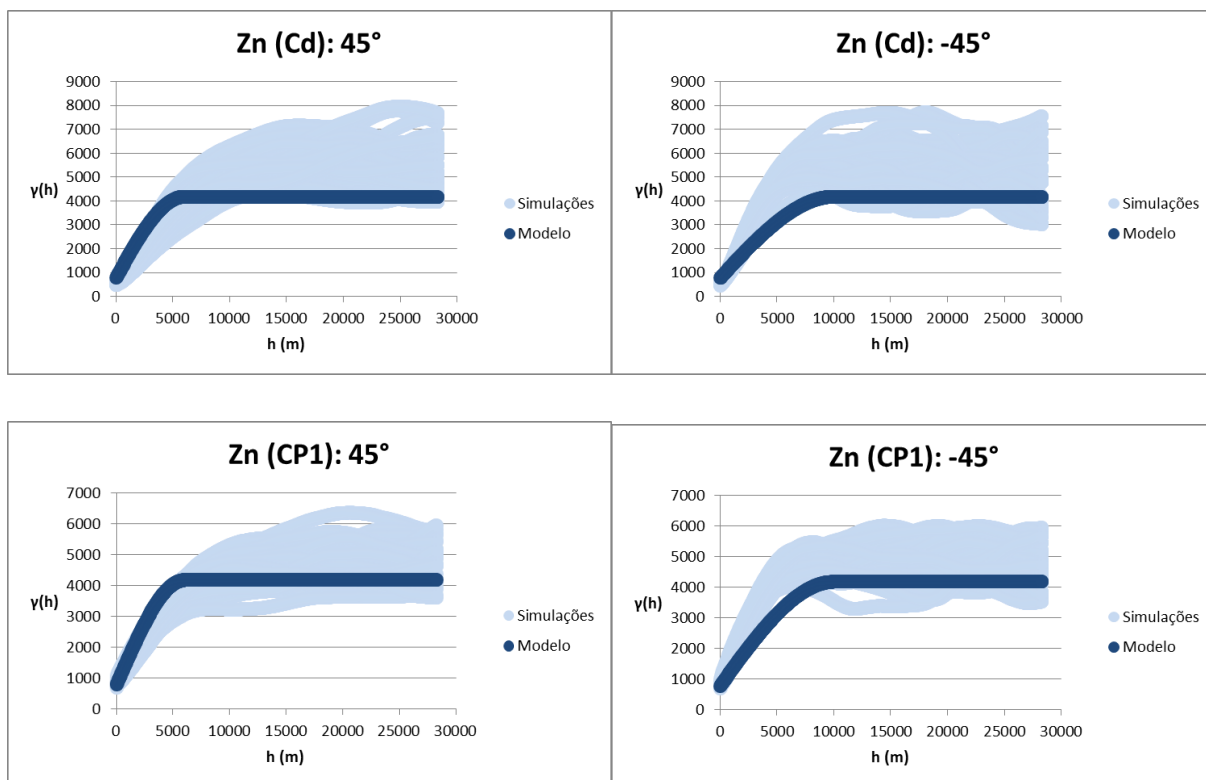


Figura 41 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Zn(Cd), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Zn(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 27 – Limites das Classes dos histogramas do Zn, em mg/kg.

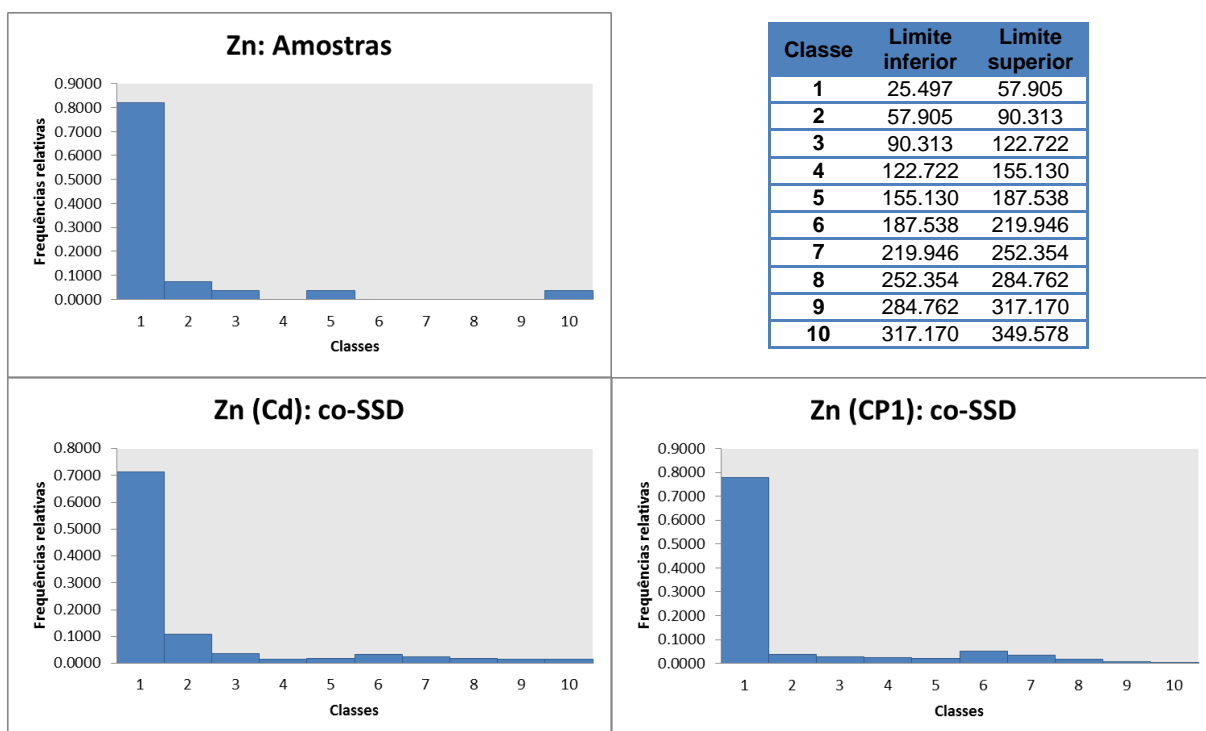


Figura 42 – Histograma de Zn nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Zn(Cd) (à esquerda) e uma simulação de Zn(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 27.

Os variogramas das simulações de Fe (parte superior da Figura 31) assemelham-se aos variogramas da variável CP1, já apresentados anteriormente, com um crescimento um pouco mais lento que o modelo ajustado (maior amplitude), e com patamares tendencialmente menores. O histograma das amostras em Fe também é muito semelhante ao histograma de CP1, pelo que os resultados obtidos eram já expectáveis. No caso do Fe(CP1) (parte inferior da Figura 31) parece haver uma melhor reprodução do modelo teórico de variograma. Os histogramas das simulações são semelhantes ao das amostras para ambos os métodos, e os níveis de significância do teste são todos inferiores a 10%, embora o Fe(CP1) apresente valores mais elevados que o Fe, cujos resultados foram todos menores ou iguais a 5%.

No caso do Níquel não houve diferença significativa entre Ni(Fe) e Ni(CP1), com os variogramas dos modelos a crescerem mais lentamente, e a atingirem patamares ligeiramente inferiores à variância. A forma dos histogramas das simulações é semelhante à do histograma das amostras quando comparadas visualmente, mas os cálculos do nível de significância revelam valores de cerca de 20% (Anexo III). Isto é uma consequência da existência de 6 classes não frequentadas, no histograma das amostras, e que tornam este histograma mais assimétrico que os das simulações. Para além disso, o número de graus de liberdade do qui-quadrado é apenas 3, o que vem tornar o teste menos informativo, pois é abusivo comparar com outros elementos como o Arsénio e o Crómio, que apresentavam ambos 7 graus de liberdade.

O Manganês apresenta resultados piores que os do Níquel, com os variogramas das simulações a exibirem maiores amplitudes e os patamares praticamente todos abaixo dos modelos teóricos. Trata-se de uma variável muito assimétrica, como já se tinha visto anteriormente, e por isso a sua variância é difícil de reproduzir. O teste do qui-quadrado passa a ter apenas 2 graus de liberdade, e os níveis de significância andam à volta dos 45%.

O modelo teórico do Chumbo já é bastante melhor reproduzido que o caso anterior, mas agora os variogramas das simulações apresentam patamares globalmente superiores. Isto faz sentido, para o Pb(Mn), tendo em conta que o Manganês era uma variável muito assimétrica e com uma elevada variância, o que parece estar a ser reproduzido na co-simulação. Os variogramas de Pb(CP1) não são muito diferentes, mas pelo menos na direção 45° estão a reproduzir muito bem o modelo teórico. Os histogramas das simulações parecem visualmente semelhantes, e o teste do qui-quadrado corrobora essa ideia, com níveis de significância menores que 10% tanto para o Pb(Mn) como para o Pb(CP1), em especial no primeiro, onde não é ultrapassado o nível 5%. É importante referir que neste caso já se têm 4 graus de liberdade (há menos classes “vazias “ do que nos histogramas do Ni e Mn), pelo que não é surpreendente que os resultados sejam diferentes dos anteriores.

O Cádmiu apresenta uma situação semelhante ao Pb, mas com uma sobrestimação da variância ainda mais notória. O histograma do Cádmiu é menos assimétrico que os anteriores (Ni, Mn, Pb), tal como o do Pb já era menos assimétrico, o que faz com que a influência destas variáveis, no caso do Cd(Pb), e da componente CP1, no caso do Cd(CP1), provoque uma sobrestimação da variância. Em termos de amplitude, as simulações reproduzem bem o modelo, embora na direção -45° atinjam o

patamar um pouco mais tarde que o modelo. O teste do qui-quadrado retornou valores para o nível de significância inferiores a 5% para o Cd(Pb), e os do Cd(CP1) foram ainda menores.

O histograma das amostras em Zinco é mais assimétrico que o do Cádmio, e o coeficiente de variação do primeiro também é superior, pelo que não seria expectável que neste caso houvesse uma sobrestimação tão significativa da variância. Contudo, é isso que mostra a Figura 41. Para além deste aspecto, nota-se que as amplitudes dos variogramas das simulações são superiores para a direção 45°, e menores para a direção -45°. Isto está de acordo com o facto de o Zinco apresentar como direção de maior amplitude a direção -45°, contrariamente aos restantes metais do seu “grupo”, que estão a condicionar a simulação deste elemento. A primeira componente principal tem o mesmo efeito sobre o Zinco (porque ela é construída à custa desses outros metais, para além do Zn). Em termos de histogramas das simulações, temos níveis de significância baixos (menores que 5%) em ambos os casos, pelo que há uma boa reprodução dos histogramas das amostras.

O Cobalto, elemento que já apresenta uma correlação menor em relação aos 6 metais do grupo já simulados, está bem reproduzido em termos de amplitudes, mas novamente existe uma sobrestimação da variância. Esta variável é muito simétrica e tem pouca variabilidade quando comparada com as restantes (incluindo o As e o Cr), mas a influência dos metais previamente simulados faz com os histogramas das simulações sejam mais assimétricos que o das amostras. Ainda assim os níveis de significância do teste são muito próximos de zero (embora um pouco superiores aos do As e Cr).

O Cobre, por último, é o elemento menos correlacionado com os restantes. Ainda assim as amplitudes são bastante bem reproduzidas, embora ligeiramente sobrestimadas no caso do Cu(Co), mas as variâncias são sempre sobrestimadas. O histograma é muito bem reproduzido em ambos os métodos, com níveis de significância menores que 2%.

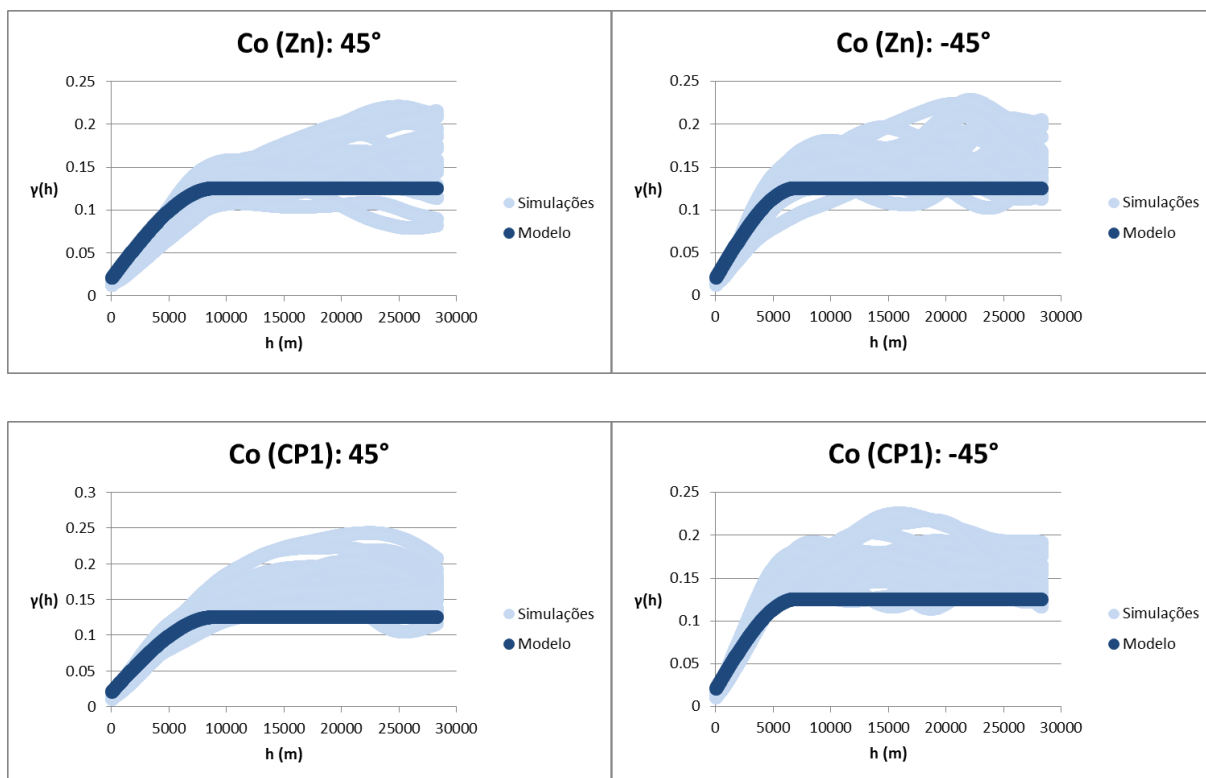


Figura 43 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Co(Zn), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Co(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 28 – Limites das Classes dos histogramas do Co, em mg/kg.

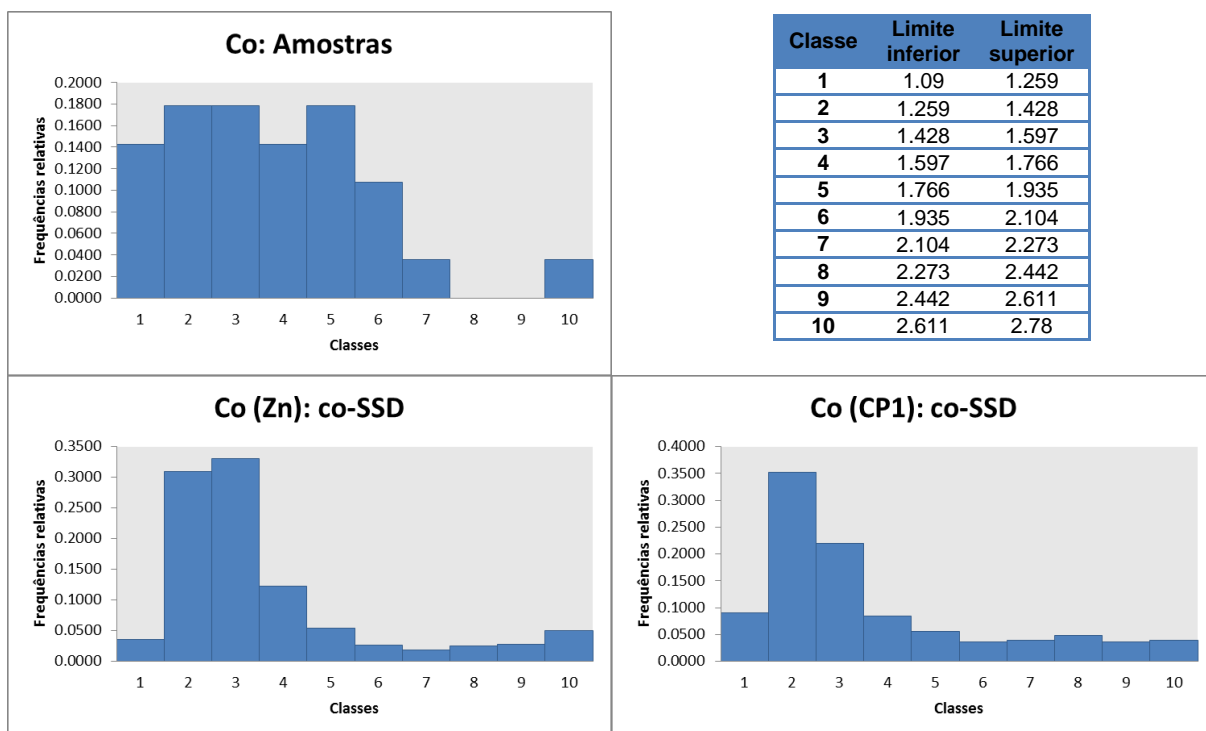


Figura 44 – Histograma de Co nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Co(Zn) (à esquerda) e uma simulação de Co(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 28.

