



**Estudo da contaminação das águas subterrâneas e respectivos processos de
atenuação natural na zona industrial de Estarreja**

Célia Maria Calado Neves

Orientador: Doutora *Maria Teresa Condesso de Melo*

Co-Orientador: Doutor *Jorge Molinero Huguet*

**Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em
Georrecursos**

Qualificação atribuída pelo Júri : Aprovado com Muito Bom

Júri

Presidente: Presidente do Conselho Científico do IST

Vogais:

Doutor *Eduardo Anselmo Ferreira da Silva*

Doutor *Luís Filipe Tavares Ribeiro*

Doutor *Jorge Molinero Huguet*

Doutor *Anthony Steven Danko*

Doutora *Ana Catarina Ferreira da Silva*

Doutora *Maria Teresa Condesso de Melo*

**Estudo da contaminação das águas subterrâneas e respectivos processos de
atenuação natural na zona industrial de Estarreja**

Célia Maria Calado Neves

Orientador: Doutora *Maria Teresa Condesso de Melo*

Co-Orientador: Doutor *Jorge Molinero Huguet*

**Tese aprovada em provas públicas para obtenção do Grau de Doutor em
Georrecursos**

Qualificação atribuída pelo Júri : Aprovado com Muito Bom

Júri

Presidente: Presidente do Conselho Científico do IST

Vogais:

Doutor *Eduardo Anselmo Ferreira da Silva*, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor *Luís Filipe Tavares Ribeiro*, Professor Associado (com Agregação) do Instituto Superior Técnico, da Universidade de Lisboa

Doutor *Jorge Molinero Huguet*, Associate Professor, Universitat Politècnica Catalunya - BarcelonaTech

Doutor *Anthony Steven Danko*, Investigador Auxiliar da Faculdade de Engenharia, da Universidade do Porto

Doutora *Ana Catarina Ferreira da Silva*, Investigadora Auxiliar do Centro de Geo-Sistemas do Instituto Superior Técnico, da Universidade de Lisboa

Doutora *Maria Teresa Condesso de Melo*, Investigadora Auxiliar Convidada do Centro de Geo-Sistemas do Instituto Superior Técnico, da Universidade de Lisboa

INSTITUIÇÕES FINANCIADORAS

FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia

o caminho é só um,

é sempre em frente

Zeca Afonso

Resumo

A zona industrial do Complexo Químico de Estarreja foi classificada como zona prioritária de intervenção no âmbito do Programa Operacional Temático Valorização do Território, Eixo III – Recuperação do Passivo Ambiental. Apesar das medidas adoptadas para diminuir os impactos decorrentes das actividades industriais, a zona continua a revelar fortes índices de contaminação nas águas subterrâneas, águas superficiais, solos e sedimentos. É uma zona particularmente vulnerável à contaminação devido à elevada permeabilidade das areias que a constituem, à reduzida espessura da zona não saturada, à topografia aplanada e às elevadas taxas de recarga de água subterrânea.

Neste contexto, considera-se necessário delinear uma investigação adicional que permita uma abordagem mais detalhada relativamente à contaminação actualmente existente, e uma avaliação dos actuais riscos para o sistema aquífero e usos locais, essencialmente agrícolas.

O projecto de investigação CRUDE tem como principal objectivo definir novas metodologias de caracterização espaço-temporal dos processos de transporte de contaminantes orgânicos no meio solo – zona não saturada – aquífero.

O conhecimento das características intrínsecas dos contaminantes, o modo como são transportados nas zonas não saturada e saturada, a sua reactividade e susceptibilidade à degradação, pode revelar-se estratégico na definição do nível de intervenção necessário adoptar, e nas medidas de remediação a implementar.

Palavras-chave: Estarreja, contaminação, águas subterrâneas, zona não saturada, compostos orgânicos, metodologias, concentrações naturais, transporte de contaminantes, atenuação natural, modelação.

Abstract

The industrial area of Estarreja Chemical Complex was classified as a priority intervention area under the Thematic Operational Programme for Territorial Development – Recovery of Environmental Liabilities. Despite the environmental measures taken to reduce the impacts from the industrial activities, the area continues to show strong contamination rates in groundwater, surface water, soils and sediments. The sands high permeability, small thickness of the unsaturated zone, quite plane topography and high recharge rates make this area particularly vulnerable to contamination.

On this context, it is necessary outline additional investigation works that enable a more detailed approach respecting to existing contamination on the area. Besides, it's essential an evaluation of the present risks to the aquifer system and local uses, mainly agricultural.

The main objective of CRUDE research project is to delineate new methodologies for characterize, in space and time, the transport processes of organic compounds in soil-unsaturated zone-aquifer media.

The knowledge of contaminants intrinsic characteristics as well as the contaminant transport characteristics on both saturated and unsaturated zones, their reactivity and susceptibility to degradation, could be fundamental on the definition of the required mediation level, as well on the adoption of specific remediation strategies.

Key-words: Estarreja, contamination, groundwater, unsaturated zone, organic compounds, methodologies, background levels, contaminant transport mechanisms, natural attenuation, modeling.

AGRADECIMENTOS

A concretização deste projecto de investigação contou com a colaboração de uma série de pessoas e instituições a quem desejo expressar o meu agradecimento:

- à minha orientadora, Doutora Teresa Melo, um profundo agradecimento pela confiança depositada na minha pessoa e pelo interesse demonstrado na minha evolução científica, tendo contribuído de maneira decisiva para o meu desenvolvimento enquanto investigadora. Neste sentido, o meu agradecimento pela oportunidade de realizar uma pós-graduação específica em Hidrogeologia, pela perspectiva que me transmitiu para encarar a investigação, pelo acompanhamento, contributos críticos e revisão meticulosa do trabalho de investigação que aqui se apresenta;
- aos meus co-orientadores Doutor Jorge Molinero e Doutor Anthony Danko, pelo seu inestimável apoio, colaboração e orientação prestados durante a investigação, e cujas sugestões influenciaram o conteúdo desta tese;
- à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) por ter financiado este projecto de investigação;
- ao Doutor Luís Ribeiro por me ter recebido no CVRM do Instituto Superior Técnico, por ter aceite integrar a comissão de acompanhamento desta tese, por ter proporcionado a minha presença em encontros científicos, contribuindo desta maneira para alargar a minha formação nesta área. Ainda um agradecimento especial pelo contributo prestado na área da cinéfilia;
- ao Doutor Tibor Stigter por ter aceite integrar a comissão de acompanhamento desta tese.

- ao Doutor Alexander Vandenbohede pelo inestimável apoio prestado na modelação de fluxo subterrâneo, com o qual aprendi bastante e adquiri a sensibilidade necessária para trabalhar este tema;
- ao amigo e colega Carlos Miraldo Ordens por toda a disponibilidade manifestada no apoio e colaboração prestados, sempre de maneira muito generosa, durante a fase inicial do projecto de investigação;
- ao Sr. João Graça, pela sua inestimável colaboração e apoio durante os trabalhos de campo e de laboratório desenvolvidos no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro;
- ao amigo e colega Carlos Granjeia pela disponibilidade, apoio e colaboração prestados no trabalho de campo realizado;
- ao Professor Marques da Silva cujo profundo conhecimento da área de estudo se traduziu numa preciosa colaboração prestada durante o trabalho de campo;
- ao Engenheiro Diogo Almeida Santos, pela autorização concedida para recolha de dados de qualidade de águas subterrâneas nos piezómetros de monitorização do aterro ERASE;
- a todos os proprietários dos furos e terrenos, que gentilmente permitiram que fossem amostrados para recolha de dados para o presente trabalho;
- à Denise Terroso, Carla Patinha e Ana Cláudia Dias, pela colaboração e apoio prestados nos trabalhos de laboratório realizados no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro;
- à Cristina Sequeira, técnica superior do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, e Eugénio Soares, técnico superior do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, por gentilmente terem cedido as instalações e material dos laboratórios de que são responsáveis, no decurso dos trabalhos de laboratório realizados;
- ao Doutor Pedro Proença pela sua colaboração no projecto;
- ao César de Jesus pela disponibilidade e colaboração prestadas na presente investigação;
- à Ana e ao João pelos contributos e sugestões pontuais nalgumas secções desta tese;

- à equipa do CVRM pelo contributo prestado no meu crescimento profissional;
- à Jú e à Helena Amaral por me deixarem participar nos trabalhos de campo da sua responsabilidade, desenvolvidos no âmbito do CRUDE;
- ao Paulo e à Mafalda pela ajuda prestada e sugestões feitas durante o desenvolvimento dos trabalhos de laboratório realizados no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro;
- à Doutora Graça Brito por me ter proporcionado a oportunidade de frequentar o curso de descontaminação de solos e águas subterrâneas;
- à Cristina Pereira, à Paula Cruz e ao Sr. Julião, que sempre se mostraram disponíveis para colaborar no necessário durante a minha estadia no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro;
- aos amigos Minda, Jorge, Marina, Nuno, Paulo e Judite por me terem acolhido nas suas casas durante algumas fases deste trabalho;
- ao hedonista Mário Rui pelos momentos de descompressão proporcionados;
- à Clara e ao Barrosinho, aquele abraço;
- à minha família e amigos por todo o apoio prestado durante este período particularmente intenso;
- ao Pedro, simplesmente por tudo, o que não é nada pouco.