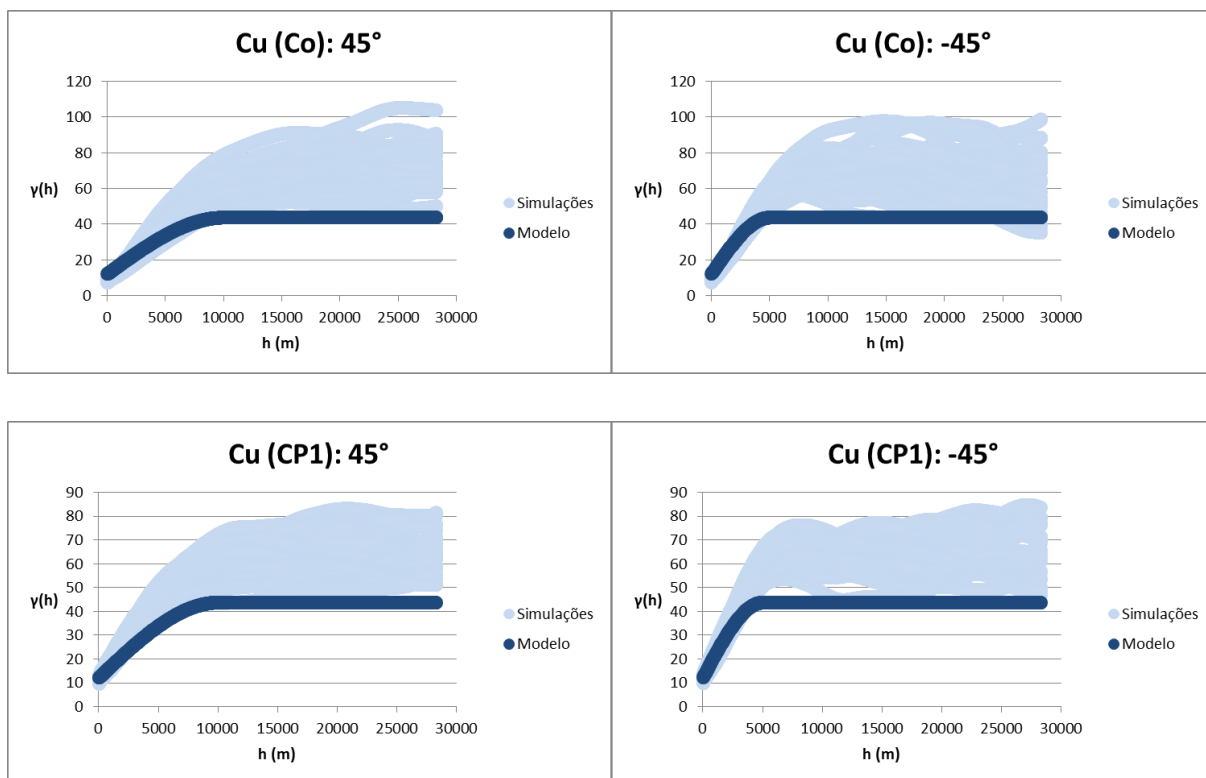


Figura 45 – Em cima: modelo teórico ajustado e variogramas de 25 simulações da variável Cu(Co), para a direção 45° (esq.) e -45° (dir.) Em baixo: 25 simulações de Cu(CP1), para as mesmas direções.

Tabela 29 – Limites das Classes dos histogramas do Cu, em mg/kg.

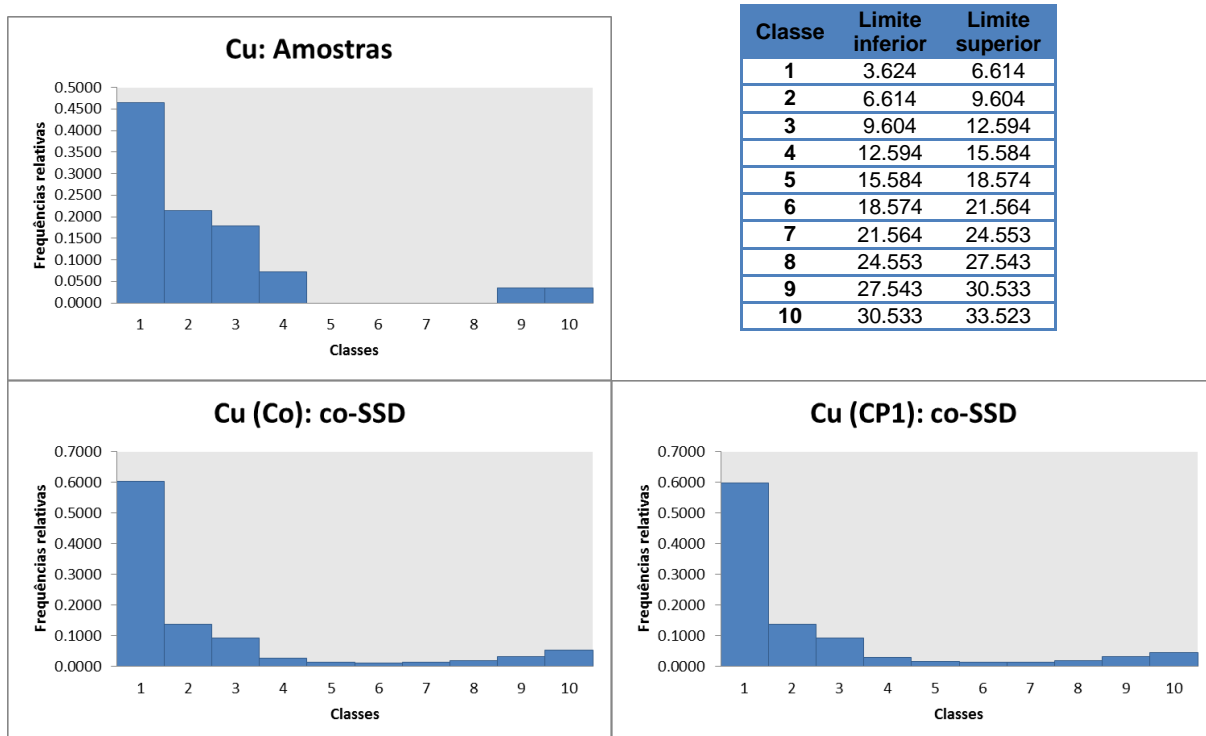


Figura 46 – Histograma de Cu nas amostras (em cima); histogramas de uma simulação de Cu(Co) (à esquerda) e uma simulação de Cu(CP1) (à direita); os limites das Classes são indicados na Tabela 29.

3.4.2. Mapas simulados, mapas de valores médios e de desvios padrão

Após se ter avaliado a reprodução dos modelos de variogramas e histogramas das amostras, apresenta-se agora alguns exemplos de mapas propriamente ditos. Optou-se por apresentar os mapas de seis simulações de Arsênio, três para o primeiro método e três para o segundo, e outros seis para o Fe, juntamente com os mapas de médias e de desvios padrão, calculados sobre os conjuntos de 50 simulações. Para as restantes variáveis apresentam-se apenas os mapas de médias e desvios padrão, e remete-se para o Anexo IV os exemplos de mapas de simulações.

Estes mapas foram recortados dos mapas rectangulares originais (Figura 22), resultantes da simulação, utilizando os limites municipais da área em estudo.

- As

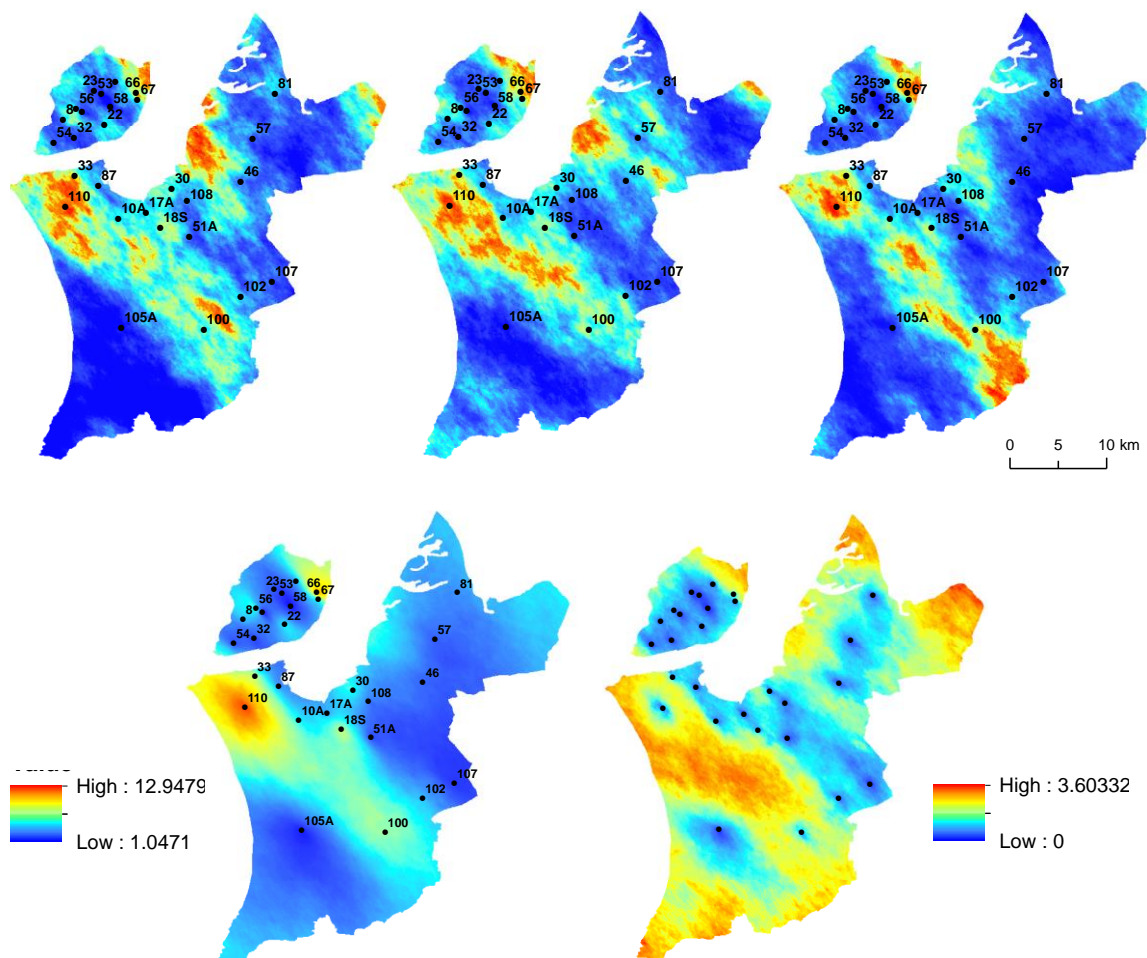


Figura 47 – Em cima: mapas de 3 simulações de As; Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de As, em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de As, em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.

- As (CP2)

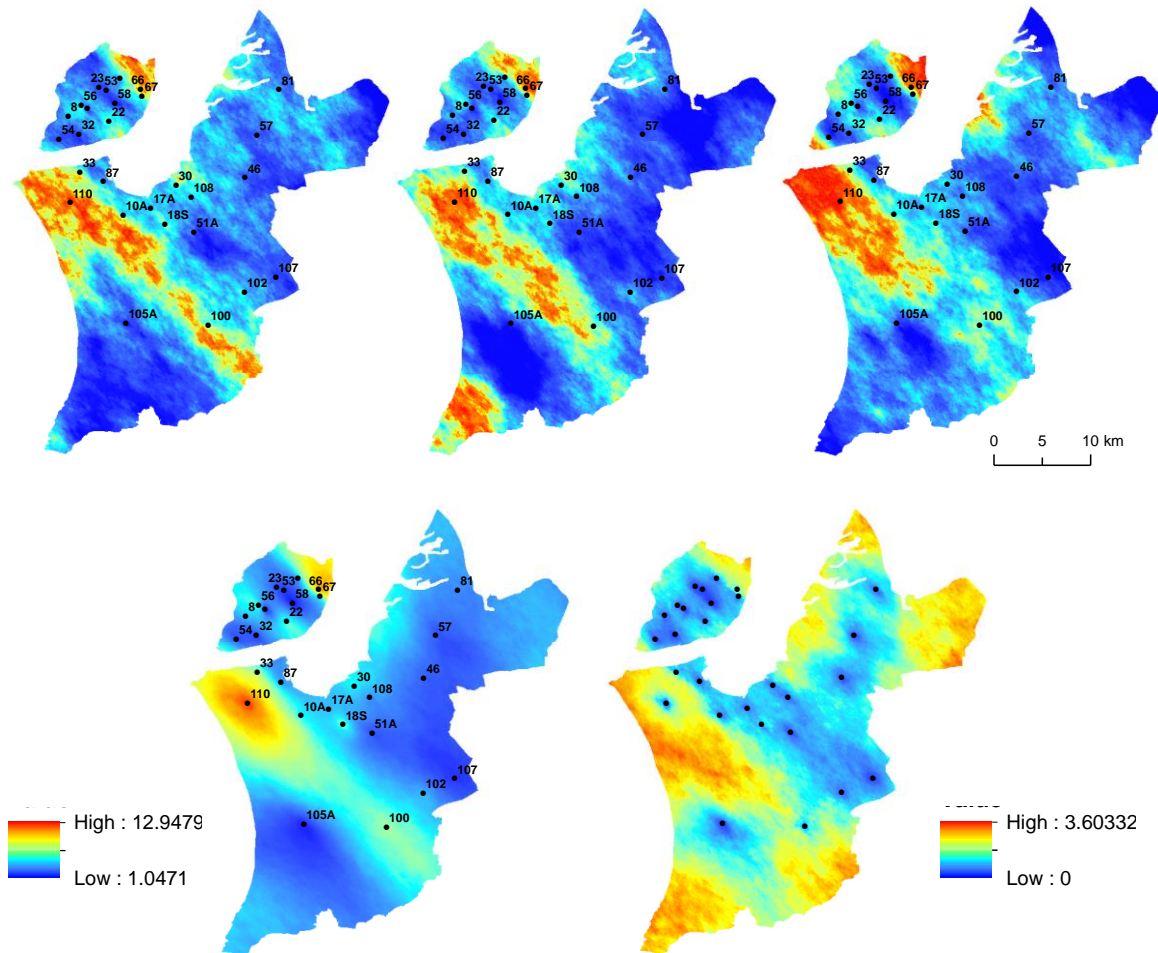


Figura 48 - Em cima: mapas de 3 simulações de As(CP2); Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de As(CP2), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de As(CP2), em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.

- Cr (As)

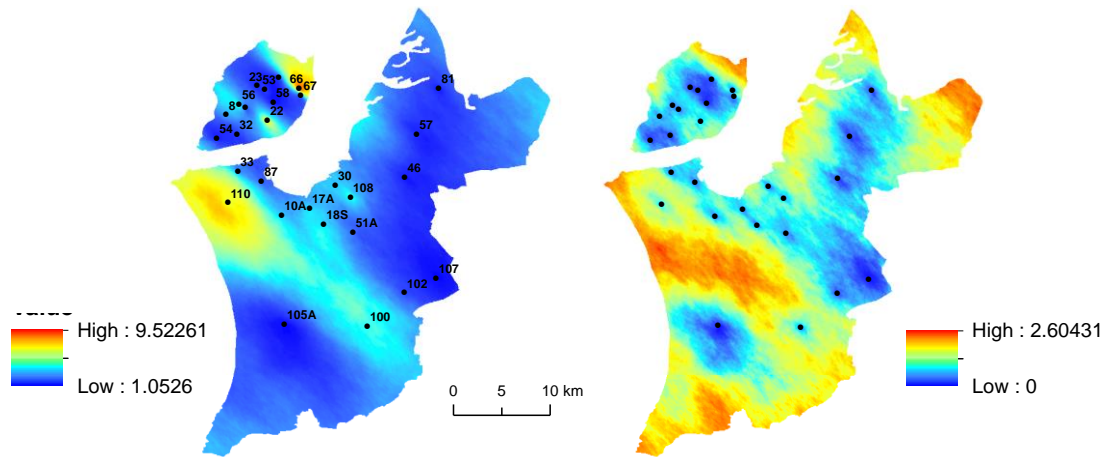


Figura 49 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cr(As), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cr(As), em mg/kg (dir.).

- Cr (CP2)

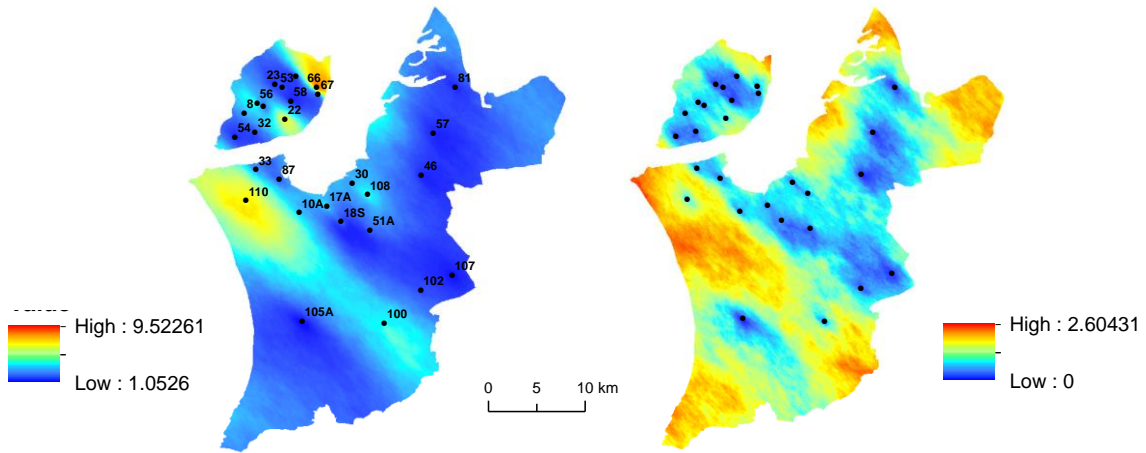


Figura 50 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cr(CP2), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cr(CP2), em mg/kg (dir.).

- Fe

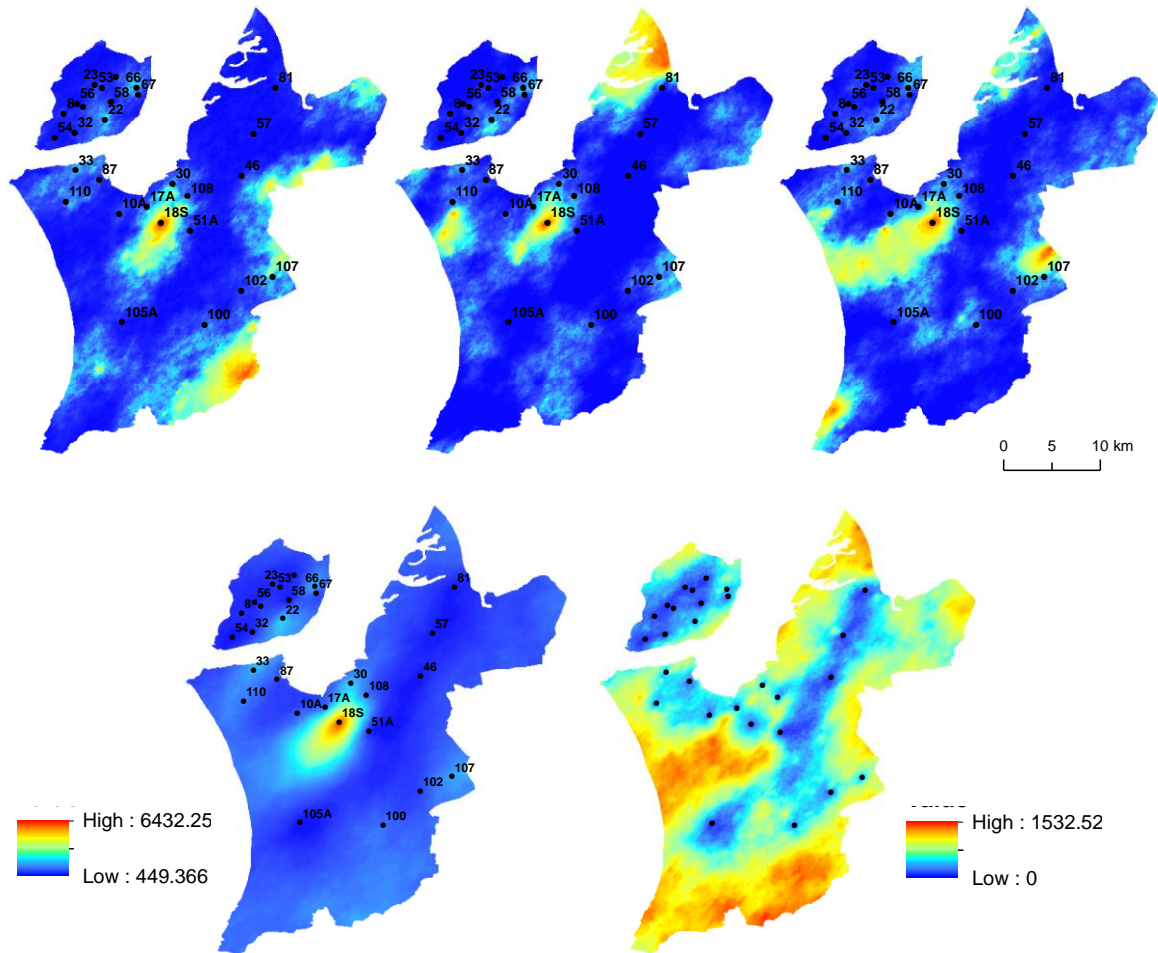


Figura 51 – Em cima: mapas de 3 simulações de Fe; Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de Fe, em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Fe, em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.

- Fe (CP1)

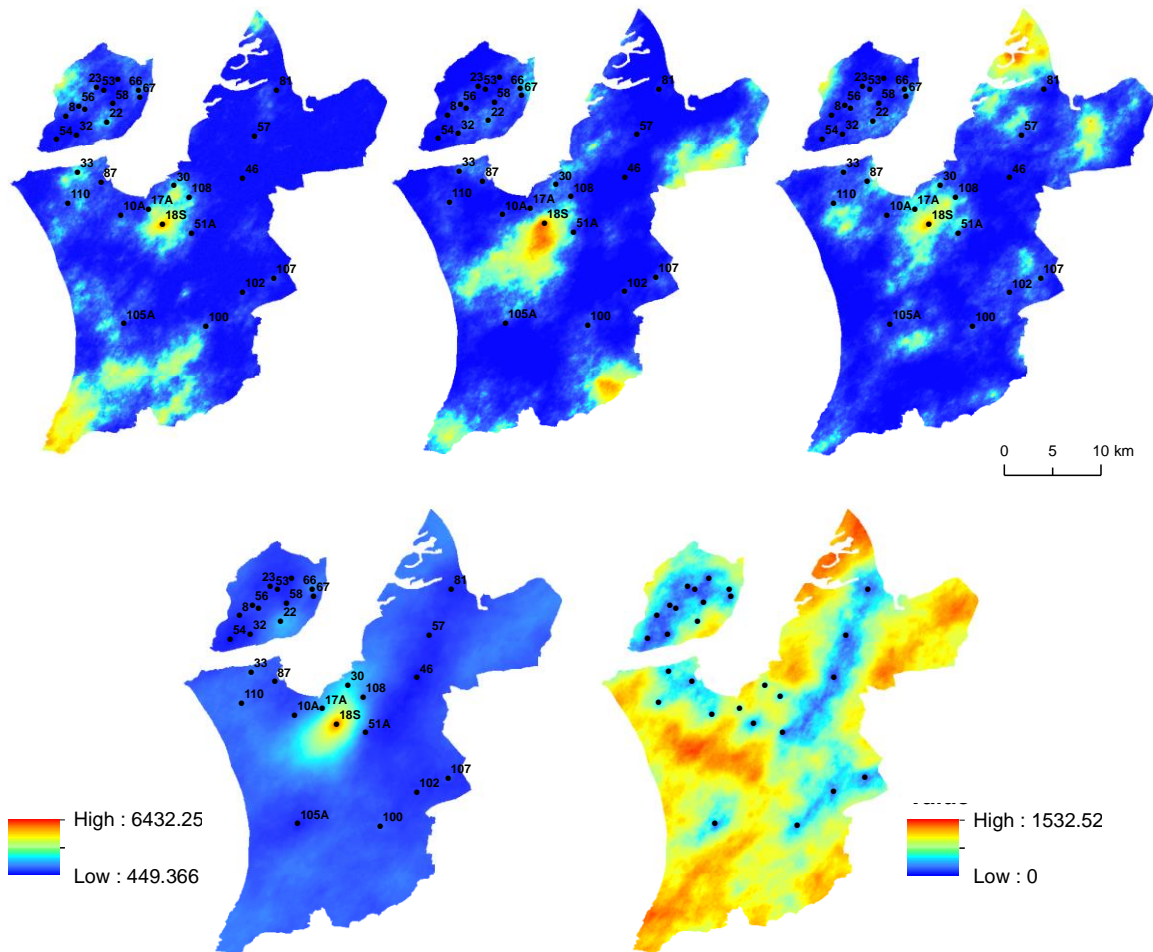


Figura 52 – Em cima: mapas de 3 simulações de Fe(CEP1); Em baixo: mapa dos valores médios de concentrações de Fe(CEP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Fe(CEP1), em mg/kg (dir.). A escala das 3 simulações é igual à do mapa dos valores médios.

- Ni (Fe)

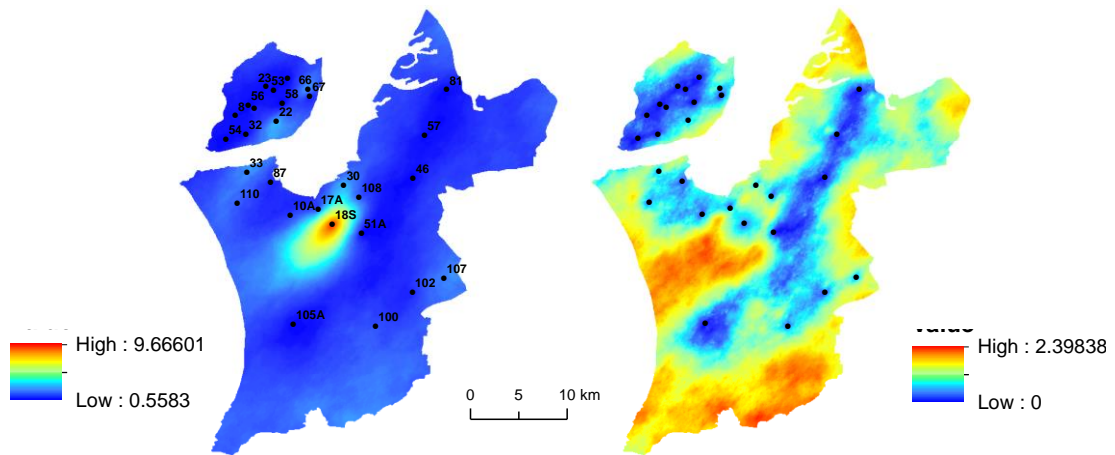


Figura 53 – Mapa dos valores médios de concentrações de Ni(Fe), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Ni(Fe), em mg/kg (dir.).

- Ni (CP1)

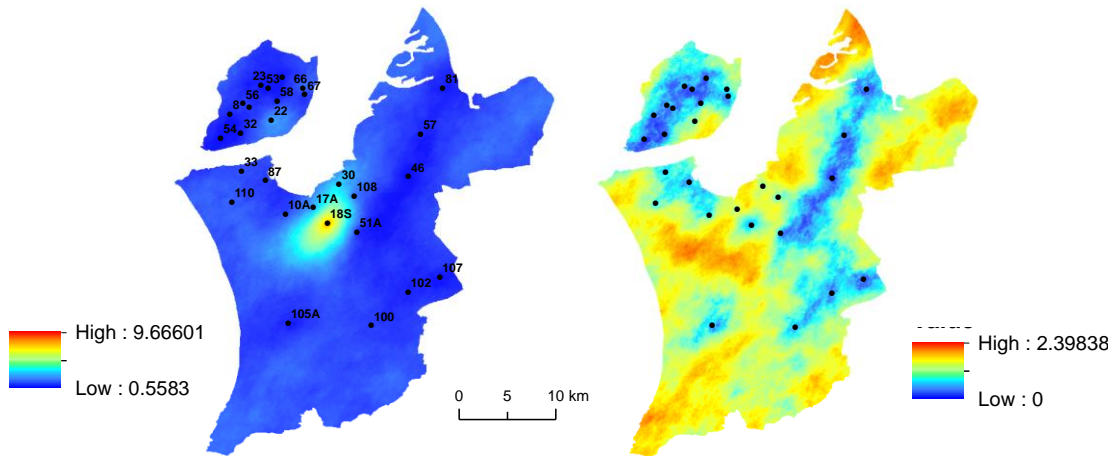


Figura 54 – Mapa dos valores médios de concentrações de Ni(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Ni(CP1), em mg/kg (dir.).

- Mn (Ni)

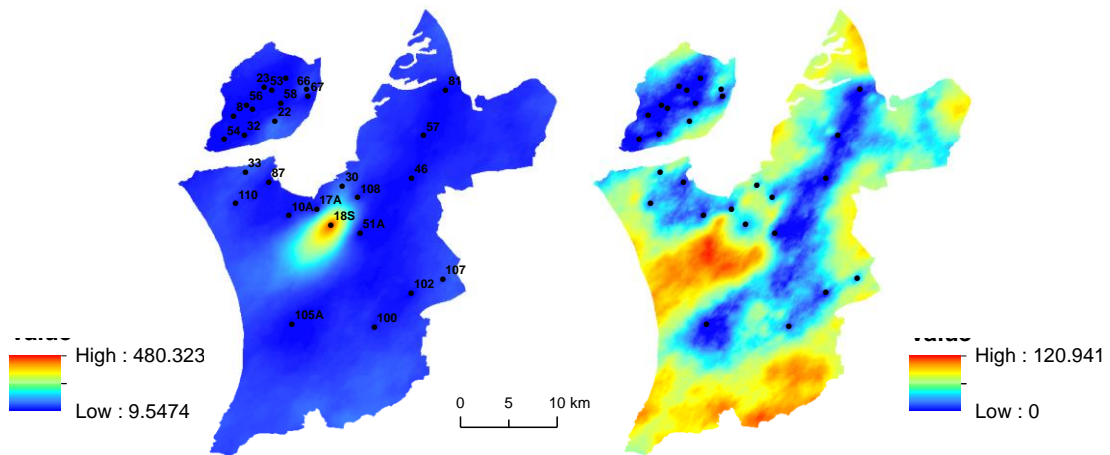


Figura 55 – Mapa dos valores médios de concentrações de Mn(Ni), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Mn(Ni), em mg/kg (dir.).

- Mn (CP1)

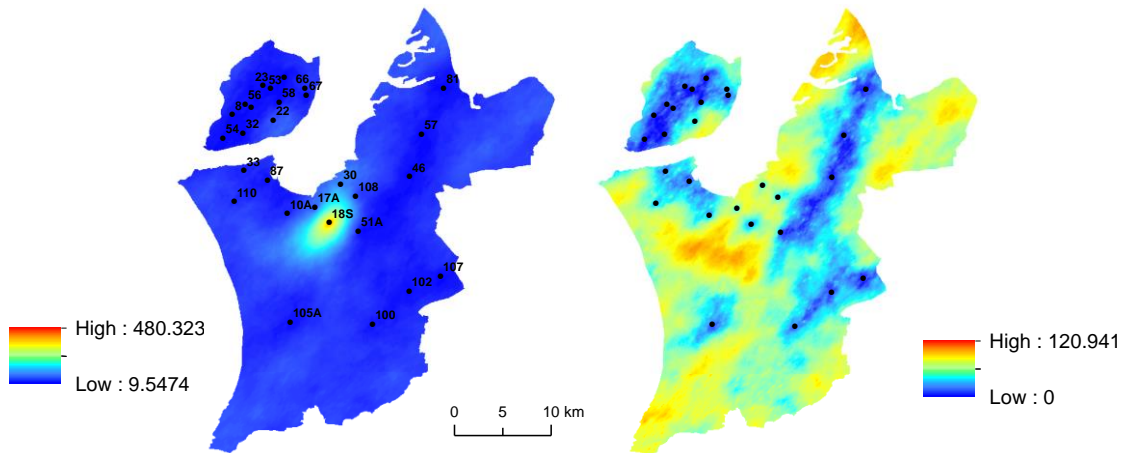


Figura 56 – Mapa dos valores médios de concentrações de Mn(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Mn(CP1), em mg/kg (dir.).

- Pb (Mn)

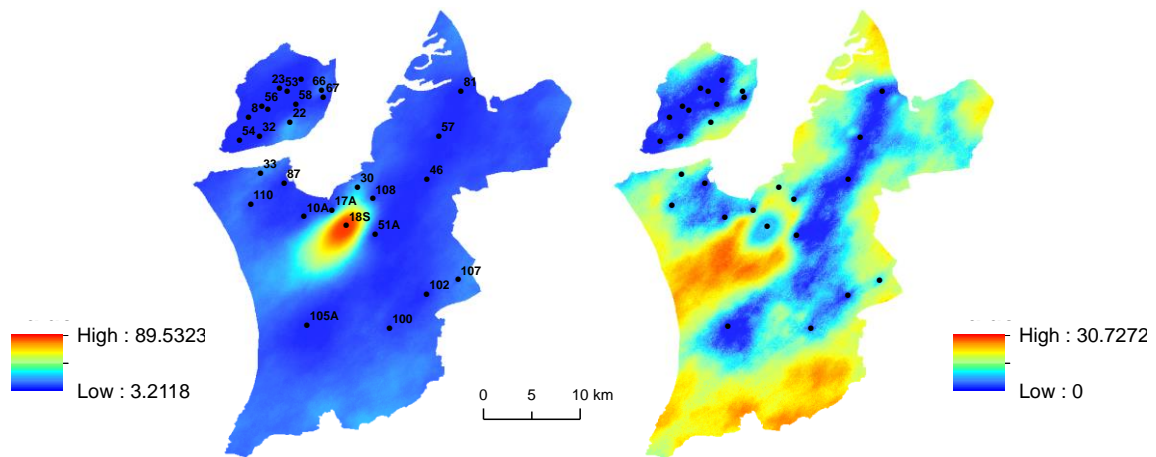


Figura 57 – Mapa dos valores médios de concentrações de Pb(Mn), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Pb(Mn), em mg/kg (dir.).