AGRADECIMENTOS	IX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. LOCALIZAÇÃO DA ZONA DE ESTUDO	6
1.2. ENQUADRAMENTO DAS ACTIVIDADES INDUSTRIAIS DESENVOLVIDAS	12
1.3. ESTUDOS E TRABALHOS ANTERIORES	23
1.4. OBJECTIVOS	25
1.5. ABORDAGEM CIENTÍFICA E METODOLOGIA ADOPTADA	27
2. GEOLOGIA	33
2.1. GEOLOGIA LOCAL	34
2.2. LITOESTRATIGRAFIA	36
2.3. MINERALOGIA	39
3. HIDROGEOLOGIA	41
3.1. PRINCIPAIS UNIDADES HIDROLÓGICAS	43
3.2. HIDRODINÂMICA DO SISTEMA AQUÍFERO	45
3.2.1. AQUÍFERO SUPERFICIAL	45
3.2.2. AQUÍFERO PROFUNDO	49
3.2.3. CARACTERÍSTICAS HIDRÁULICAS	56
4. RECARGA SUBTERRÂNEA	61
4.1. CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS DA ZONA DE ÉSTARREJA	63
4.2. PRECIPITAÇÃO	66
4.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DA CHUVA	67
4.3. EVAPOTRANSPIRAÇÃO	69
4.4. RECARGA SUBTERRÂNEA	71
4.4.1. MÉTODO DE PENMAN-GRINDLEY	72
4.4.2. MÉTODO DO BALANÇO DE MASSA DE CLORETOS NA ZONA SATURADA	78
4.4.3. MÉTODO DA FLUTUAÇÃO DO NÍVEL FREÁTICO	81
4.4.4. ANÁLISE DOS VALORES DE RECARGA SUBTERRÂNEA ESTIMADOS PELOS DIFERENTES MÉTODOS	87

5.	QUIMISMO E CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	91
5.1.	AMOSTRAGEM	93
5.2.	MÉTODOS ANALÍTICOS	106
5.3.	ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS	108
5.3.1.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA	108
5.3.2.	MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS ANALISADAS	114
5.4.	GRAU E EXTENSÃO DA CONTAMINAÇÃO	115
5.4.1.	QUALIDADE NATURAL DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQUÍFERO SUPERFICIAL	123
5.4.1.1.	Metodologia para determinação de concentrações naturais em zonas contaminadas	124
5.4.1.2.	Critérios de selecção de amostras _____	126
5.4.1.3.	Cálculo das concentrações naturais _____	128
5.4.1.4.	Interpretação do quimismo natural das águas subterrâneas _____	131
5.4.2.	PROCESSOS CONDICIONADORES DA COMPOSIÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	135
5.4.3.	CONDIÇÕES REDOX DO SISTEMA AQUÍFERO QUATERNÁRIO DE AVEIRO	150
5.4.4.	DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MENORES E VESTIGIÁRIOS	161
5.4.5.	EVOLUÇÃO TEMPORAL DA COMPOSIÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQUÍFERO SUPERFICIAL	172
5.4.6.	COMPOSTOS ORGÂNICOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	175
5.4.6.1.	Distribuição espacial de contaminantes orgânicos _____	177
5.4.6.1.1.	Localização das captações amostradas relativamente à zona emissora de contaminantes e relativamente à pluma de contaminação _____	188
5.4.6.1.2.	Dispersão hidrodinâmica e diluição associadas à amostragem _____	192
5.4.6.1.3.	Processos de atenuação natural de contaminantes no meio aquífero _____	192
5.4.6.2.	Análise quantitativa das concentrações detectadas nas águas subterrâneas ____	208
5.4.6.2.1.	Cálculo de valores de referência para a saúde humana nas águas subterrâneas para a anilina e mononitrobenzeno _____	210
5.4.6.2.2.	Compostos orgânicos e concentrações potencialmente preocupantes _____	213
5.5.	QUALIDADE DAS ÁGUAS AMOSTRADAS	220
5.5.1.1.	Qualidade das águas subterrâneas amostradas para rega _____	221
5.5.1.2.	Qualidade das águas subterrâneas amostradas para consumo humano _____	226
6.	CONTAMINAÇÃO DA ZONA NÃO SATURADA	233
6.1.	AMOSTRAGEM DA ZONA NÃO SATURADA DO AQUÍFERO	235

6.2.	PROCEDIMENTOS E DETERMINAÇÕES LABORATORIAIS	237
6.2.1.	GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS	240
6.2.2.	TEOR DE HUMIDADE DOS SEDIMENTOS	240
6.2.3.	ANILINA E MONONITROBENZENO	241
6.2.4.	TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA DOS SEDIMENTOS	241
6.2.5.	PH DOS SEDIMENTOS	242
6.2.6.	ANIÕES PRINCIPAIS E SALINIDADE DOS SEDIMENTOS	243
6.2.7.	MINERAIS DE ARGILA	244
6.2.8.	ANÁLISES QUÍMICAS MULTI-ELEMENTARES	245
6.2.9.	CAPACIDADE DE INTERCÂMBIO CATIÓNICO (CIC)	246
6.3.	RESULTADOS	246
6.4.	AValiação PRELIMINAR DA CAPACIDADE DE ATENUAÇÃO NATURAL DA ZONA NÃO SATURADA	264
6.5.	MODELO CONCEPTUAL DA ZONA DE ESTUDO	268
7.	MODELO DE FLUXO	271
7.1.	MODELOS MATEMÁTICOS DE FLUXO SUBTERRÂNEO	272
7.1.1.	LEIS QUE REGEM O FLUXO SUBTERRÂNEO	273
7.1.2.	CONDIÇÕES DE FRONTEIRA	277
7.2.	METODOLOGIA DE MODELAÇÃO	278
7.2.1.	FINALIDADE DO MODELO	280
7.2.2.	APLICAÇÃO INFORMÁTICA DE MODELAÇÃO	281
7.2.3.	MODELO CONCEPTUAL	282
7.2.4.	CONCEPÇÃO E DESCRIÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	289
7.2.4.1.	Discretização temporal do modelo _____	290
7.2.4.2.	Discretização espacial do modelo _____	291
7.2.4.3.	Condições de fronteira _____	296
7.2.4.3.1.	Limites do domínio do modelo _____	296
7.2.4.3.2.	Condicionalismos ao fluxo subterrâneo _____	299
7.2.4.4.	Parâmetros hidráulicos _____	302
7.2.4.5.	Níveis iniciais _____	304
7.2.4.6.	Poços de observação _____	305
7.2.4.7.	Balanços hídricos _____	306
7.2.4.8.	Trajectória de partículas _____	306
7.2.5.	EXECUÇÃO DO MODELO	308

Índice

7.2.6.	CALIBRAÇÃO DO MODELO	310
7.2.6.1.	Análise de sensibilidade do modelo _____	318
7.2.7.	ANÁLISE DE RESULTADOS	319
7.2.7.1.	Níveis simulados _____	320
7.2.7.2.	Balanços hídricos simulados _____	326
7.2.7.3.	Trajectórias de partículas _____	333
7.2.8.	LIMITAÇÕES DO MODELO	341
8.	CONCLUSÕES _____	345
8.1.	SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	358
9.	BIBLIOGRAFIA _____	365
ANEXOS		379