- Pb (CP1)

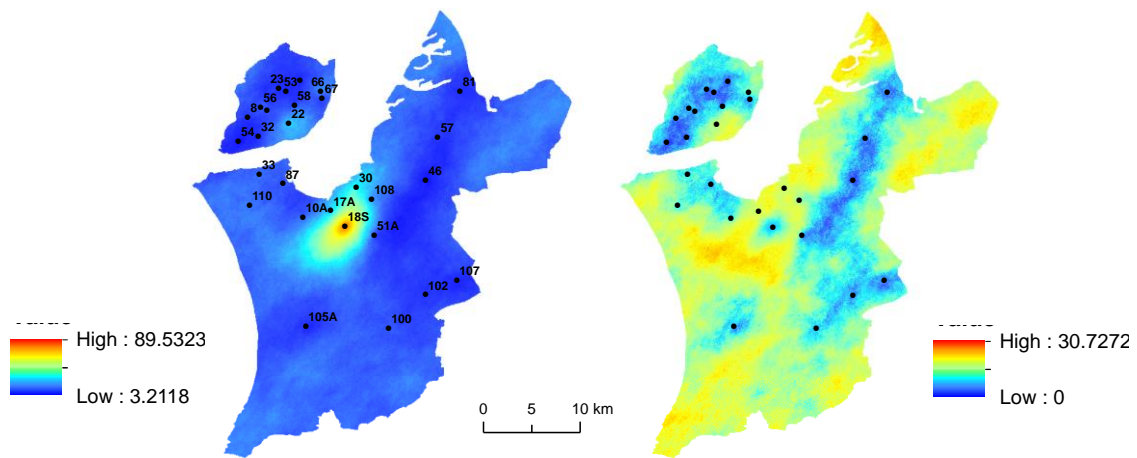


Figura 58 – Mapa dos valores médios de concentrações de Pb(PP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Pb(PP1), em mg/kg (dir.).

- Cd (Pb)

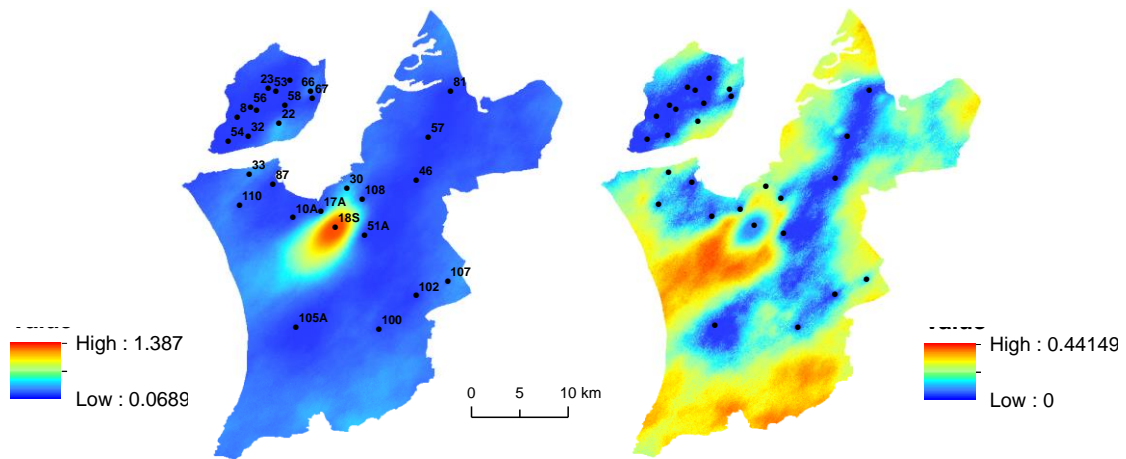


Figura 59 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cd(Pb), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cd(Pb), em mg/kg (dir.).

- Cd (CP1)

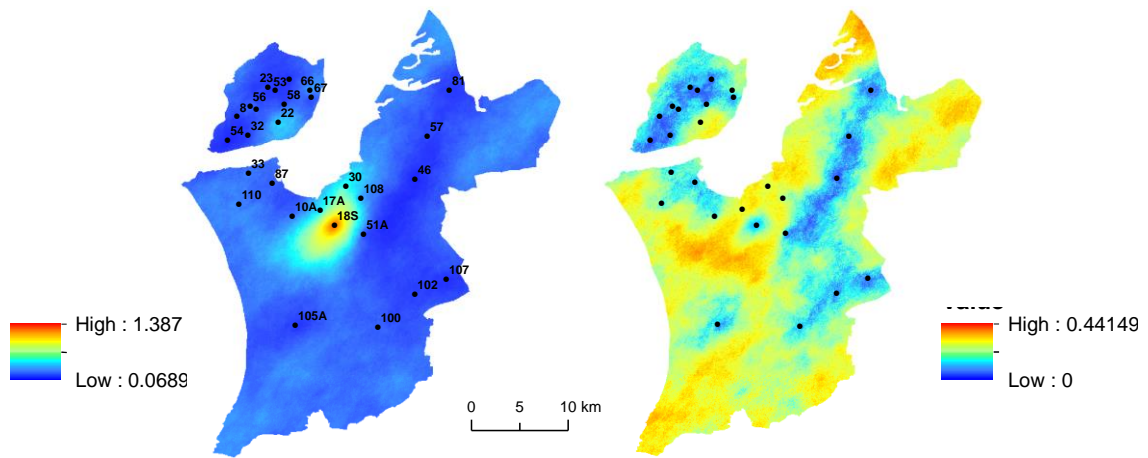


Figura 60 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cd(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cd(CP1), em mg/kg (dir.).

- Zn (Cd)

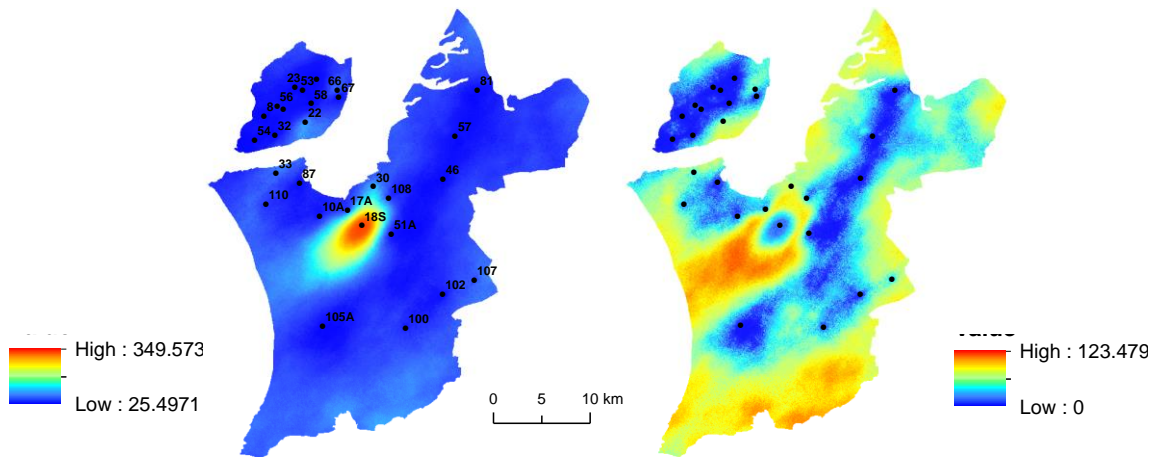


Figura 61 - Mapa dos valores médios de concentrações de Zn(Cd), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Zn(Cd), em mg/kg (dir.).

- Zn (CP1)

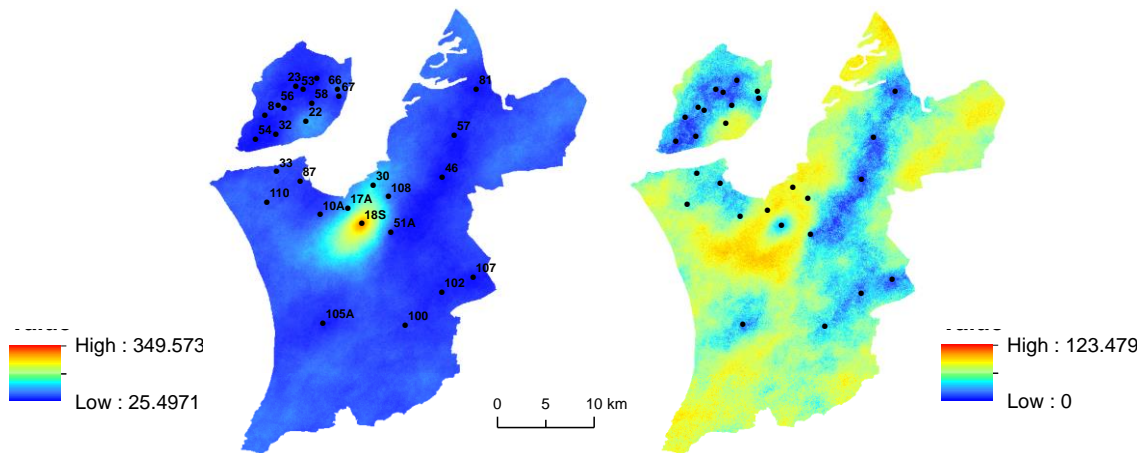


Figura 62 – Mapa dos valores médios de concentrações de Zn(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Zn(CP1), em mg/kg (dir.).

- Co (Zn)

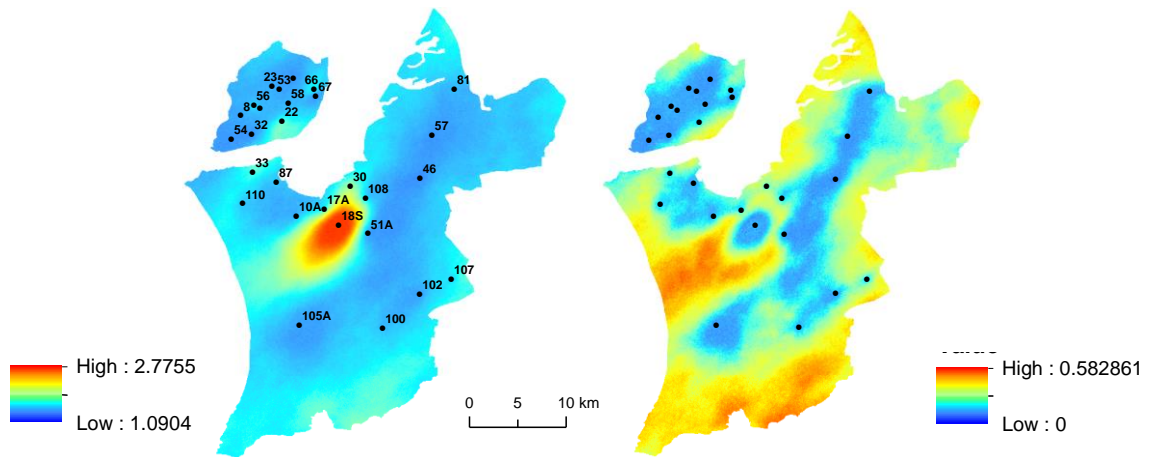


Figura 63 – Mapa dos valores médios de concentrações de Co(Zn), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Co(Zn), em mg/kg (dir.).

- Co (CP1)

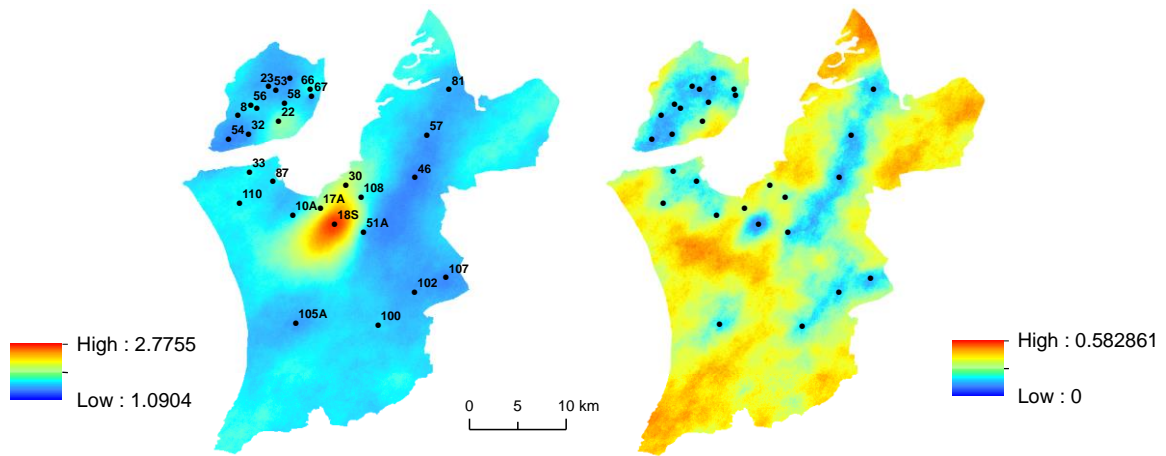


Figura 64 - Mapa dos valores médios de concentrações de Co(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Co(CP1), em mg/kg (dir.).

- Cu (Co)

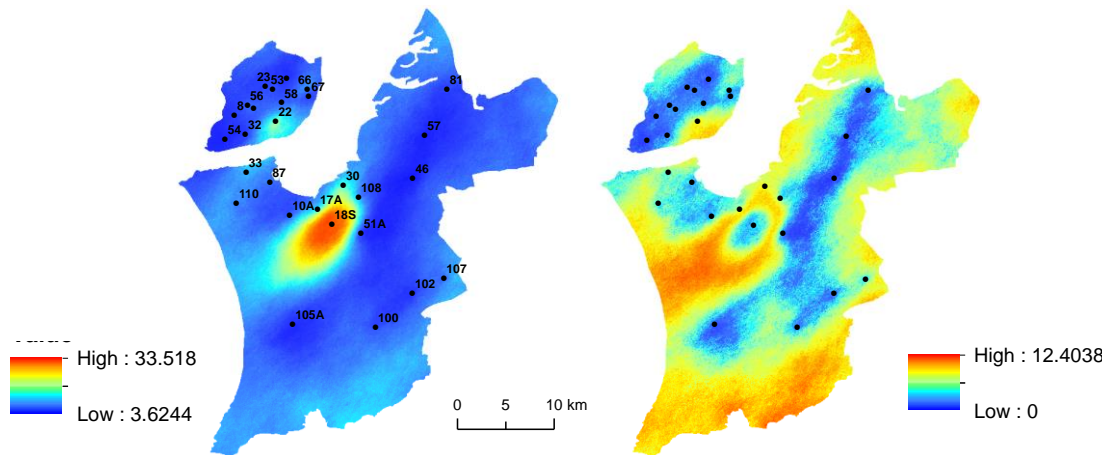


Figura 65 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cu(Co), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Co(Zn), em mg/kg (dir.).

- Cu (CP1)

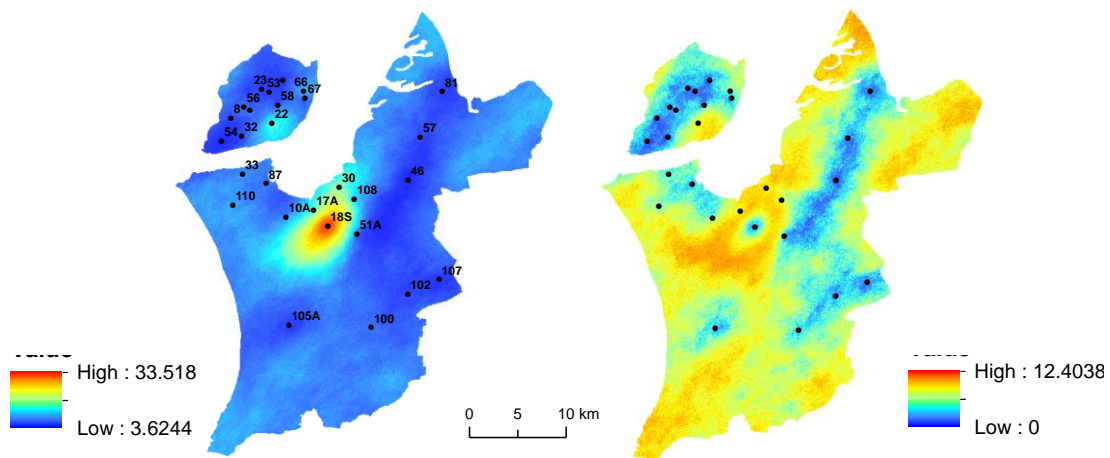


Figura 66 – Mapa dos valores médios de concentrações de Cu(CP1), em mg/kg (esq.); mapa dos desvios padrão das concentrações de Cu(CP1), em mg/kg (dir.).