Figura 1.1- Avaliação global da gestão de locais contaminados na UE entre 2000 e 2006 (<i>fonte: Agência Europeia do Ambiente, 2007</i>).....	3
Figura 1.2- Principais actividades económicas associadas aos locais contaminados nos países da União Europeia (<i>fonte: Agência Europeia do Ambiente, 2007</i>).....	3
Figura 1.3- Localização da zona de estudo na bacia hidrográfica do rio Vouga.	7
Figura 1.4- Localização da zona de estudo na carta topográfica 1:25 000, folha nº 163, do Instituto Geográfico do Exército.	9
Figura 1.5- Modelo geomorfológico da zona de estudo, destacando-se a nordeste uma zona de terraços.....	9
Figura 1.6- Zona de estudo na área envolvente ao Complexo Químico de Estarreja.....	10
Figura 1.7- Fotografia de satélite da zona industrial de Estarreja. À direita e ao centro da fotografia encontram-se as instalações do CQE, e à esquerda, as instalações mais recentes do Eco-Parque empresarial de Estarreja. Destaca-se ainda o parque de lamas da CIREs, localizado entre o CQE e o parque empresarial, no centro da fotografia (<i>fonte: Google Maps</i>).....	12
Figura 1.8- Processo de síntese de cloro e soda cáustica (hidróxido de sódio) por electrólise com células de mercúrio (<i>fonte: Pássaro & Costa, 1995</i>).....	14
Figura 1.9- Diagrama reaccional da produção de MDI em Estarreja (<i>fonte: Revista Ingenium, 2005</i>).....	15
Figura 1.10- Alteração no processo de produção de anilina. Destaque para a supressão de pirites e ácido sulfúrico no processo actualmente aplicado na síntese de mononitrobenzeno, assim como para a redução da quantidade de amónia utilizada, o que presumivelmente se traduz na composição e concentração dos efluentes gerados (<i>adaptado da revista Ingenium, 2005</i>).....	16
Figura 1.11- Rede de interdependências entre as diferentes unidades industriais no Complexo Químico de Estarreja no ano 2000. Muitos dos compostos sintetizados numa unidade industrial específica constituem matéria-prima de outras unidades do CQE (<i>adaptado de Ingenium, 2005</i>).....	17
Figura 1.12- Localização do Complexo Químico de Estarreja na zona de estudo. Encontram-se ainda assinalados no mapa, o aterro ERASE, o parque de lamas da CIREs (vazadouro), a lagoa de Veiros, o esteiro de Estarreja, as valas de drenagem e a localização aproximada das condutas industriais de eliminação de efluentes.	19

Figura 1.13- Descrição esquemática da metodologia adoptada no trabalho de investigação	28
Figura 2.1- Geologia da zona envolvente ao CQE (digitalização a partir da Carta Geológica de Portugal, folha 13-C – Ovar, 1:50 000).....	35
Figura 2.2- Modelo geológico e litoestratigráfico da zona de estudo (escala vertical exagerada 10 vezes) (Ordens, 2007)	38
Figura 2.3- Perfis litoestratigráficos da zona intermédia da área de estudo segundo as direcções E-W e N-S, respectivamente (escala vertical exagerada 10 vezes) (Ordens, 2007). .	39
Figura 3.1- Principais sistemas aquíferos da zona de estudo, destacando-se na parte ocidental a sobreposição do sistema aquífero Quaternário de Aveiro (O1) ao sistema aquífero Cretácico de Aveiro (O2).	42
Figura 3.2- Bloco diagrama do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo (escala vertical exagerada 10 vezes) (Ordens, 2007).....	44
Figura 3.3- Superfície piezométrica do aquífero superficial na zona de estudo em Julho de 2010.	46
Figura 3.4- Superfície piezométrica do aquífero superficial na zona de estudo. Destacam-se duas zonas onde as isopiezas apresentam traçados muito distintos.	47
Figura 3.5- Variação dos níveis piezométricos do aquífero da profundo na zona de estudo, destacando-se a recuperação dos níveis no início da década de 80 motivada pela diminuição da exploração do aquífero (<i>Dados: SNIRH (2013) e Ferreira (1995)</i>).	51
Figura 3.6- Localização dos pontos de água que integram a rede de piezometria do sistema aquífero Quaternário de Aveiro do SNIRH na zona de estudo, e a norte, localização das quatro sondagens (S) onde se instalaram os piezómetros que captam as duas unidades aquíferas do sistema Quaternário de Aveiro.	53
Figura 3.7- Evolução dos níveis piezométricos das duas unidades aquíferas ao longo de 24 anos. O aquífero profundo regista, nesta zona, um nível piezométrico médio próximo de 1,90 metros sobre o n.m.m., enquanto o nível freático do aquífero superficial varia entre 4 e 7 metros sobre o n.m.m.	54
Figura 3.8- Medições pontuais dos níveis piezométricos das duas unidades aquíferas na zona norte da área de estudo. Os níveis piezométricos do aquífero profundo são inferiores aos do aquífero superficial, mas não mantêm uma regularidade em termos de alturas piezométricas.	56

Figura 4.1- Distribuição mensal dos valores médios de temperatura, insolação, velocidade do vento e humidade relativa na região de Aveiro.....	65
Figura 4.2- Distribuição da precipitação entre 1980 e 2011 na estação climatológica de Aveiro.	66
Figura 4.3- Distribuição mensal das precipitações médias mensais na região de Aveiro.	67
Figura 4.4- Distribuições mensais da evapotranspiração média estimada através do método de Penman, e da precipitação média monitorizada na estação climatológica da Universidade de Aveiro.	71
Figura 4.5- Principais processos que intervêm no balanço hídrico e recarga subterrânea.....	73
Figura 4.6- Balanço hidrometeorológico para um ano hidrológico com características climáticas médias.	75
Figura 4.7- Balanço hidrometeorológicos para os anos hidrológicos de 2009/10 e 2010/11.....	77
Figura 4.8- Variação da profundidade do nível freático ao longo do período decorrente entre 2006 e 2011 nas três captações seleccionadas para o cálculo da recarga subterrânea aplicando o método da flutuação do nível freático.	84
Figura 4.9- Método utilizado para estimar a subida do nível freático nos poços em resposta a eventos de precipitação. ΔH corresponde à diferença entre o pico de menor profundidade da água e a projecção vertical desse ponto na recta de tendência de rebaixamento do nível freático.	85
Figura 5.1- Pluma de contaminação identificada por métodos geofísicos. Destaca-se a existência de dois núcleos, um junto ao CQE com desenvolvimento em profundidade, e outro junto à vala do Canedo com maior extensão horizontal (Ordens, 2007).	92
Figura 5.2- Etapas observadas na amostragem das águas subterrâneas e água superficial na zona de Estarreja.....	94
Figura 5.3- Rede de amostragem de águas subterrâneas inicialmente prevista.....	95
Figura 5.4- À esquerda, piezómetro 57 que capta o aquífero profundo com nível a 11 m de profundidade. À direita ponta filtrante que capta o aquífero superficial, sendo possível observar a pequena profundidade a que se encontra o nível de água nesta unidade aquífera.	97
Figura 5.5- Rede de amostragem de águas subterrâneas executada.....	97
Figura 5.6- Vários tipos de captações amostradas. Da direita para a esquerda, e de cima para baixo, furo, ponta filtrante, piezómetro e poço.....	98

Figura 5.7- Medição da profundidade do nível de água e da captação.	99
Figura 5.8- Monitorização dos parâmetros físico-químicos na célula de fluxo em ligação directa com a água bombeada da captação.	100
Figura 5.9- Determinação da alcalinidade por titulação colorimétrica das águas amostradas e <i>kit</i> HACH® utilizado nessas determinações.....	100
Figura 5.10- Diagrama de extremos e quartis das distribuições das variáveis.....	113
Figura 5.11- Fácies hidroquímica das águas subterrâneas amostradas e da água da lagoa de Veiros. As águas revelam uma composição predominantemente cloretada a sulfatada sodo-cálcica.	117
Figura 5.12- Distribuição espacial das condutividades eléctricas nas águas amostradas. Este parâmetro regista valores muito elevados nas captações localizadas junto ao parque de lamas da CIRES, valas de S. Filipe e Canedo, e ainda na lagoa de Veiros.	118
Figura 5.13- Distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos das águas amostradas.....	119
Figura 5.14- Variação dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas amostradas na zona industrial de Estarreja em função do total de sólidos dissolvidos.	121
Figura 5.15- Curvas de probabilidades cumuladas da CE e das concentrações dos constituintes maioritários, nitrato e sílica nas águas subterrâneas com concentrações naturais na zona de Estarreja. Nas representações gráficas encontram-se assinalados os P_{90} e $P_{97,7}$ das distribuições.	129
Figura 5.16- Comparação das concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona de Estarreja com a composição média da água da chuva na região, e com os P_{90} e P_{50} estabelecidos para o aquífero superficial a nível regional.	130
Figura 5.17- Concentrações naturais recalculadas a partir da composição da água da chuva considerando um factor de reconcentração calculado com base no ião cloreto. ..	132
Figura 5.18- Projecção das razões molares $[Br]/[Cl]$ das águas com composição natural relativamente às rectas da água da chuva e da água do mar.....	133
Figura 5.19- Fácies hidroquímicas das águas subterrâneas com concentrações naturais.	134
Figura 5.20- Representação da composição química das águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja com diagramas de Stiff. Por uma questão de escala na definição dos polígonos, as águas foram representadas em dois grupos distintos, consoante a sua salinidade.	135