Os 3 exemplos de mapas simulados por variável e por método, presentes nas Figura 47 e 48 (Arsénio) e Figura 51 e 52 (Ferro), e no Anexo IV, mostram, tal como se pretendia, distribuições de concentrações significativamente diferentes umas das outras (com igual probabilidade de ocorrência). Nota-se, contudo, que há zonas onde existe uma concordância sistemática entre os diferentes mapas de uma mesma variável, por exemplo com valores sempre elevados. É o que acontece, por exemplo, para a variável Arsénio, onde junto às amostras 110 e 66 existem sempre as maiores concentrações, o que é corroborado pelo mapa de valores médios, tanto para o As como para o As(CP2). Estes mapas de médias confirmam que o algoritmo de simulação utilizado condiciona o mapa simulado à informação existente (as amostras), como pretendido, uma vez que quando simula nós da malha na vizinhança duma amostra, o valor que essa amostra assume é preponderante nos valores simulados para esses nós. Os mapas dos desvios padrão, por sua vez, revelam com grande clareza que as zonas onde existe maior incerteza (variabilidade) na estimação são aquelas onde não existem amostras, como por exemplo na faixa vermelha/alaranjada entre os dois grupos de amostras constituídos por 110, 10A, 18S e 51A, e por 105A e 100, na variável As.

Observando os mapas de médias do Fe ao Cu, conclui-se que têm todos o mesmo aspecto, com a maior parte do mapa a azul escuro, representado as zonas de baixas concentrações, e uma auréola em torno da amostra 18S, com um gradiente de cores que indica uma concentração cada vez maior, até que atinge os valores máximos junto à amostra. Esta zona apresenta, para a maior parte destes 8 metais, um pequeno prolongamento na direção da amostra 30, que também apresenta valores significativos de concentrações e é um ponto importante para a construção do eixo F1. Outro ponto importante, que aparece a azul claro, é a amostra 22, particularmente evidente nos mapas de médias do Cu. Destes 8 elementos, o Co é aquele que apresenta os mapas de médias mais atenuados em termos de gama de cores, sendo constituído essencialmente por azuis claros. Isto reflecte o facto de ser o elemento com o histograma mais simétrico de todos.

Entre os dois métodos de simulação (a partir dos metais e a partir das componentes principais) nota-se algumas diferenças, sobretudo para as variáveis associadas a CP1. Nos mapas de médias, nota-se que as zonas azuis escuras (concentrações médias mais baixas) são mais extensas no primeiro método, enquanto o segundo apresenta tonalidades mais claras. As zonas mais avermelhadas são também mais significativas no primeiro método. Observando a zona em torno da amostra 18S, para este grupo de metais (Fe, Ni, Mn, etc.), o primeiro método apresenta uma maior área avermelhada, o que significa que os valores extremos superiores existem em maior quantidade do que no segundo método. Isto significa que os histogramas dos mapas simulados destes 8 metais a partir da Componente Principal CP1 devem ser ligeiramente mais simétricos, pois não apresentam tantos valores extremos (a variabilidade global é menor).

Quanto aos mapas de desvios padrão, nota-se que a simulação a partir das componentes resulta em mapas mais atenuados, para os metais associados a CP1. Enquanto no primeiro método existem zonas azuis escuras (pouca variabilidade) e zonas avermelhadas (muita variabilidade) extensas, no segundo método há uma redução da dimensão destas zonas, sendo que as baixas variabilidades

aumentam, e as elevadas variabilidades diminuem. Para as baixas variabilidades, por exemplo, é interessante observar os mapas do Fe, notando-se o tal efeito de aumento da variabilidade na simulação com o segundo método, na zona de Lisboa, e também na margem sul do Tejo, na zona que vai da amostra 81 e desce até perto da 51A, e ainda junto à amostra 105A.

Estas diferenças entre os dois métodos indicam que simular a partir de uma variável sintética, construída a partir de um número significativo de variáveis, leva a uma atenuação dos valores extremos, e da variabilidade, como se observou nos metais simulados a partir de CP1.

4. Conclusões

A biomonitorização revelou-se um instrumento útil na identificação de locais onde as concentrações em alguns dos metais analisados eram particularmente elevadas. A proximidade de zonas industriais revelou-se uma origem importante de poluição, em especial a actividade metalúrgica que, tendo já cessado, deixou marcas na zona do Seixal, onde foi colhida a amostra 18S (junto à Aldeia de Paio Pires), provavelmente nos solos, através de fenómenos de deposição atmosférica. A poluição das camadas superficiais dos solos acaba por se reflectir nos biomonitores, que acumulam elementos presentes nas partículas de solo que sofrem ressuspensão, por ação do vento. A amostra colhida na zona industrial do Barreiro também revelou concentrações significativas, como seria de esperar.

Já as elevadas concentrações de metais encontradas em Vale Fundão, Chelas, não apresentam uma origem óbvia. Esta zona está relativamente próxima do Braço de Prata, onde operou a fábrica militar com o mesmo nome, mas a amostra 67, um pouco mais a sul da amostra 66, não apresenta concentrações tão significativas. Isto pode querer dizer que as condições do terreno e/ou dos ventos dominantes estão a causar uma resposta discordante entre as duas amostras. Pode também dar-se que a fonte destas concentrações elevadas em 66 seja outra, mas novamente é necessário hipotizar sobre o porquê de não atingir a amostra 67. Se a amostra 66 fosse apenas rica nos elementos As e Cr, poder-se-ia especular que algum tipo de fonte muito pontual, como por exemplo bancos de jardim construídos com madeira tratada com conservantes pudesse estar na origem. De facto, muitas vezes é suficiente a presença de um simples prego na árvore onde cresce o líquen, ou de cartuchos de armas ou chumbos para que num determinado sítio, sem qualquer tipo de poluição, se verifiquem valores muito elevados de Fe ou Pb, por exemplo. Para despistar este tipo de situação é importante ter uma rede de amostragem densa, que permita distinguir entre fontes que actuam a diferentes escalas. Neste trabalho apenas estavam disponíveis dados de 28 amostras, o que, para a dimensão da região em estudo, não é muito representativo.

O tráfego rodoviário, sendo uma importante fonte de poluição atmosférica, nomeadamente em termos de partículas inaláveis, não foi identificado como um factor muito importante em termos de poluição com metais pesados. Isto pode ser uma consequência da escolha dos locais de amostragem, uma vez que se recolheram poucas amostras junto às principais artérias rodoviárias da cidade de Lisboa e margem sul do Tejo. Neste estudo foram contempladas, por exemplo, a Avenida da Liberdade e a zona de Entrecampos, mas só a primeira registou níveis muito significativos de metais nos biomonitores.

Em relação aos valores de concentrações medidos, foi interessante avaliar outros estudos publicados, de modo a perceber se os valores médios na zona em estudo são comparáveis aos de outros locais, e se são aceitáveis, na medida em que não se verificam concentrações muito elevadas na deposição atmosférica (que podem ter efeitos negativos na saúde humana e nos ecossistemas). De um modo geral, concluiu-se que são aceitáveis, nomeadamente para o Cr, Cu, Fe, Pb e Zn, e em particular para o Cd e Ni, que registaram níveis muito baixos, por comparação com os outros estudos.

A exceção foi o As, que registou níveis semelhantes ou até mais elevados que os de zonas muito urbanizadas e/ou industrializadas. Para o Mn e Co apenas se conseguiu obter um termo de comparação, o que é pouco significativo, mas os níveis de deposição destes elementos não parecem ser significativos, de um modo geral.

A comparação foi feita com estudos que utilizaram a mesma espécie biomonitora, *Xanthoria parietina*, uma vez que os biomonitores têm a limitação de poderem apresentar grande variabilidade inter-espécies. Alguns autores fazem comparações de valores com estudos em que são utilizadas espécies diferentes, sendo que esta comparação pode ser abusiva e não ter valor científico se não existir um estudo prévio do comportamento destas espécies perante as mesmas condições ambientais, e um teste estatístico que dê segurança na comparação de valores entre essas espécies.

A lei portuguesa, por transposição de directivas comunitárias, obriga à monitorização efectiva das concentrações de As, Cd, Ni e Pb no ar, de acordo com o disposto no Decreto-Lei n.º 102/2010. Em Lisboa, sabe-se que os níveis medidos destes poluentes estão dentro dos limites permitidos, pelo que à partida esperava-se que os resultados deste trabalho fossem concordantes com esta realidade. A concentração média de As foi a única que, por comparação com os restantes estudos, levantou a suspeita de ser mais significativa, e isto dá a indicação de que pode valer a pena monitorizar este elemento de forma mais rigorosa e exaustiva. Este é, afinal, o principal papel da biomonitorização, servir como um primeiro indicador da qualidade do ar, barato e acessível, para definir zonas de maior risco. Ela não serve como substituto dos instrumentos de medição de concentrações no ar, pois não é trivial passar de concentrações em biomonitores para concentrações na deposição atmosférica. A concentração nestes organismos depende da forma como eles obtêm e acumulam as partículas de origem atmosférica, da “memória” que o organismo tem, isto é, o período de exposição que a sua composição química reflecte, e das possíveis sinergias e/ou efeitos antagónicos dos factores ambientais e climáticos (Adamo et al., 2007).

A análise variográfica das concentrações nos 10 metais foi limitada pela forma dos variogramas experimentais, como era expectável, dado o número reduzido de amostras disponíveis. Enquanto o As e Cr apresentaram uma estrutura “visível”, foi necessário retirar a amostra 18S do conjunto das amostras para construir os variogramas da maior parte dos restantes metais, uma vez que aquela estava a contribuir para a desestruturação aparente das concentrações. Este procedimento melhorou um pouco a forma dos variogramas experimentais, mas ainda assim o processo de modelação foi difícil e subjectivo, deixando dúvidas sobre a fidelidade do modelo ajustado em relação à realidade.

As variáveis auxiliares identificadas revelaram-se pouco correlacionadas com as concentrações em metais. Isto não significa que não exista na prática, por exemplo, uma associação entre a proximidade a zonas industriais e as concentrações em Pb, Cd, Zn, etc. Os resultados apenas reflectem a natureza dos dados disponíveis. A carta de usos de solo utilizada tem uma classificação que engloba, por exemplo, áreas industriais, áreas ligadas ao comércio e equipamentos gerais na mesma categoria (121), o que acaba por diluir o efeito que as áreas industriais têm isoladamente nos níveis de poluição. Estas classes de uso do solo são muitas vezes vagas, e a sua classificação é feita

a partir de imagens de satélite, o que pode comprometer a fiel descrição da realidade. O tipo de geologia do terreno também não se mostrou correlacionado com as concentrações, o que não é surpreendente, visto que a área de trabalho é bastante urbanizada, e as principais fontes de poluição identificadas são essencialmente antropogénicas.

As variáveis do tipo quantitativo também se revelaram pouco importantes. As variáveis de altitude e distâncias ao mar e estuários revelaram-se pouco correlacionadas com os metais, o que também reflecte que o principal factor que afecta as concentrações nas zonas mais urbanizadas é a actividade humana. Para além disso, com poucas amostras não é fácil detectar possíveis influências dos factores eco-fisiológicos. As variáveis relacionadas com as medidas indirectas da actividade humana (consumos de energia eléctrica, população residente, etc.) pecaram por ter um nível de detalhe reduzido, o que significou que variáveis definidas ao nível do município não reflectiram as possíveis diferenças entre amostras colhidas no mesmo município (como as 12 amostras colhidas em Lisboa). Quanto ao tráfego, este é, de facto, uma fonte importante nas emissões de metais, mas exceptuando a amostra 22, os biomonitores não revelaram de forma clara essa influência. O estudo da distância às estradas foi condicionado ao mapa de estradas utilizado, para o qual não havia uma caracterização completa. Houve estradas que se classificaram de forma subjectiva, havendo falta de informação para muitas das principais avenidas lisboetas, bem como poucos biomonitores colhidos junto a essas vias.

A simulação dos mapas de concentrações através do algoritmo de Co-simulação Sequencial Directa permitiu uma boa reprodução dos modelos de variogramas e dos histogramas das amostras, de um modo geral. O As e o Cr, variáveis com uma estrutura espacial mais evidente, são um exemplo disso, com ambos os métodos a produzirem bons resultados. No caso dos restantes metais houve alguns problemas, nomeadamente a nível da reprodução da variância. O Fe, Ni e Mn viram os patamares dos seus variogramas ligeiramente subestimados, em especial o Mn, elemento mais assimétrico e com o maior coeficiente de variação de todos. Nos restantes metais, Pb, Cd, Zn, Co e Cu, houve uma sobrestimação do patamar. No caso da co-simulação a partir dos metais, estes 5 foram simulados após o Mn, o que dá a ideia de que este elemento influenciou em grande medida essa sobrestimação da variância dos restantes.

A reprodução dos histogramas foi também mais difícil quando estes eram muito assimétricos, nomeadamente nos casos do Ni e do Mn, que apresentavam um número muito grande de classes não frequentadas a separar a última classe das restantes. O algoritmo não consegue reproduzir bem esse tipo de histograma, tendo gerado valores para as classes não frequentadas. A assimetria dos histogramas é atenuada pelo algoritmo, mas ainda assim a forma é muito semelhante, no sentido em que as primeiras classes são as mais frequentadas, decrescendo de forma exponencial até à última classe. Nestes casos o teste do Qui-Quadrado retornou valores de significância maiores que 10%, sendo importante ter em conta que este teste tem limitações, e que não pode ser utilizado isoladamente para avaliar a reprodução dos histogramas.

Para o Cobalto, o elemento com o histograma mais simétrico de todas as variáveis em estudo, a simulação condicionada ao Zn (e, por consequência, aos restantes metais antes deste) e a simulação condicionada à primeira componente principal resultaram num aumento da assimetria. Já a simulação do Zn reflectiu, em ambos os métodos, o facto de este metal ter as direções de maior alongamento da elipse de anisotropia “trocadas”, em relação aos outros 7 metais do seu grupo. Assim, a amplitude da direção 45° foi sobrestimada, e a da direção -45° foi subestimada.

De um modo geral não houve diferenças significativas entre os dois métodos. Nalguns casos a simulação a partir dos metais produziu melhores resultados, enquanto noutros foi a simulação a partir das Componentes Principais. Em outros, ainda, ambas foram igualmente boas, ou revelaram o mesmo tipo de limitações. A vantagem de simular a partir das Componentes Principais é que o processo é mais simples, uma vez que se pode simular qualquer um dos elementos, independentemente das simulações dos restantes, a partir da componente principal. Se se pretender, por exemplo, simular o mapa de concentrações de Cu, não é necessário simular Fe, Ni, Mn, ..., Co, mas apenas a primeira componente, CP1.

Concluiu-se ainda que houve uma grande variabilidade entre os diferentes mapas simulados, motivo pelo qual à partida se preferiu o método de simulação em detrimento de uma estimação (krigagem). Os mapas reflectiram a influência das amostras, com as zonas de concentrações médias mais elevadas (baixas) a aparecerem junto às amostras com concentrações mais elevadas (baixas). Os mapas de médias referentes à simulação a partir dos metais apresentaram uma maior quantidade de valores extremos para o Fe, Ni, Mn, ..., Co, o que significa que os histogramas das concentrações destes metais devem ter sofrido uma pequena atenuação quando a simulação era feita a partir de CP1. As áreas onde existem mais amostras apresentaram menor variabilidade na simulação, como seria de esperar. Os mapas de desvios padrão indicam que a estimação a partir da componente principal CP1 resultou em níveis mais homogêneos de variabilidade em relação à estimação a partir dos metais. Já com a componente CP2 este efeito não se notou, ou foi muito reduzido, provavelmente porque ela resulta essencialmente de duas variáveis, enquanto CP1 resulta de oito, e quanto mais variáveis se combinam maior a tendência para se normalizar a distribuição resultante.

Conclui-se então que nos casos em que se combinam muitas variáveis numa componente principal há um pequeno efeito de homogeneização da variabilidade de cada uma das variáveis simuladas. Esta característica da simulação a partir das Componentes Principais não invalida o facto de ela conseguir produzir bons resultados, e de ser um processo mais simples que a simulação a partir de outros metais, e como tal é um método a ter em consideração em estudos futuros que envolvam a simulação de um número significativo de variáveis.