Figura 5.21- Correlações entre os iões maioritários e nitratos e a condutividade eléctrica das águas amostradas. Os iões Cl, Na e SO ₄ apresentam índices de correlação muito elevados com a CE, denunciando o forte contributo na mineralização das águas amostradas. Ca, Mg e K contribuem para a mineralização das águas com menores condutividades.	136
Figura 5.22- Distribuição das concentrações dos constituintes maioritários nas águas amostradas relativamente às concentrações naturais do aquífero superficial. No gráfico encontra-se ainda representada a composição média da água da chuva da região de Aveiro.	137
Figura 5.23- Razões molares e índices hidrogeoquímicos das amostras de água indicadores dos principais processos responsáveis pelas elevadas concentrações de Cl, Na, SO ₄ e Ca. (A) e (B) dissolução de halite. (C) oxidação de pirite e dissolução de gesso. (D) dissolução de gesso.	139
Figura 5.24- Índices de saturação das águas amostradas relativamente à calcite e ao gesso. Os índices demonstram que as águas se encontram muito subsaturadas relativamente a estas duas fases minerais.	141
Figura 5.25- Comparação das concentrações dos constituintes maioritários e nitratos nas águas amostradas com as concentrações naturais definidas para o aquífero superficial em função da distância ao CQE.	142
Figura 5.26- Distribuição espacial de concentrações (mg/L) dos constituintes maioritários e nitratos nas águas amostradas.	143
Figura 5.27- Alinhamento dos pontos de água onde se detectam as concentrações mais elevadas de diversos contaminantes. Os alinhamentos esboçados seguem aproximadamente as linhas de fluxo definidas pela piezometria. No mapa representa-se ainda a localização aproximada das condutas de eliminação de efluentes industriais a partir de Ferreira da Silva (1989).	145
Figura 5.28- Variação de alguns constituintes maioritários e parâmetros de campo ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo. Nos gráficos encontram-se assinaladas as concentrações naturais (CN) de Cl, Na, HCO ₃ e SO ₄ (recta azul) e a zona do parque de lamas da CIRES (linhas a tracejado).	147

Figura 5.29- Variação de alguns constituintes maioritários e parâmetros de campo ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE e vala de S. Filipe. Nos gráficos encontram-se assinaladas as concentrações naturais (CN) de Cl, Na, HCO ₃ e SO ₄ (recta azul).....	149
Figura 5.30- Relações pH-Eh das amostras de água segundo os tipos de águas amostrados....	150
Figura 5.31- Sucessão ecológica de receptores de electrões nos processos de oxi-redução. PCE-tetracloroetano; TCE-tricloroetano; DCE-dicloroetano; CV-cloreto de vinil. (<i>adaptado de McMahon & Chapelle, 2008</i>).	152
Figura 5.32- Aspecto e perspectivas da lagoa de Veiros em Julho de 2010 vista da margem norte. Da esquerda para a direita, e de cima para baixo: lagoa a este do ponto de amostragem; lagoa a oeste do ponto de amostragem; lagoa em frente ao ponto de amostragem; bomba captando água para análise.	154
Figura 5.33- Vários aspectos do fundo emerso da lagoa de Veiros, rico em matéria orgânica e materiais finos. Durante o período seco são visíveis à superfície finas películas de oxihidróxidos de ferro e manganês nas zonas húmidas e lodosas (fotografia em cima e à esquerda).....	155
Figura 5.34- Distribuição dos processos redox nos pontos de água amostrados. Embora maior parte dos pontos apresente concentrações de oxigénio dissolvido superiores a 0,5 mg/L, as características redox predominantes são mistas.	158
Figura 5.35- Zonamento redox do aquífero superficial. Na zona central da área de estudo destaca-se uma área com características redutoras, associada ao parque de lamas da CIREs, à secção norte da vala de S. Filipe e à secção inicial da vala do Canedo.	159
Figura 5.36- Distribuição espacial das concentrações de COT (principal dador de electrões) e de OD, NO ₃ , Mn, Fe, e SO ₄ (principais receptores de electrões) inseridas no ambiente redox do aquífero superficial.	160
Figura 5.37- Distribuição dos principais elementos menores e vestigiários nas águas subterrâneas do aquífero superficial, e respectivos limites de detecção.	162
Figura 5.38- Comparação entre as concentrações dos elementos menores e vestigiários nas amostras com composição natural e as distribuições de concentrações desses mesmos elementos no aquífero superficial.....	163
Figura 5.39- Variação das concentrações de vários metais e pH ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIREs e vala do Canedo. As linhas a tracejado entre as captações 10 e 56 assinalam a localização do parque de lamas da CIREs.	165

Figura 5.40- Aspecto da água captada no ponto 10, junto ao CQE.	166
Figura 5.41- Variação das concentrações de vários metais e pH ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE e vala de S. Filipe.	168
Figura 5.42- Distribuição espacial de elementos vestigiários associados a NO_3 e Al na zona Sul da zona de estudo. Concentrações expressas em $\mu\text{g/L}$, excepto NO_3 (mg/L)	170
Figura 5.43- Comparação entre as concentrações dos elementos menores e vestigiários nas amostras do aquífero profundo e da lagoa de Veiros, e as distribuições de concentrações desses mesmos elementos no aquífero superficial.....	171
Figura 5.44- Comparação das distribuições dos parâmetros químicos mais significativos nas águas subterrâneas do aquífero superficial em 2010 e em 2006.....	173
Figura 5.45- Rede amostragem adoptada para amostragem de compostos orgânicos e COT. A rede de pontos de água seleccionados cobre a zona abrangida pela pluma de contaminação identificada pelos métodos geofísicos de prospecção electromagnética.....	176
Figura 5.46- Distribuição espacial das concentrações de carbono orgânico total nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja.....	179
Figura 5.47- Distribuição espacial das concentrações de anilina e mononitrobenzeno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VRSH – valor de referência para a saúde humana).....	180
Figura 5.48- Distribuição espacial das concentrações de tetracloroetileno e tricloroetileno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico).....	181
Figura 5.49- Distribuição espacial das concentrações de 1,1-dicloroetileno e cloreto de vinilo nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (NMC – nível máximo de contaminante; VP – valor paramétrico).....	182
Figura 5.50- Distribuição espacial das concentrações de 1,2-cis-dicloroetileno e 1,2-trans-dicloroetileno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (NMC – nível máximo de contaminante).	183
Figura 5.51- Distribuição espacial das concentrações de clorofórmio e 1,2-dicloroetano nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico).....	184
Figura 5.52- Distribuição espacial das concentrações de benzeno e clorobenzeno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico; NMC – nível máximo de contaminante).	185

Figura 5.53- Distribuição espacial das concentrações de dibromoclorometano e bromodichlorometano nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico).	186
Figura 5.54- Distribuição espacial das concentrações de tetracloreto de carbono e tributilfosfato nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (NMC – nível máximo de contaminante).....	187
Figura 5.55- Variabilidade espacial das concentrações de fases líquidas não aquosas densas nas águas subterrâneas segundo a direcção do fluxo (<i>adaptado de Wisconsin Department of Nature Resources, 2003</i>).	189
Figura 5.56- Alinhamentos definidos pelas captações onde se detectam as maiores concentrações de contaminantes orgânicos. Estes alinhamentos coincidem com os definidos com os parâmetros químicos inorgânicos. No mapa representa-se ainda a localização aproximada das condutas de eliminação de efluentes industriais a partir de Ferreira da Silva (1989).	190
Figura 5.57- Padrões redox definidos no aquífero superficial. Destaca-se uma zona redutora associada aos principais focos de contaminação da zona de estudo: CQE, parque de lamas da CIRES e valas de S. Filipe e Canedo.	197
Figura 5.58- Distribuição espacial de COT no aquífero superficial. Observa-se que as maiores concentrações se encontram nas zonas mais redutoras do aquífero, sendo detectadas nos pontos onde se registam concentrações de contaminantes que se destacam, nomeadamente, 18, 56, 10 e 12, entre outros.	199
Figura 5.59- Cadeias de degradação do tetracloroetileno e do tetracloreto de carbono pela via da descloração redutiva (<i>Wisconsin Department of Natural Resources, 2003; Wiedmeier et al, 1998</i>).	201
Figura 5.60- Distribuição espacial de concentrações de tetracloroetileno e tetracloreto de carbono, e respectivos produtos de degradação, cloreto de vinilo e clorofórmio. Concentrações expressas em µg/L.....	202
Figura 5.61- Variação das concentrações (µmol/L) dos principais compostos orgânicos detectados nas águas subterrâneas e de alguns indicadores geoquímicos dos processos de degradação destes compostos, ao longo da linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo. As linhas a tracejado entre as captações 10 e 56 assinalam a localização do parque de lamas da CIRES.	203