Referências Bibliográficas

- Adamo, P., Crisafulli, P., Giordano, S., Minganti, V., Modenesi, P., Monaci, F., Pittao, E., Tretiach, M., Bargagli, R., 2007. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part II: Trace element content in living and dead biomonitors and comparison with synthetic materials. *Environmental Pollution* 146: 392-399.
- Adamo, P., Giordano, S., Naimo, D., Bargagli, R., 2008. Geochemical properties of airborne particulate matter (PM₁₀) collected by automatic device and biomonitors in a Mediterranean urban environment. *Atmospheric Environment* 42(2): 346–357.
- Agência Europeia do Ambiente, 2012. CORINE Land Cover 2006, disponível online em <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/corine-land-cover-2006-raster-2> (consultado em 25 de Fevereiro de 2013).
- Almeida, A. S., Journel, A. G., 1994. Joint simulation of multiple variables with a Markov-type co-regionalization model. *Mathematical Geology* 26 (5): 565–588.
- Augusto, S., Branquinho, C., Pereira, M.J., Soares, A., Catarino, F., 2004. Dioxinas e Furanos na Península de Setúbal: os líquenes e os modelos geostatísticos como instrumentos de avaliação das áreas mais contaminadas. *Revista Faculdade de Medicina de Lisboa (III)* 4: 293–304.
- Augusto, S., Máguas, C., Matos, J., Pereira, M. J., Branquinho, C., 2010. Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: A comparison with soil, air and pine needles. *Environmental Pollution* 158(2): 483–489.
- Baral, A., Engelken, R.D., 2002. Chromium-based regulation and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science & Policy*, 5: 121–133.
- Bargagli, R., Mikhailova, I., 2002. Accumulation of inorganic contaminants. In: Nimis, P. L., Scheidegger, C., Wolseley, P. (Eds.), *Monitoring with Lichens – Monitoring Lichens*. Kluwer/NATO Science Series, Dordrecht: 65-84.
- Bargagli, R., Monaci, F., Borghini, F., Bravi, F., Agnorelli, C., 2002. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. *Environmental Pollution* 116: 279–287.
- Bergamaschi, L., Rizzio, E., Giaveri, G., Loppi, S., Gallorini, M., 2007. Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. *Environmental Pollution* 148(2): 468–476.

- Branquinho, C., Gaio-Oliveira, G., Augusto, S., Pinho, P., Máguas, C., Correia, O., 2008. Biomonitoring spatial and temporal impact of atmospheric dust from a cement industry. *Environmental Pollution* 151 (2): 292-299.
- Brunialti, G., Frati, L., 2007. Biomonitoring of nine elements by the lichen *Xanthoria parietina* in Adriatic Italy: a retrospective study over a 7-year time span. *Science of the Total Environment* 387: 289–300.
- Calvelo, S., Liberatore, S., 2004. Applicability of in situ or transplanted lichens for assessment of atmospheric pollution in Patagonia, Argentina. *Journal of Atmospheric Chemistry* 49(1-3): 199–210.
- Carreras, H. A., Pignata, M. L., 2002. Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba City, Argentina, using transplanted lichens. *Environmental Pollution* 117(1): 77-87.
- CMRP, 2000. GeoMS – Geostatistical Modeling Software. Centro de Modelação de Recursos Petrolíferos. Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.
- Cuny, D., Davranche, L., Thomas, P., Kempa, M., Van Haluwyn, C., 2004. Spatial and temporal variations of trace element contents in *Xanthoria parietina* thalli collected in a highly industrialized area in northern France as an element for a future epidemiological study. *Journal of Atmospheric Chemistry* 49: 391–401.
- Sousa, P., Sousa, A. J., 2002. ANDAD. CVRM - Centro de Geossistemas. Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.
- Durão, R.M., Pereira, M.J., Branquinho, C., Soares, A., 2010. Assessing spatial uncertainty of the Portuguese fire risk through direct sequential simulation. *Ecological Modelling* 221 (1): 27–33.
- Esri, 2012. ArcGIS Help 10.0, disponível online em: <http://help.arcgis.com/en/arcgisdesktop/10.0/help/> (consultado em 18 de Fevereiro de 2013)
- Estradas de Portugal, 2013.
<http://telematica.estradasdeportugal.pt/pls/alqueva/f?p=105:LOGIN:108345310214401>
(consultado em 29 de Abril de 2013)
- Figueira, R., Sérgio, C., Sousa, A., 2002. Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. *Environmental Pollution* 118: 153–163.
- Figueira, R., Sousa, A.J., Pacheco, A.M.G., Catarino, F., 1999. Saline variability at ground level after kriging data from *Ramalina* spp. biomonitors. *The Science of the Total Environment* 232: 3–11.

- Franco, C., Soares, A., Delgado, J., 2006. Geostatistical modelling of heavy metal contamination in the topsoil of Guadiana river margins (S Spain) using a stochastic simulation technique. *Geoderma*, 136: 852–864.
- Freitas, M. C., Reis, M. A., Alves, L. C., Wolterbeek, H. T., 1999. Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata*. *Environmental Pollution* 106(2): 229-235.
- Gombert, S., Asta, J., Seaward, M. R. D., 2003. Correlation between the nitrogen concentration of two epiphytic lichens and the traffic density in an urban area. *Environmental Pollution* 123(2), 281-290.
- Goovaerts, P., 1999. Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. *Geoderma* 89: 1–45.
- Gür, F., & Yaprak, G., 2011. Biomonitoring of metals in the vicinity of Soma coal-fired power plant in western Anatolia, Turkey using the epiphytic lichen, *Xanthoria parietina*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(13): 1503-1511.
- INE, 2012. Censos 2011 Resultados Definitivos – Portugal. Instituto Nacional de Estatística, I.P., Lisboa, Portugal.
- INIR, 2008. Relatório de Tráfego na Rede Nacional de Auto-estradas – 4º Trimestre 2008. Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias, I.P., Lisboa, Portugal.
- INIR, 2009. Relatório de Tráfego na Rede Nacional de Auto-estradas – 4º Trimestre 2009. Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias, I.P., Lisboa, Portugal.
- INIR, 2010. Relatório de Tráfego na Rede Nacional de Auto-estradas – 4º Trimestre 2010. Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias, I.P., Lisboa, Portugal.
- INIR, 2011. Relatório de Tráfego na Rede Nacional de Auto-estradas – 4º Trimestre 2011. Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias, I.P., Lisboa, Portugal.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68: 167-182.
- LNEG, 2010. Carta Geológica de Portugal 1/1M. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Portugal.
- Loppi, S., Riccobono, F., Zhang, Z., Savic, S., Ivanov, D., Pirintsos, S., 2003. Lichens as biomonitors of uranium in the Balkan area. *Environmental Pollution* 125(2): 277–280.
- Markert, B., 2007. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine & Biology* 21(S1): 77–82.

- Mata-Lima, H., 2008. Reservoir characterization with iterative direct sequential co-simulation: integrating fluid dynamic data into stochastic model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 62: 59–72.
- Nimis, P.L., Andreussi, S., Pittao, E., 2001. The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals. *The Science of the total environment*, 275(1-3): 43–51.
- Pereira, H. G., Sousa, A. J., 1988. *Análise de dados para tratamento de quadros multidimensionais*. Lisboa, CVRM.
- Reis, A. P., Patinha, C., Ferreira da Silva, E., Sousa, A. J., Figueira, R., Sérgio, C., Novais, V., 2010. Assessment of human exposure to environmental heavy metals in soils and bryophytes of the central region of Portugal. *International Journal of Environmental Health Research*, 20(2): 87–113.
- Rodrigues, S. A., 2012. Lichen biodiversity and biomonitoring of atmospheric pollution. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 185 pp.
- Santos, C., Almeida, J. C., 2003. Caracterização de um índice de produtividade nos povoamentos de pinheiro-bravo em Portugal. *Finisterra: Revista Portuguesa de Geografia*, Lisboa, v. 38, n. 75: 51–65.
- Soares, A., 2000. *Geoestatística para as ciências da Terra e do Ambiente*. IST Press, 206 pp.
- Soares, A., 2001. Direct sequential simulation and cosimulation. *Mathematical Geology* 33: 911–926.
- Szczepaniak, K., Biziuk, M., 2003. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution, *Environmental Research* 93: 221–230.
- Vingiani, S., Adamo, P., Giordano, S., 2004. Sulphur, nitrogen and carbon content of *Sphagnum capillifolium* and *Pseudevernia furfuracea* exposed in bags in the Naples urban area. *Environmental Pollution* 129(1): 145–158.
- Wolseley, P., Hawksworth, D., 2009. Adaptations of lichens to conditions in tropical forests of South-East Asia and their taxonomic implications. *Blumea* 54(1–3): 29–32.
- Wong CSC, Li X, Thornton I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ Pollut.* 142:1–16.
- Yenisoy-Karakaş, S., & Tuncel, S. G., 2004. Geographic patterns of elemental deposition in the Aegean region of Turkey indicated by the lichen, *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. *Science of the Total Environment*, 329: 43–60.

Anexos

Anexo I

Tabela I - 1 – Descrição dos locais de colheita das amostras na Margem Sul do Tejo, com as respectivas coordenadas no sistema de coordenadas geográficas WGS 1984.

Ref	Descrição do local	GPSE	GPSN
10A	Rua Infante D. Augusto	488768	4276089
17A	Da Praceta dos Bombeiros Voluntarios à Quinta da Trindade	491644	4276761
18	Aldeia de Paio Pires, Rua Ferreira de Castro	493109	4275155
30	Rua Ferrer Trindade	494300	4279176
33	Rua dos Lusíadas	484261	4280566
46	Entre Chão Duro e Sarilhos Pequenos, Rua das Oliveiras	501463	4279969
51A	Mata da Machada, acesso pela EN 10-3	496142	4274275
57	Montijo, Rua Egas Moniz	502705	4284365
81	Zona do Freeport Alcochete	504993	4289109
87	Alfeite, Base Naval de Lisboa	486696	4279561
100	Brejos de Azeitão/Casal Bolinhos, Rua Pedro Nunes	497622	4264602
102	Cabanas, montado de sobro no final da Rua Miguel Cândido	501437	4268086
105A	Na zona da ribeira da Apostiça, na ponte	489066	4264841
107	Quinta do Anjo, Avenida Dr. António de Matos Fortuna	504694	4269578
108	Rua Américo da Silva Marinho	495876	4277957
110	Sobreda, Rua Movimento das Forças Armadas, Quinta de S. Pedro	483254	4277359

Tabela I - 2 – Descrição dos locais de colheita das amostras em Lisboa, com as respectivas coordenadas no sistema de coordenadas geográficas WGS 1984.

Ref	Descrição do local	GPSE	GPSN
8	Parque Florestal de Monsanto, Cruz das Oliveiras	483038	4286403
22	Avenida da Liberdade	487299	4285829
23	Cidade Universitária	486235	4289403
32	Tapada da Ajuda	484161	4284456
37	Mata de Alvalade, entrada do lado da Avenida do Brasil	488453	4290265
48A	S. Domingos de Benfica, Largo Calouste Gulbenkian, junto à Rua Francisco Gentil	485015	4287150
53	Entrecampos, Jardim do Campo Grande	487011	4289086
54	Restelo, Rua Gonçalves Zarco	482075	4283964
56	Parque Florestal de Monsanto, Estrada da Serafina, próximo do Parque Recreativo	484390	4287479
58	Instituto Superior Técnico, junto à entrada da Avenida António José de Almeida	487927	4287705
66	Chelas, Parque Urbano de Vale Fundão, lado Este do parque	490588	4289130
67	Chelas, Vale Fundão, Rua Pedro de Azevedo, Viveiros da Quinta das Flores	490739	4288412

Anexo II

Tabela II - 1 – Nomenclatura CORINE Land Cover 2006; Fonte: IGEO (2009), disponível em: http://mapas.igeo.pt/igp/CLC2006_nomenclature_pt.pdf

Nível 1	Nível 2	Nível 3
1 Territórios artificializados	1.1 Tecido urbano	1.1.1 Tecido urbano contínuo 1.1.2 Tecido urbano descontínuo
	1.2 Indústria, comércio e transportes	1.2.1 Indústria, comércio e equipamentos gerais 1.2.2 Redes viárias e ferroviárias e espaços associados 1.2.3 Áreas portuárias 1.2.4 Aeroportos e aeródromos
	1.3 Áreas de extracção de inertes, áreas de deposição de resíduos e estaleiros de construção	1.3.1 Áreas de extracção de inertes 1.3.2 Áreas de deposição de resíduos 1.3.3 Áreas em construção
	1.4 Espaços verdes urbanos, equipamentos desportivos, culturais e de lazer, e zonas históricas	1.4.1 Espaços verdes urbanos 1.4.2 Equipamentos desportivos, culturais e de lazer e zonas históricas
2 Áreas agrícolas e agro-florestais	2.1 Culturas temporárias	2.1.1 Culturas temporárias de sequeiro 2.1.2 Culturas temporárias de regadio 2.1.3 Arrozais
	2.2 Culturas permanentes	2.2.1 Vinhas 2.2.2 Pomares 2.2.3 Olivais
	2.3 Pastagens permanentes	2.3.1 Pastagens permanentes
	2.4 Áreas agrícolas heterogéneas	2.4.1 Culturas temporárias e/ou pastagens associadas a culturas permanentes 2.4.2 Sistemas culturais e parcelares complexos 2.4.3 Agricultura com espaços naturais e semi-naturais 2.4.4 Sistemas agro-florestais
3 Florestas e meios naturais e semi-naturais	3.1 Florestas	3.1.1 Florestas de folhosas 3.1.2 Florestas de resinosas 3.1.3 Florestas mistas
	3.2 Florestas abertas, vegetação arbustiva e herbácea	3.2.1 Vegetação herbácea natural 3.2.2 Matos 3.2.3 Vegetação esclerófila 3.2.4 Florestas abertas, cortes e novas plantações
	3.3 Zonas descobertas e com pouca vegetação	3.3.1 Praias, dunas e areais 3.3.2 Rocha nua 3.3.3 Vegetação esparsa 3.3.4 Áreas áridas
4 Zonas húmidas	4.1 Zonas húmidas interiores	4.1.1 Paúis 4.1.2 Turfeiras
	4.2 Zonas húmidas litorais	4.2.1 Sapais 4.2.2 Salinas e aquicultura litoral 4.2.3 Zonas entre-marés
5 Corpos de água	5.1 Águas interiores	5.1.1 Cursos de água 5.1.2 Planos de água
	5.2 Águas marinhas e costeiras	5.2.1 Lagoas costeiras 5.2.2 Desembocaduras fluviais 5.2.3 Oceano

Anexo III

Tabela III - 2 – Níveis de significância, α , do teste do qui-quadrado, para os histogramas das variáveis As, Cr, Fe, Ni e Mn.

	As		Cr		Fe		Ni		Mn	
	SSD	co-SSD (F2)	co-SSD (As)	co-SSD (F2)	SSD	co-SSD (F1)	co-SSD (Fe)	co-SSD (F1)	co-SSD (Ni)	co-SSD (F1)
k	7		7		4		3		2	
α	4.14E-05	2.99E-05	1.06E-05	1.92E-06	0.02	0.08	0.20	0.22	0.48	0.44
	1.08E-04	1.87E-05	3.44E-06	3.27E-06	0.02	0.06	0.21	0.22	0.47	0.44
	2.53E-05	3.13E-05	2.08E-06	4.51E-06	0.02	0.06	0.19	0.21	0.47	0.45
	1.79E-05	1.95E-05	4.23E-06	1.58E-06	0.04	0.07	0.23	0.22	0.48	0.47
	1.85E-05	1.24E-05	4.92E-06	4.60E-06	0.03	0.07	0.20	0.21	0.48	0.46
	1.61E-04	2.36E-05	1.83E-06	1.25E-06	0.04	0.06	0.19	0.23	0.47	0.45
	2.17E-05	6.82E-05	3.56E-06	2.01E-06	0.03	0.05	0.19	0.24	0.47	0.44
	8.21E-05	1.85E-05	4.07E-06	9.52E-07	0.01	0.06	0.21	0.23	0.47	0.45
	1.39E-05	3.97E-05	6.35E-06	1.65E-06	0.05	0.05	0.21	0.23	0.48	0.45
	6.89E-05	1.74E-05	8.31E-06	2.53E-06	0.02	0.08	0.20	0.23	0.47	0.46

Tabela III - 3 – Níveis de significância, α , do teste do qui-quadrado, para os histogramas das variáveis Pb, Cd, Zn, Co e Cu.