Figura 5.62- Distribuição espacial das concentrações de OD inseridas no contexto redox do aquífero superficial.....	206
Figura 5.63- Distribuição espacial das concentrações de anilina e mononitrobenzeno (expressas em $\mu\text{g/L}$). As concentrações que se destacam encontram-se em zonas do aquífero com ambientes redox mistos, pobres em OD.	206
Figura 5.64- Variação das concentrações dos principais compostos orgânicos detectados nas águas subterrâneas e de alguns indicadores geoquímicos dos processos de degradação destes compostos, ao longo da linha de fluxo associada ao CQE e vala de S. Filipe.....	207
Figura 5.65- Número de compostos em investigação com valores de referência, fixados pela legislação nacional e pela legislação norte americana, para águas destinadas ao consumo humano, e número de compostos sem valores de referência fixados por lei, ou sem valores de referência para a saúde humana.	210
Figura 5.66- Concentração de mononitrobenzeno nas águas subterrâneas e respectivo nível de referência calculado para a saúde humana ($14 \mu\text{g/L}$). Os pontos foram representados em função da distância ao CQE.	212
Figura 5.67- Concentração de anilina nas águas subterrâneas e respectivo nível de referência para a saúde humana calculado ($6 \mu\text{g/L}$). Os pontos foram representados em função da distância ao CQE.	213
Figura 5.68- Concentrações, número de detecções, e quocientes de referência dos COVs e COSV detectados em respectivamente 21 e 20 pontos de águas subterrâneas amostrados na zona industrial de Estarreja.....	219
Figura 5.69- TSD, pH, índice SAR e concentrações de Cl, SO_4 , NO_3 , B e Li nas águas subterrâneas e respectivos VMR em águas de rega (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise. Os pontos de água destinados à irrigação encontram-se representados a verde.	223
Figura 5.70- Concentração de Ba, Be, Al, Fe, Mn, Zn, Cu e Ni nas águas subterrâneas, e respectivos VMR para águas de rega (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise. Os pontos de água destinados à irrigação encontram-se representados a verde.	224
Figura 5.71- Concentração de As, Cd, Co, Pb, Se, Sn e V nas águas subterrâneas e respectivos VMR em águas de rega (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos	

parâmetros em análise. Os pontos de água destinados à irrigação encontram-se representados a verde.	225
Figura 5.72- Concentrações dos parâmetros químicos NO ₃ , B, Hg, benzeno, cloreto de vinilo, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno e tricloroetileno (soma) e de trihalometanos totais nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise, e a linha roxa o limite de quantificação (LQ) dos compostos orgânicos.	228
Figura 5.73- Concentrações dos parâmetros químicos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha a tracejado indica a mediana dos parâmetros em análise.....	229
Figura 5.74- Valores dos parâmetros indicadores CE, pH dureza total e concentrações de OD, Cl, Na, Ca e Mg nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise.	230
Figura 5.75- Concentrações dos parâmetros indicadores SO ₄ , Al, Fe e Mn nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise.	231
Figura 6.1- Concentrações de anilina e mononitrobenzeno nas águas subterrâneas em 2010.	235
Figura 6.2- Localização dos pontos de amostragem de sedimentos para a caracterização da zona não saturada do aquífero.....	236
Figura 6.3- Recolha de amostras de sedimentos da zona não saturada com sondagens mecânicas com cravação dinâmica do amostrador. Este método assegura a recolha de amostras representativas do meio.	237
Figura 6.4- Perfis de material amostrado. Os perfis foram subdivididos em seis secções com 30 cm de comprimento para determinações dos parâmetros seleccionados e para análises químicas.	238
Figura 6.5- Aspecto de duas amostras antes e depois de secas em estufa a uma temperatura inferior a 40°C, respectivamente à esquerda e à direita. Em cima exemplo de uma textura predominantemente arenosa (secção 1,7-2,0 m), e em baixo, exemplo de textura siltosa (secção 0,5-0,8 m).	239
Figura 6.6- Vários aspectos da determinação do teor de matéria orgânica nos sedimentos. Da esquerda para a direita: cadinhos de porcelana na mufla; arrefecimento das	

amostras nos excicadores; aspecto das amostras após a eliminação da matéria orgânica.	242
Figura 6.7- Suspensões de solo com água desionizada e com solução salina de CaCl_2 durante a estabilização para medição posterior do pH; leitura de pH com a sonda após 24 horas de estabilização da suspensão.	243
Figura 6.8- Vários aspectos da preparação das amostras para as determinações químicas de aniões principais por cromatografia iónica. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: sedimentos correspondentes às seis secções de um perfil; agitação das soluções a 200 vibrações/minuto; centrifugação das amostras a 3000 rotações/minuto; amostras na centrífugadora; soluções de solo obtidas após a centrifugação; soluções para análise de aniões por cromatografia iónica e para medição da condutividade eléctrica.	244
Figura 6.9- Lâminas delgadas para determinação dos principais minerais de argila por difracção de raios X.	244
Figura 6.10- Amostra antes e depois da moagem em moinho de ágata.	245
Figura 6.11- Em cima: moinhos de bolas de zircónio. Em baixo: amostra moída a < 80 mesh (à esquerda) e amostras embaladas para análise multi-elementar no Canadá (à direita).	246
Figura 6.12- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 1.	253
Figura 6.13- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 2.	255
Figura 6.14- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 3.	257
Figura 6.15- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 4.	259
Figura 6.16- Classificação das texturas dos sedimentos da zona não saturada do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo segundo a classificação do <i>United States Department of Agriculture (USDA)</i>	261
Figura 6.17- Modelo conceptual dos processos de migração da anilina e do mononitrobenzeno no aquífero superficial na zona de estudo (<i>Adaptado de Jackson, 1998</i>).	268
Figura 7.1- Volume elementar representativo.	274

Figura 7.2- Procedimentos da metodologia de modelação (segundo Anderson & Woessner, 1992).	279
Figura 7.3- Modelo conceptual do funcionamento hidráulico do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo, segundo um perfil com orientação E-W. A escala vertical encontra-se exagerada 12,5 vezes relativamente à escala horizontal.	282
Figura 7.4- Área definida para a zona de estudo na envolvente do Complexo Químico de Estarreja	284
Figura 7.5- Principais linhas de água que delimitam naturalmente a zona de estudo, assinalada na figura a tracejado.	285
Figura 7.6- Superfície piezométrica do aquífero superficial na zona de estudo em 2010	287
Figura 7.7- Modelo conceptual do fluxo do sistema aquífero na zona de estudo segundo um perfil com orientação E-W e correspondente adaptação ao conceito de modelo matemático.	289
Figura 7.8- Malha de discretização horizontal aplicada ao domínio do modelo de fluxo da zona de estudo, definida por 125 linhas e 125 colunas uniformemente espaçadas. A área activa a modelar encontra-se representada por células brancas, enquanto a zona inactiva se encontra representada por células verdes.	292
Figura 7.9- Malha de discretização vertical aplicada no modelo de fluxo subterrâneo da zona de estudo definida por 3 camadas, 125 linhas e 125 colunas. A primeira secção transversal representada na figura corresponde à linha 63 da malha de discretização, e a segunda secção transversal corresponde à coluna 65 da malha de discretização. Cada camada activa encontra-se ajustada às propriedades hidráulicas de cada unidade hidroestratigrafica do sistema aquífero. A escala vertical encontra-se exagerada 20 vezes relativamente à escala horizontal.	293
Figura 7.10- Superfícies delimitadoras das camadas do modelo da zona de estudo. Da esquerda para a direita e de cima para baixo, superfície topográfica, superfície inferior do aquífero superficial, superfície inferior do aquífero profundo e superfície inferior do aquífero profundo.	294
Figura 7.11- Representação tridimensional das superfícies delimitadoras das unidades hidroestratigráficas consideradas no modelo da zona de estudo. Da cima para baixo, superfície topográfica, superfície inferior do aquífero superficial, superfície inferior do aquífero profundo e superfície inferior do aquífero profundo.	295

Figura 7.12- Representação tridimensional da geometria do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja, vista de SW, SE, NE e NW, respectivamente da esquerda para a direita, e de cima para baixo. Esta representação encontra-se afectada de um exagero vertical segundo um factor 20.	296
Figura 7.13- Representação das condições de fronteira aplicadas para definir os limites da área modelada, lagoa de Veiros e valas de drenagem. À esquerda encontram-se representadas as condições de fronteira aplicadas no aquífero superficial, e à direita as condições de fronteira aplicadas no aquífero profundo.	298
Figura 7.14- Representação da lagoa de Veiros e valas de drenagem na camada 1 da malha de discretização vertical inicialmente adoptada (em cima) e na camada 1 da malha de discretização refinada segundo um factor 5 (em baixo). A secção transversal representada corresponde à linha 63 da malha de discretização. A escala vertical encontra-se exagerada 20 vezes relativamente à escala horizontal.	300
Figura 7.15- Distribuição de condutividades hidráulicas horizontais nas camadas do modelo.	304
Figura 7.16- Localização dos poços de observação na zona industrial de Estarreja. Destaca-se a deficiente cobertura de poços na zona Norte da área de estudo que corresponde uma área florestal.	305
Figura 7.17- Locais de emissão de partículas para a simulação das trajectórias no sentido do fluxo e em sentido inverso. Os pontos correspondem a captações de água com elevadas concentrações de contaminantes.	308
Figura 7.18- Diagramas de dispersão entre níveis observados e níveis calculados dos poços de observação no período húmido e no período seco. A diferente simbologia dos pontos refere-se à camada do modelo onde se encontra o filtro da captação.....	311
Figura 7.19- Diagramas de dispersão entre níveis observados e níveis calculados dos poços de observação pelo modelo calibrado no período húmido e no período seco.	315
Figura 7.20- Distribuição dos valores residuais entre níveis observados e níveis calculados na zona de estudo para o período húmido (em cima) e para o período seco (em baixo). Os níveis simulados sobrestimados encontram-se representados a rosa, enquanto os níveis subestimados encontram-se representados a azul. Nos mapas os vectores representam apenas as direcções do fluxo subterrâneo.....	316

Figura 7.21- Níveis simulados e observados ao longo de quatro secções transversais da zona modelada segundo direcções E-W (em cima) e N-S (em baixo), para os períodos húmido e seco.	317
Figura 7.22- Análise de sensibilidade do modelo a alterações independentes nos parâmetros de calibração seleccionados nos dois períodos em análise.....	319
Figura 7.23- Mapa isopiezométrico do aquífero superficial no período húmido (em cima) e no período seco (em baixo).....	321
Figura 7.25- Mapa isopiezométrico do aquífero profundo no período húmido (em cima) e no período seco (em baixo).	322
Figura 7.24- Sistema de fluxo ao longo da linha 63 da malha de discretização. A zona assinalada na figura com uma elipse poderá constituir uma zona preferencial de entrada de água no aquífero profundo.	323
Figura 7.26- Mapa isopiezométrico do aquífero profundo no período húmido (em cima) e no período seco (em baixo).....	325
Figura 7.27- Balanços hídricos da zona de estudo (hm^3/ano) automaticamente calculados pelos modelos calibrados dos dois períodos em análise.	327
Figura 7.28- Balanços efectivos das componentes hidrológicas do balanço hídrico da área modelada nos períodos húmido e seco.	328
Figura 7.29- Balanços dos fluxos hídricos (m^3/d) transferidos de e para cada uma das zonas definidas no modelo nos dois períodos em análise.....	332
Figura 7.30- Trajectórias simuladas pelas partículas no sentido do fluxo em cada unidade hidroestratigráfica desde os pontos de emissão seleccionados. (A) aquífero superficial, (B) aquífero profundo, (C) aquífero profundo.	334
Figura 7.31-Trajectórias verticais das partículas na unidade semi-confinante. Em cima, perspectiva geral vista de Sul (A) e Oeste (B). Em baixo, perspectivas detalhadas da infiltração das partículas na camada de-lodos semi-confinantes (C) e das trajectórias ao longo dessa camada (D).	335
Figura 7.32- Trajectória simulada pelas partículas no sentido inverso ao do fluxo a partir dos pontos de emissão seleccionados. As partículas descrevem trajectórias que culminam no CQE ou nas valas de drenagem.....	335
Figura 7.33- Trajectórias descritas pelas partículas emitidas pelos pontos 12 (A), 61, 60 e 13 (B) e 18 (C).	337

Figura 7.34- Trajectórias descritas pelas partículas emitidas pelos pontos 10 (A), 56 (B), 6,7, 17 (C) e 9 (D).....	338
Figura 7.35- Trajectórias descritas no sentido do fluxo por 9 partículas emitidas a partir do CQE. (A) Localização dos pontos de emissão das partículas. Trajectórias descritas pelas partículas desde os pontos de emissão no aquífero superficial (B); aquífero (C); aquífero profundo (D).	340

Tabela 1.1 – Síntese das matérias-primas, produtos sintetizados, composição e rejeição de resíduos sólidos e efluentes das unidades industriais do CQE.	21
Tabela 2.1- Composições mineralógicas de solos e sedimentos da Bacia Sedimentar de Aveiro e da zona de Estarreja	40
Tabela 3.1- Relação entre as camadas litoestratigráficas e as unidades hidrogeológicas do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo.	45
Tabela 3.2- Valores dos principais parâmetros hidráulicos do aquífero superficial Quaternário de Aveiro.	58
Tabela 3.3- Valores dos principais parâmetros hidráulicos do aquífero profundo Quaternário de Aveiro.	59
Tabela 4.1– Dados geográficos da localização da estação climatológica da Universidade de Aveiro e correspondente período de actividade.	64
Tabela 4.2- Composição média da água da chuva de Aveiro e Albergaria-a-Velha (Condesso de Melo, 2002). Assumiu-se como representativa da composição da chuva de Estarreja a média das composições médias da chuva de Aveiro e Albergaria-a-Velha (dados em mg/L, à excepção do pH).	68
Tabela 4.3- Balanço hidrometeorológico para um ano hidrológico com características climáticas médias (1980/2011), considerando as estimativas de ETP pelo método de Penman, reserva de solo nula no início do ano hidrológico e capacidade de campo de 100 mm. Dados: estação climatológica da Universidade de Aveiro.	74
Tabela 4.4- Balanço hidrometeorológico para os anos de 2009/10 e 2010/11, considerando as estimativas de ETP pelo método de Penman, reserva de solo nula no início do ano hidrológico e capacidade de campo de 100 mm. Dados: estação climatológica da Universidade de Aveiro.	76
Tabela 4.5- Taxas de recarga anual do aquífero superficial, estimadas pelos balanços hidrometeorológicos considerando diferentes percentagens de infiltração dos excedentes hídricos.	77
Tabela 4.6- Taxas anuais de recarga do aquífero superficial na zona de Estarreja, estimadas pelo método do balanço de massa de cloretos.	81
Tabela 4.7- Flutuações do nível freático nas três captações seleccionadas durante cinco anos hidrológicos.	85

Tabela 4.8- Taxas de recarga anuais do aquífero superficial na zona de Estarreja, calculadas pelo método da flutuação do nível piezométrico.....	86
Tabela 4.9- Síntese das taxas de recarga anual do aquífero superficial na zona de Estarreja, estimadas através dos métodos de Penman-Grindley, balanço de massa de cloretos, e flutuação do nível freático, nos três períodos considerandos.....	87
Tabela 4.10- Comparação das taxas médias de recarga anual do aquífero superficial na zona de Estarreja obtidas em 2007 e em 2012.	89
Tabela 5.1- Protocolo seguido na amostragem de águas subterrâneas e amostra de água superficial de acordo com os parâmetros a analisar.	103
Tabela 5.2- Limites de detecção e de quantificação dos diversos métodos analíticos aplicados nas determinações químicas pelos laboratórios ACTLABS (Ontário, Canadá), LRA-APA (Lisboa, Portugal) e CESAB (Mealhada, Portugal). Salvo indicação contrária, os limites de detecção e quantificação encontram-se expressos em µg/L.....	107
Tabela 5.3- Valores extremos e medidas de tendência central, dispersão e assimetria dos dados de hidroquímica das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja.	111
Tabela 5.4- Simbologia adoptada para as águas amostradas nas representações gráficas.....	116
Tabela 5.5- Resumo estatístico dos parâmetros químicos das amostras de água subterrânea do aquífero superficial na zona de Estarreja que potencialmente reflectem composições naturais.....	128
Tabela 5.6 – Limites superiores propostos para as concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona de Estarreja.	129
Tabela 5.7- Composição média da água da chuva assumida para a região de Estarreja	131
Tabela 5.8- Limiares nas concentrações das espécies químicas dadoras de electrões para identificação de processos redox nas águas subterrâneas (modificado a partir de McMahon & Chapelle, 2008; Chapelle <i>et al.</i> , 2009)	151
Tabela 5.9- Processos redox dominantes nas águas amostradas de acordo com a metodologia proposta por McMahon & Chapelle (2008).	153
Tabela 5.10- Propriedades físico-químicas dos compostos analisados nas águas subterrâneas do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja	195
Tabela 5.11- Síntese dos mecanismos de biodegradação dos compostos seleccionados e respectivos ambientes redox favoráveis à sua ocorrência.	198