	Pb		Cd		Zn		Co		Cu	
	co-SSD (Mn)	co-SSD (F1)	co-SSD (Pb)	co-SSD (F1)	co-SSD (Cd)	co-SSD (F1)	co-SSD (Zn)	co-SSD (F1)	co-SSD (Co)	co-SSD (F1)
k	4		5		4		7		5	
α	0.04	0.05	0.05	0.03	0.02	0.04	3.01E-03	2.00E-03	0.01	0.01
	0.04	0.03	0.04	0.02	0.01	0.03	3.86E-03	1.61E-03	0.01	0.01
	0.04	0.04	0.05	0.02	0.02	0.02	4.02E-03	1.66E-03	0.01	0.02
	0.03	0.04	0.04	0.02	0.01	0.03	3.03E-03	1.56E-03	0.01	0.01
	0.03	0.05	0.05	0.02	0.02	0.04	3.67E-03	1.38E-03	0.01	0.01
	0.04	0.06	0.03	0.02	0.03	0.03	2.94E-03	1.11E-03	0.01	0.01
	0.04	0.07	0.03	0.01	0.03	0.04	3.14E-03	1.71E-03	0.01	0.01
	0.05	0.06	0.04	0.02	0.03	0.02	4.65E-03	9.43E-04	0.01	0.01
	0.03	0.06	0.05	0.02	0.02	0.03	3.19E-03	1.24E-03	0.01	0.02
	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02	0.04	3.73E-03	3.27E-03	0.01	0.01

Anexo IV

Cr (As)

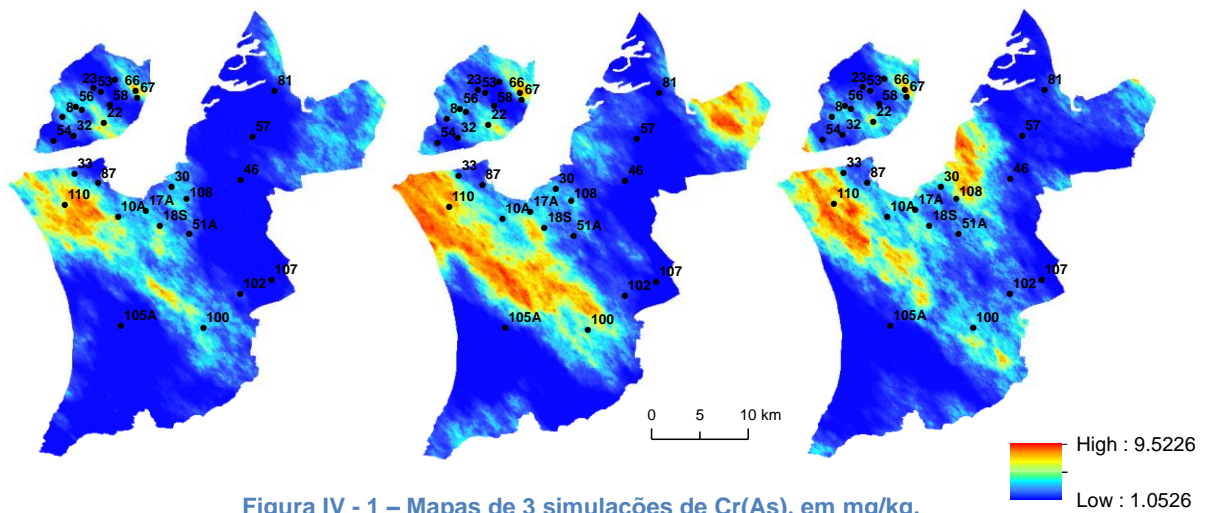


Figura IV - 1 – Mapas de 3 simulações de Cr(As), em mg/kg.

Cr (CP2)

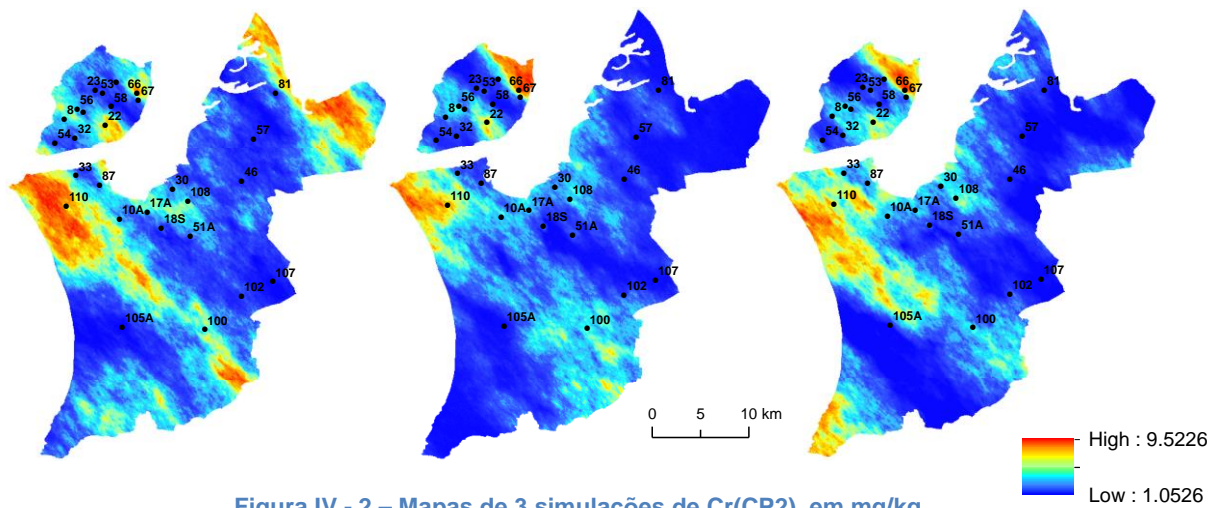


Figura IV - 2 – Mapas de 3 simulações de Cr(CP2), em mg/kg.

Ni (Fe)

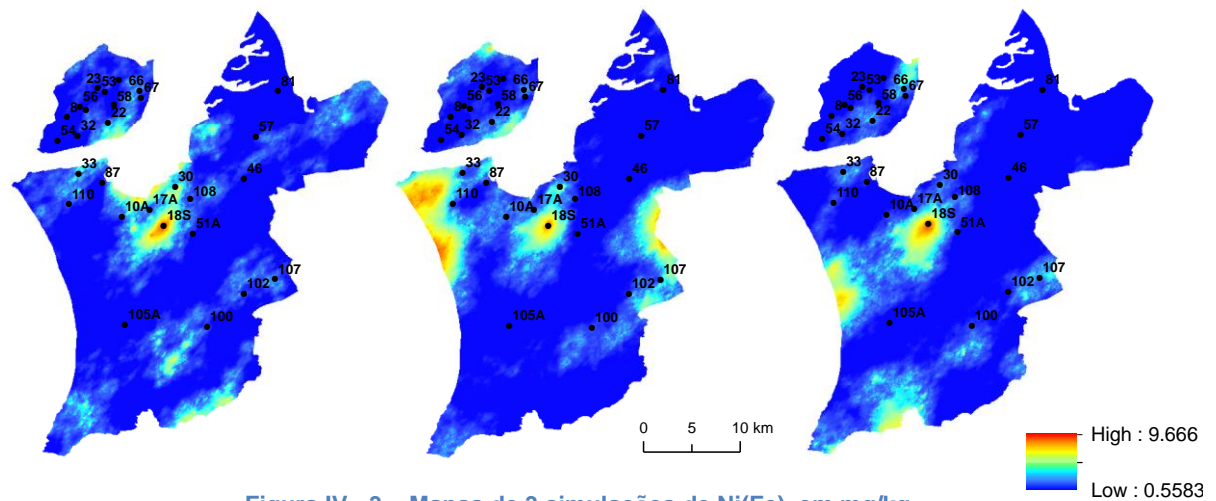


Figura IV - 3 – Mapas de 3 simulações de Ni(Fe), em mg/kg.

Ni (CP1)

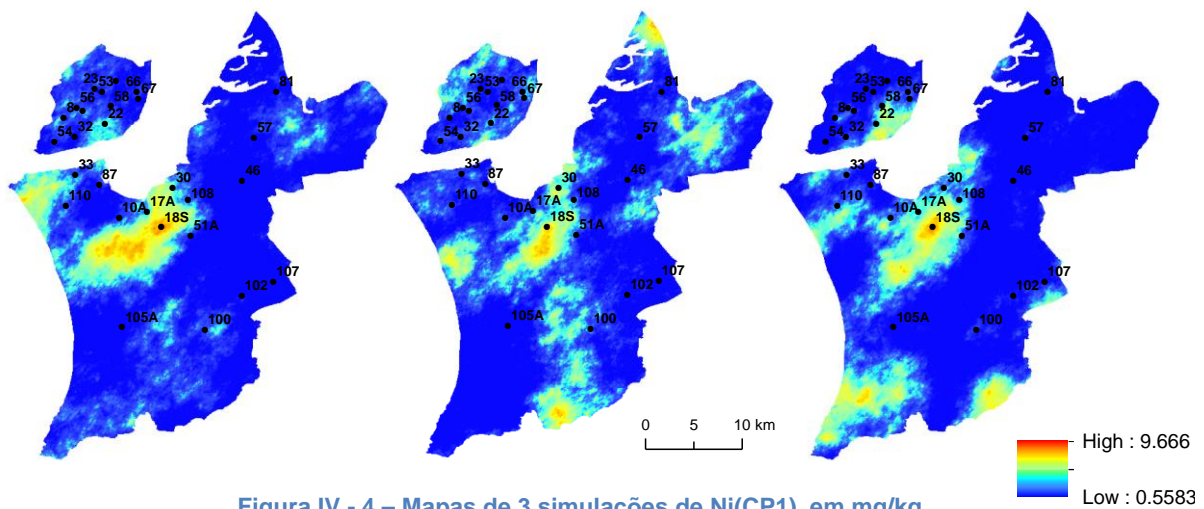


Figura IV - 4 – Mapas de 3 simulações de Ni(CP1), em mg/kg.

Mn (Ni)

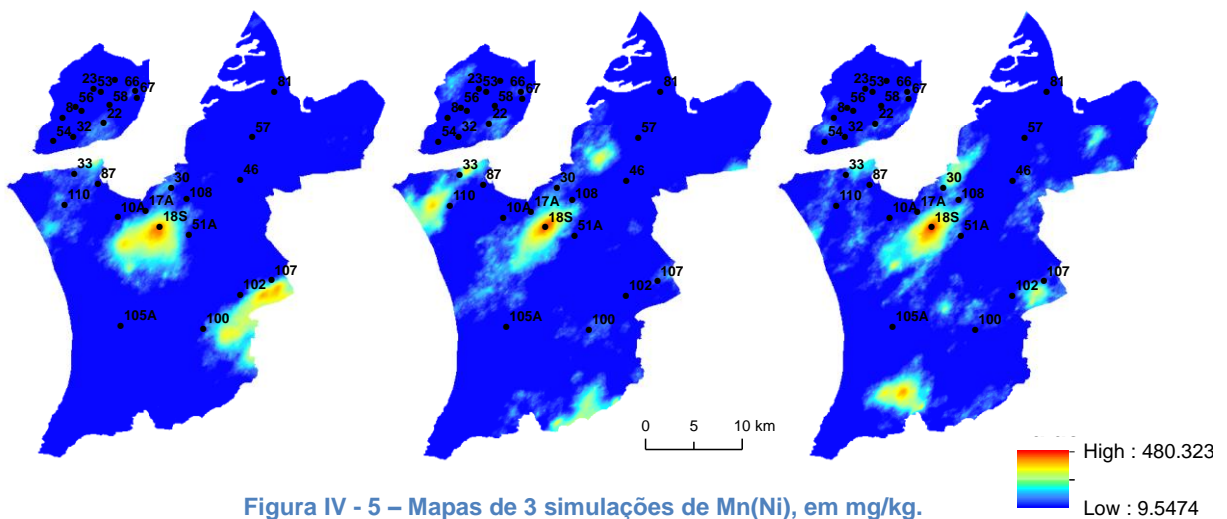


Figura IV - 5 – Mapas de 3 simulações de Mn(Ni), em mg/kg.

Mn (CP1)

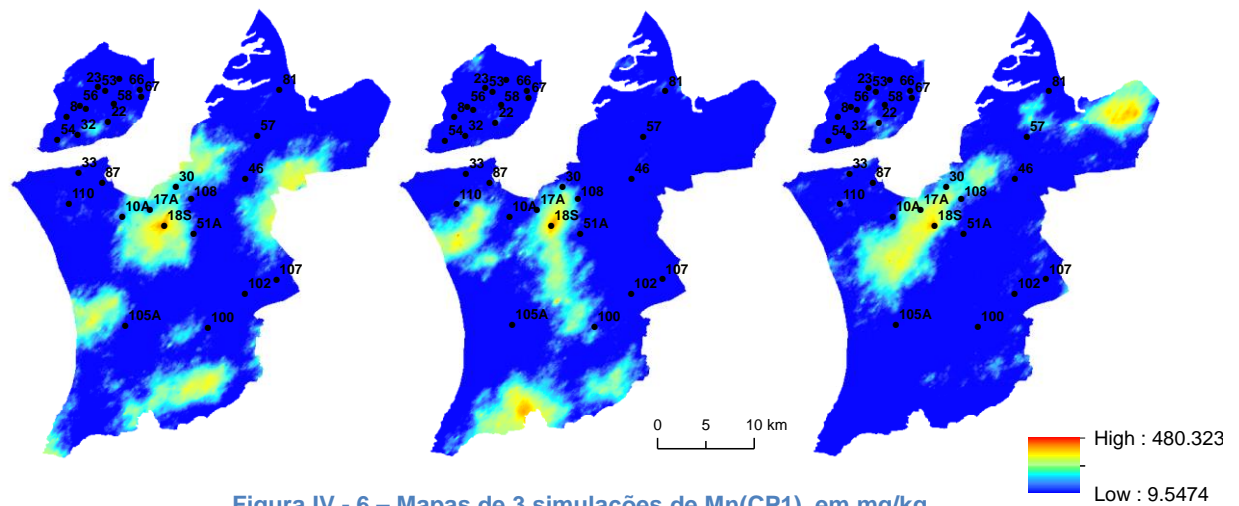


Figura IV - 6 – Mapas de 3 simulações de Mn(CP1), em mg/kg.

Pb (Mn)

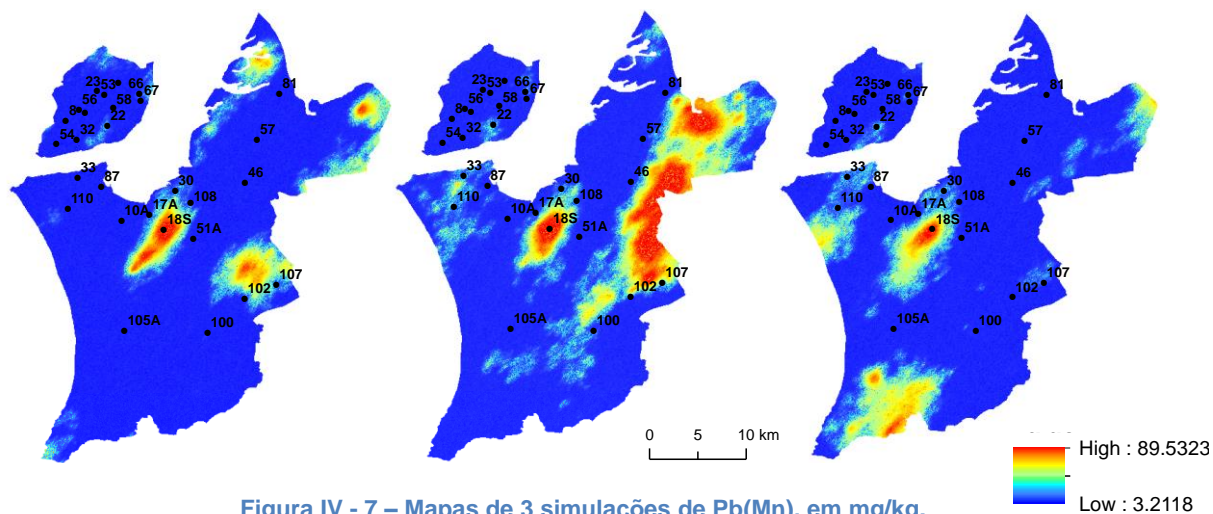


Figura IV - 7 – Mapas de 3 simulações de Pb(Mn), em mg/kg.

Pb (CP1)

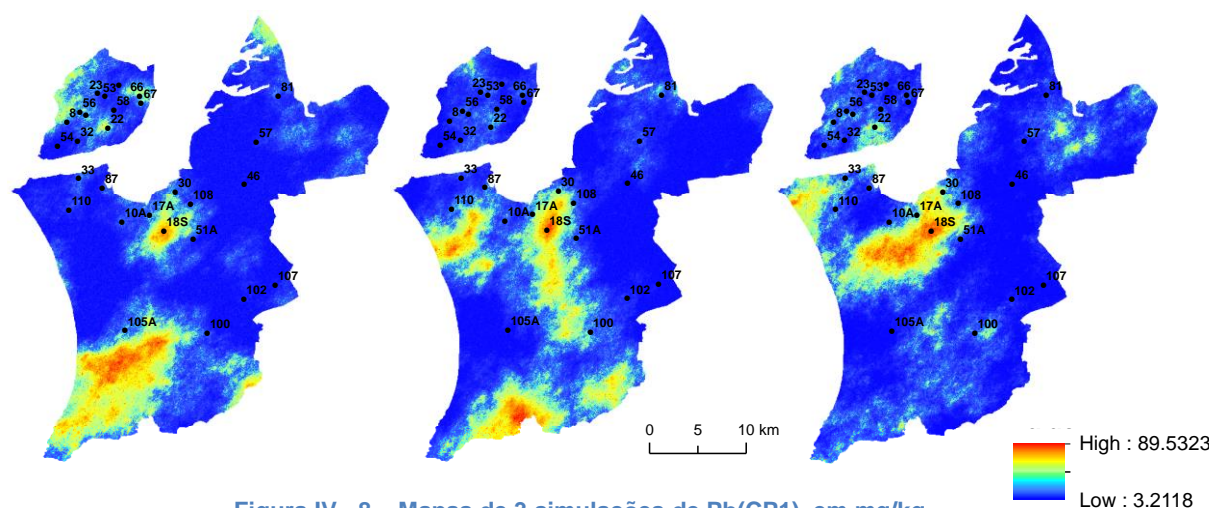


Figura IV - 8 – Mapas de 3 simulações de Pb(CP1), em mg/kg.