Tabela 5.12- Parâmetros geoquímicos indicadores dos mecanismos de biodegradação de contaminantes.....	200
Tabela 5.13- Indicadores dos padrões de degradação dos contaminantes	205
Tabela 5.14- Frequências de detecção, concentrações mínimas e máximas, e quocientes de referência máximos dos compostos orgânicos detectados em 21 (COVs)/20 (COSVs) pontos de água amostrados na zona industrial de Estarreja.....	215
Tabela 6.1- Laboratórios e métodos analíticos utilizados na determinação dos diversos parâmetros utilizados para caracterizar a zona não saturada na zona industrial de Estarreja.....	238
Tabela 6.2- Granulometria, minerais de argila, capacidade de intercâmbio catiónico e teor de matéria orgânica nos sedimentos dos quatro perfis analisados.	249
Tabela 6.3- Acidez, salinidade, e concentrações de elementos químicos seleccionados, anilina e mononitrobenzeno nos sedimentos dos quatro perfis analisados.....	251
Tabela 6.4- Concentrações médias de arsénio, cobre, chumbo, zinco e mercúrio em cada perfil de sedimentos da zona de estudo.	263
Tabela 6.5- Propriedades físicas e químicas da anilina e do mononitrobenzeno.....	265
Tabela 7.1 - Relação entre as camadas litoestratigráficas e as unidades hidrogeológicas do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo.	286
Tabela 7.2- Valores médios adoptados no cálculo da condutância da camada de infiltração da lagoa de Veiros e das valas de drenagem.	301
Tabela 7.3- Pressupostos assumidos para a simulação das valas e da lagoa de Veiros na modelação do fluxo subterrâneo na zona de estudo.	302
Tabela 7.4- Parâmetros hidráulicos atribuídos a cada unidade hidroestratigráficas na simulação do fluxo subterrâneo na zona de estudo.	303
Tabela 7.5- Medidas estatísticas de avaliação quantitativa dos valores residuais registados entre níveis simulados pelo modelo e níveis observados no campo, para os dois períodos estudados.	312
Tabela 7.6- Valores calibrados dos parâmetros seleccionados	313
Tabela 7.7- Medidas estatísticas de avaliação quantitativa da calibração do modelo da zona de estudo, para os dois períodos estudados.	314

Tabela 7.8- Entradas e saídas de água subterrânea estimadas pelo modelo da zona de estudo expressas em volumes totais (hm^3/ano) para os dois períodos em análise. Os valores encontram-se arredondados à unidade.	326
Tabela 7.9- Entradas e saídas de água subterrânea em cada zona definida no modelo, expressas em fluxos hídricos (m^3/dia) para o período húmido. Valores estimados pelo modelo da zona de estudo.	330
Tabela 7.10- Entradas e saídas de água subterrânea em cada zona definida no modelo, expressas em fluxos hídricos (m^3/dia) para o período seco. Valores estimados pelo modelo da zona de estudo.	331

Equação [1.1].....	14
Equação [3.1].....	57
Equação [4.1].....	72
Equação [4.2].....	72
Equação [4.3].....	79
Equação [4.4].....	82
Equação [5.1].....	107
Equação [5.2].....	132
Equação [5.3].....	132
Equação [5.4].....	132
Equação [5.5].....	140
Equação [5.6].....	140
Equação [5.7].....	140
Equação [5.8].....	201
Equação [5.9].....	211
Equação [5.10].....	211
Equação [5.11].....	212
Equação [6.1].....	240
Equação [6.2].....	241
Equação [7.1].....	273
Equação [7.2].....	274
Equação [7.3].....	275
Equação [7.4].....	275
Equação [7.5].....	275
Equação [7.6].....	275
Equação [7.7].....	275
Equação [7.8].....	275
Equação [7.9].....	275
Equação [7.10].....	276
Equação [7.11].....	276
Equação [7.12].....	276
Equação [7.13].....	276

Lista de Equações

Equação [7.14]	276
Equação [7.15]	276
Equação [7.16]	276
Equação [7.17]	277
Equação [7.18]	277
Equação [7.19]	277
Equação [7.20]	300

1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas constituem um recurso natural estratégico, tanto enquanto parte integrante de diversos ecossistemas, sustentando vários *habitats*, mas também enquanto fonte de água para consumo humano, irrigação agrícola e abastecimento industrial. De acordo com dados do *Eurostat* para o período decorrente entre o ano de 2000 e o ano de 2011, na maior parte dos países da União Europeia cerca de 30% das necessidades de água para uso doméstico, irrigação agrícola e abastecimento industrial são actualmente garantidas através da exploração de recursos hídricos subterrâneos, porém em Portugal essas necessidades estão avaliadas em cerca de 60% (PNA, 2002). A demanda crescente deste recurso, imposta pelo aumento demográfico, agricultura intensiva e indústria, submetem as águas subterrâneas a um número crescente de pressões colocando-as muitas vezes em risco, pelo que a preservação da qualidade e utilização sustentável deste recurso constitui um dos principais problemas e, em simultâneo, um dos principais desafios ambientais da actualidade.

O reconhecimento da vulnerabilidade da qualidade das águas subterrâneas, do seu impacto nas águas superficiais e ecossistemas associados, e da sua importância enquanto fonte de abastecimento de água destinada ao consumo humano, levou a que o Parlamento Europeu aprovasse a Directiva da Água Subterrânea (Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de Dezembro, transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei nº 208/2008 de 28 de Outubro) relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração. Este diploma estabelece medidas específicas para impedir e controlar a poluição das águas subterrâneas, nomeadamente:

- critérios para a avaliação do estado químico das águas subterrâneas;

1. Introdução

- critérios para a identificação de tendências significativas e persistentes no aumento das concentrações de poluentes;
- critérios para a definição dos pontos de inversão das tendências significativas e persistentes no aumento das concentrações poluentes, para que o bom estado químico da água subterrânea seja alcançado.

Ao longo do tempo, vários tipos de contaminação têm contribuído para a gradual deterioração da qualidade dos solos e águas subterrâneas, sem que muitas vezes tenham existido acções legais efectivas para a sua protecção.

Diversos relatórios de avaliação ambiental publicados tanto pela Agência Europeia do Ambiente (EAA, 1999, 2005a, 2007) como pelo *United States Geological Survey* (Zogorski *et al.*, 2006) reportam que um número crescente de substâncias químicas, como fertilizantes, produtos fitossanitários, e outros compostos orgânicos e inorgânicos, tem vindo a ser detectado nos solos e águas subterrâneas alterando a sua composição natural, limitando a sua utilização na irrigação e abastecimento público, e criando sérios problemas aos ecossistemas terrestres e aquáticos associados. Os fertilizantes, em particular o azoto, parecem ser os contaminantes com distribuição mais generalizada, mas a contaminação por herbicidas e outros compostos orgânicos muito persistentes no ambiente como os bifenis policlorados (PCB), benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (vulgarmente designados por BTEX), éter metil-terciário butílico (MTBE), tricloroetileno (TCE), mononitrobenzeno (MNB), entre outros, têm sido detectada em grande escala e em diferentes ambientes hidrogeológicos. Estes compostos orgânicos têm efeitos tóxicos a longo prazo, e alguns deles são inclusivamente cancerígenos, desreguladores endócrinos ou têm efeitos no sistema nervoso (EAA, 2005b; ATSDR ToxFAQs™, 2010), pelo que a sua presença nas águas subterrâneas constitui um risco para a saúde pública e para os ecossistemas mais vulneráveis.

De acordo com uma avaliação publicada em 2007 pela Agência Europeia do Ambiente, referente aos progressos na gestão de locais contaminados nos países da União Europeia, foram inventariados cerca de 250 000 locais contaminados, 2 000 000 locais potencialmente contaminados, 3 000 000 locais com actividades potencialmente poluidoras, e identificados apenas 81 000 locais remediados (Figura 1.1).

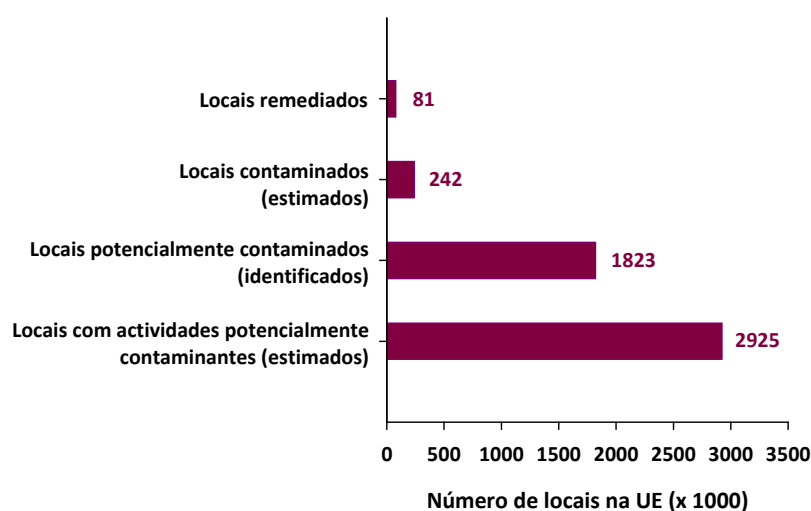


Figura 1.1- Avaliação global da gestão de locais contaminados na UE entre 2000 e 2006 (fonte: Agência Europeia do Ambiente, 2007).