Cd (Pb)

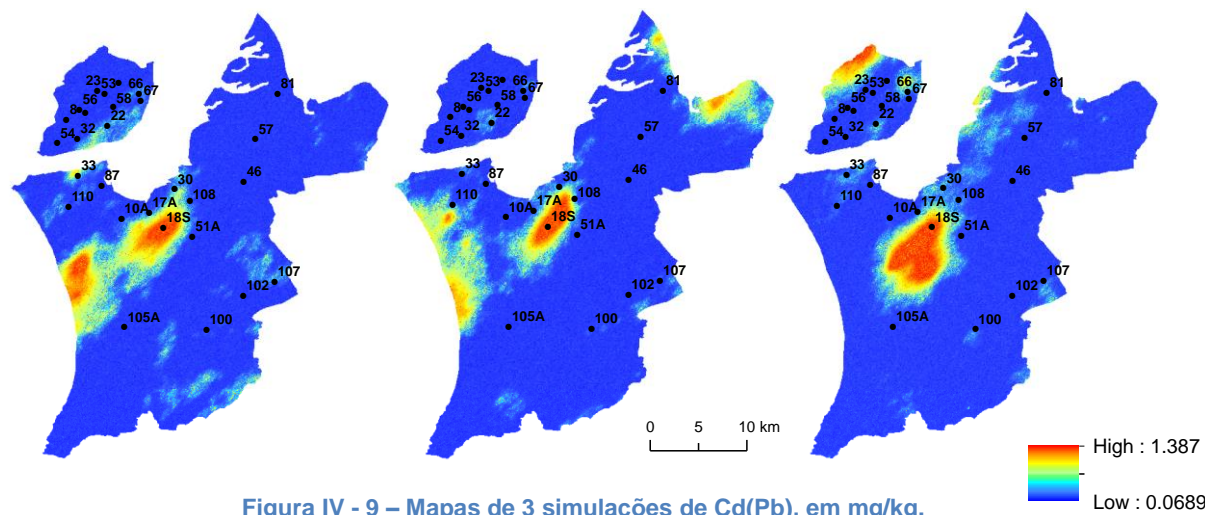


Figura IV - 9 – Mapas de 3 simulações de Cd(Pb), em mg/kg.

Cd (CP1)

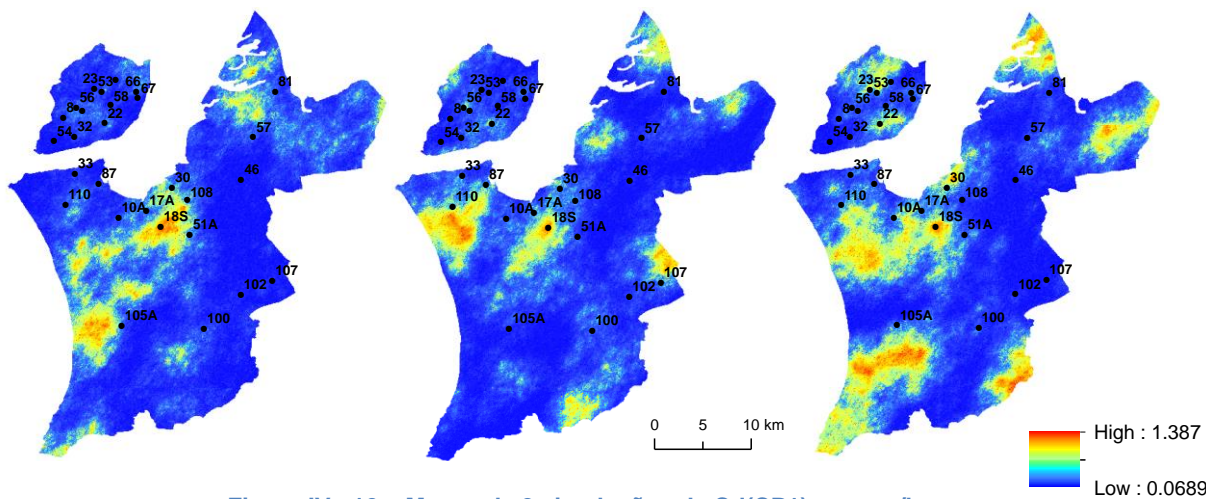


Figura IV - 10 – Mapas de 3 simulações de Cd(CP1), em mg/kg.

Zn (Cd)

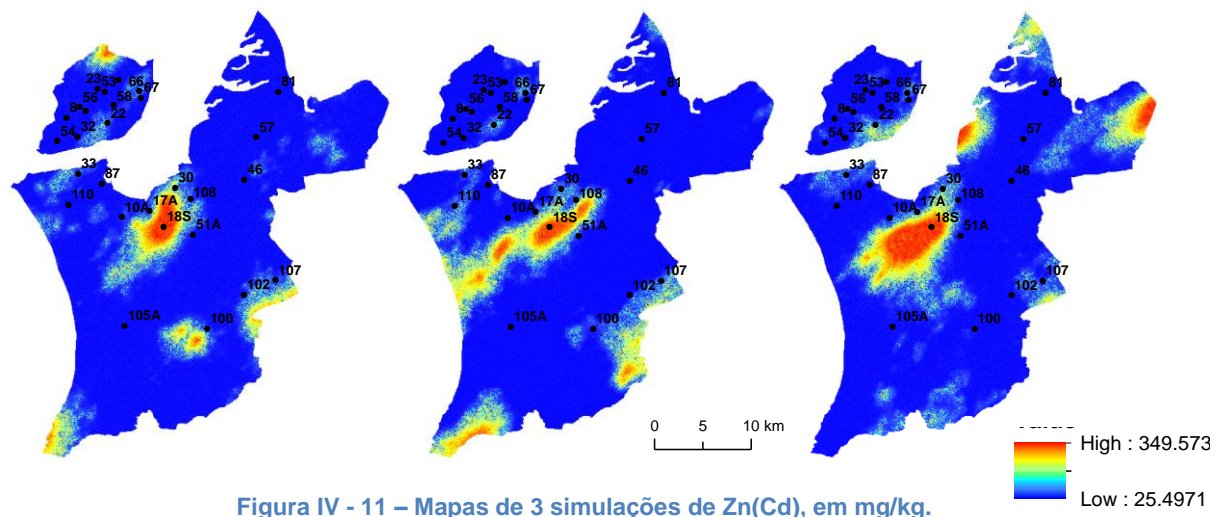


Figura IV - 11 – Mapas de 3 simulações de Zn(Cd), em mg/kg.

Zn (CP1)

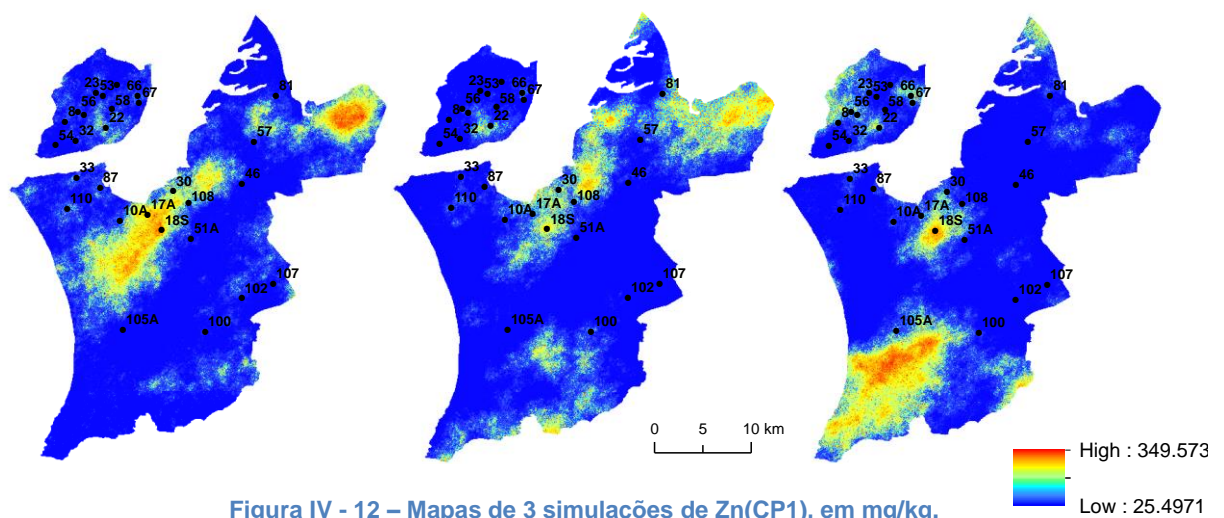


Figura IV - 12 – Mapas de 3 simulações de Zn(CP1), em mg/kg.

Co (Zn)

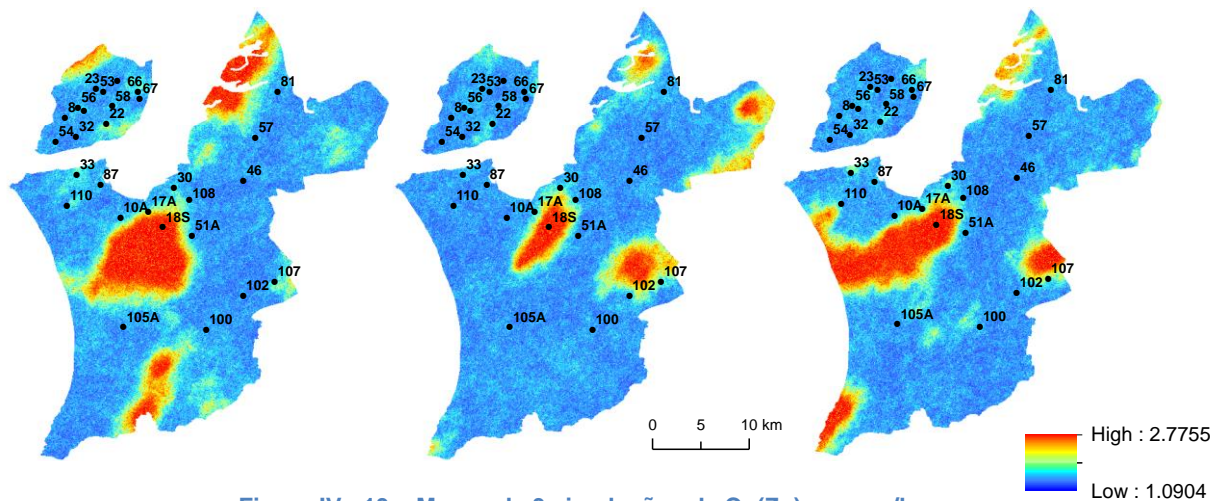


Figura IV - 13 – Mapas de 3 simulações de Co(Zn), em mg/kg.

Co (CP1)

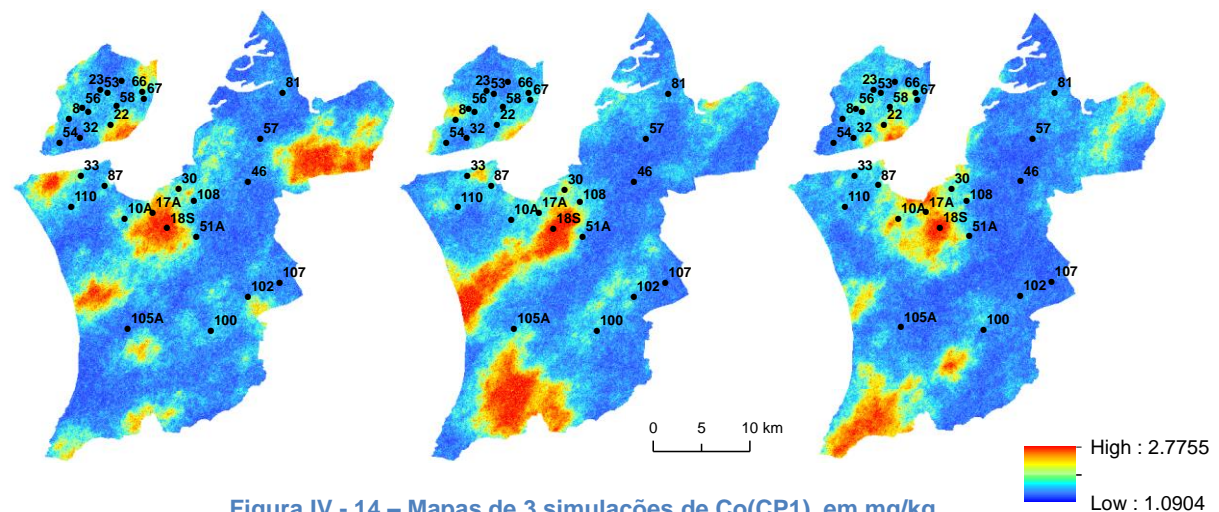


Figura IV - 14 – Mapas de 3 simulações de Co(CP1), em mg/kg.

Cu (Co)

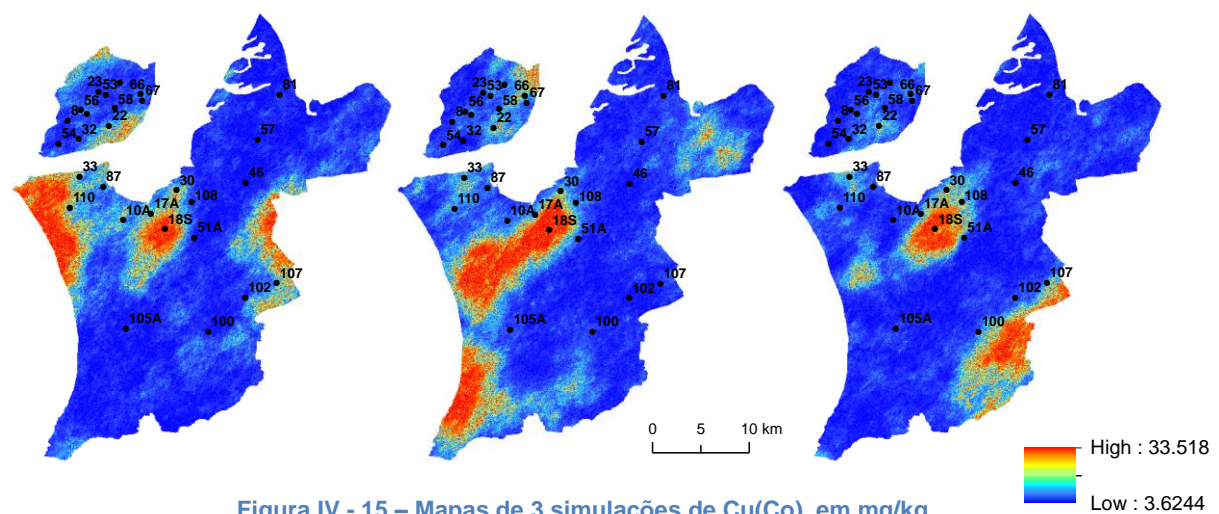


Figura IV - 15 – Mapas de 3 simulações de Cu(Co), em mg/kg.

Cu (CP1)

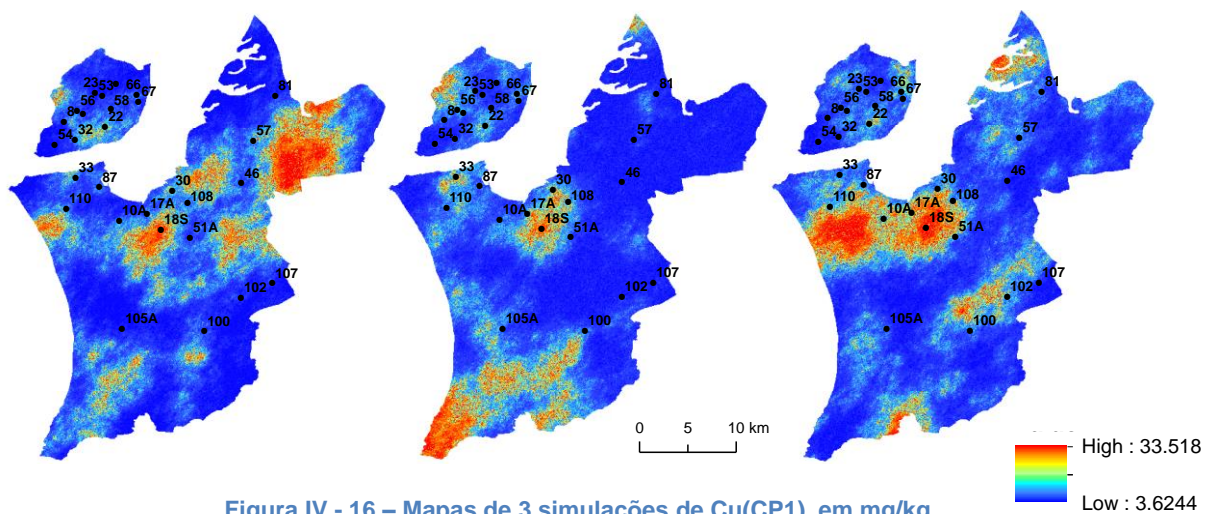


Figura IV - 16 – Mapas de 3 simulações de Cu(PP1), em mg/kg.