Muitos destes locais encontram-se associados ao sector industrial e respectivas infra-estruturas de armazenamento, transporte e eliminação ou deposição de substâncias químicas e/ou resíduos das actividades industriais (Figura 1.2).

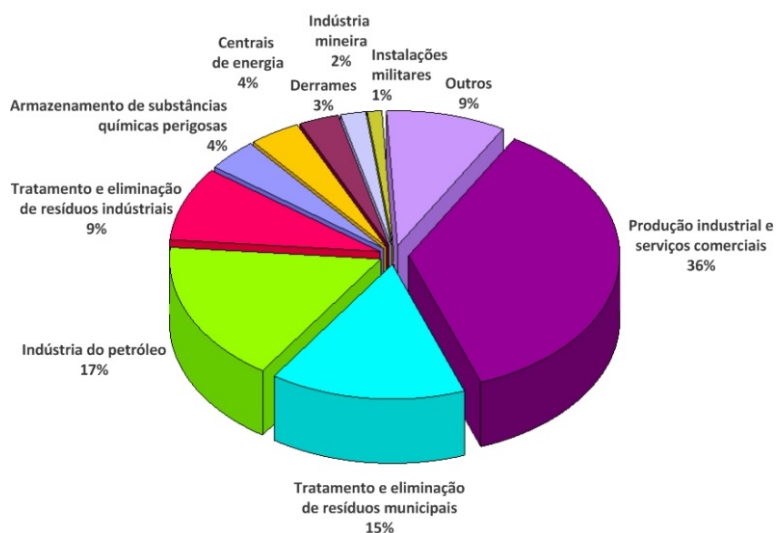


Figura 1.2- Principais actividades económicas associadas aos locais contaminados nos países da União Europeia (fonte: Agência Europeia do Ambiente, 2007).

Apesar das políticas ambientais do sector industrial serem actualmente diferentes das praticadas no passado, durante décadas este sector foi responsável pela produção de substâncias potencialmente contaminantes, afectando solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas dos meios circundantes às instalações industriais.

Entre 1998 e 2001 o antigo Instituto de Resíduos, actualmente integrado na Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. (APA), realizou um inventário de locais contaminados em Portugal para o projecto europeu CLARINET (Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies), no âmbito do qual se criou uma rede de tecnologias ambientais para a reabilitação de locais contaminados nos países da União Europeia (Clarinet, 2002). Em 2006 a base de dados de 2002 foi actualizada, tendo o então Instituto de Resíduos inventariado mais de 160 locais que requerem a reabilitação de solos e/ou águas subterrâneas, com indicação dos contaminantes e potenciais fontes de contaminação.

Em Portugal, a contaminação por compostos orgânicos foi identificada em estreita relação com as áreas industriais mais importantes do país – Porto, Aveiro, Lisboa, Setúbal e Sines – localizadas no litoral, próximas de grandes estuários de rios e de ecossistemas vulneráveis.

A zona industrial do Complexo Químico de Estarreja (CQE) foi classificada pela APA como zona de intervenção prioritária no âmbito do Programa Operacional Temático de Valorização do Território Eixo III – Recuperação do Passivo Ambiental. Trata-se de uma região que suporta uma elevada penalização social e ecológica devido à presença da contaminação, e por isso, foi um dos primeiros casos de estudo piloto sobre gestão de locais contaminados em Portugal.

Inserido numa estratégia orientada para a redução dos impactos ambientais associados aos resíduos industriais perigosos depositados ao longo de vários anos no perímetro industrial do CQE, foi criado em 1994 o projecto ERASE (Empresa Regeneradora de Águas e Solos de Estarreja), visando fundamentalmente suspender a contaminação de solos e águas subterrâneas resultante dos processos de lixiviação de resíduos, e recuperar ambientalmente as zonas utilizadas para a deposição dos mesmos. No âmbito deste projecto foram removidos e confinados em aterro impermeabilizado 300 000 m³ de resíduos de pirites, lamas oriundas das antigas unidades fabris da Quimigal e UNITECA, e solos contaminados. O processo foi concluído em 2005, sendo o aterro actualmente monitorizado por 25 piezómetros (APA, 2008; PGBH, 2012).

Actualmente, o objectivo principal no âmbito da remediação será finalizar a recuperação dos terrenos afectos à zona industrial de Estarreja e retomar a componente global do projecto inicial, não incluída na primeira fase, correspondente à intervenção de remediação ambiental das valas de drenagem localizadas a jusante da zona industrial, através das quais as indústrias

químicas drenaram durante décadas os seus efluentes líquidos, e que constituem ainda hoje potenciais focos de contaminação (APA, 2008; PGBH, 2012).

Neste contexto delineou-se uma investigação adicional, contemplando uma abordagem mais detalhada relativamente à contaminação que afecta actualmente os solos, sedimentos e as águas subterrâneas na zona, e que viabilize a avaliação dos riscos actuais do sistema aquífero e respectivos usos locais, essencialmente ligados às actividades agrícolas e agro-pecuárias.

No entanto, continua a não existir legislação nacional relativa à descontaminação de solos e águas subterrâneas, nomeadamente no que diz respeito às metodologias de estudo a aplicar e à definição dos valores dos fundos geoquímicos, especificamente designados por concentrações naturais no caso das águas subterrâneas.

O projecto de investigação CRUDE (Contamination of soil and gRoUnDwatEr by organic compounds), financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (PTDC/CTE-GEX/72959/2006), teve como principal objectivo definir novas metodologias de caracterização espaço-temporal dos processos de transporte de contaminantes orgânicos no meio solo – zona não saturada – aquífero, que permitam:

- avaliar o risco de contaminação das águas subterrâneas;
- caracterizar essa contaminação se ela existir;
- em aquíferos já contaminados, definir a composição natural das águas subterrâneas para a aplicação de medidas de monitorização e mitigação.

No âmbito do projecto, a zona industrial de Estarreja foi um dos locais tipo seleccionados a partir do inventário nacional de locais contaminados para a realização de ensaios piloto de aplicação destas metodologias, que utilizadas de forma integrada vão contribuir para a selecção das tecnologias de remediação de aquíferos mais adequadas às especificidades do caso de estudo.

A presente tese de doutoramento foi desenvolvida simultaneamente com o projecto CRUDE, o que contribuiu para alargar o âmbito e os objectivos desta investigação, tendo constituído uma oportunidade de sintetizar informação dispersa por trabalhos anteriores realizados na zona e

desenvolver a investigação adicional recorrendo a novas metodologias. A investigação geral foi planeada com o objectivo de reunir informação sobre geologia, hidrogeologia, geofísica, geoquímica, contaminação e contaminantes, e fluxo subterrâneo do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja, que contribua para se obter um conhecimento detalhado e coerente das diferentes propriedades físico-químicas da zona não saturada e águas subterrâneas que condicionam o transporte de contaminantes, mas também das características físico-químicas dos contaminantes orgânicos em análise, que podem potenciar a sua mobilidade e/ou atenuação natural.

A sistematização desta informação poderá ser aplicada na definição de critérios e procedimentos para avaliar o risco de contaminação de solos, zona não saturada e águas subterrâneas, na definição das estratégias de mitigação e reabilitação a aplicar nas zonas afectadas do sistema aquífero, mas também no desenvolvimento de ferramentas de modelação com capacidades de previsão que possam contribuir para uma gestão mais eficiente da qualidade das águas subterrâneas do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja.

1.1. Localização da zona de estudo

A zona de estudo localiza-se no Noroeste de Portugal, na região do Baixo Vouga Lagunar, vasta planície litoral que se estende ao longo da zona mais ocidental da bacia hidrográfica do rio Vouga, marcada pela ria de Aveiro, uma extensa laguna costeira que assinala a foz deste rio (Figura 1.3).

Considerada como um dos mais notáveis acidentes geográficos do litoral português, a ria de Aveiro constitui um complexo sistema lagunar costeiro, isto é, um sistema de ilha-barreira — planície de marés. Separada do oceano Atlântico por um longo cordão de areias, apenas interrompido por uma estreita barra artificial por onde se estabelece a comunicação com o mar, esta laguna de geometria irregular e complexa apresenta uma rede principal constituída por quatro canais de maré permanentemente ligados — S. Jacinto/Ovar e Espinheiro a norte, e Ílhavo e Mira a sul — de onde divergem inúmeros canais de menores dimensões, os esteiros, e múltiplas valas.

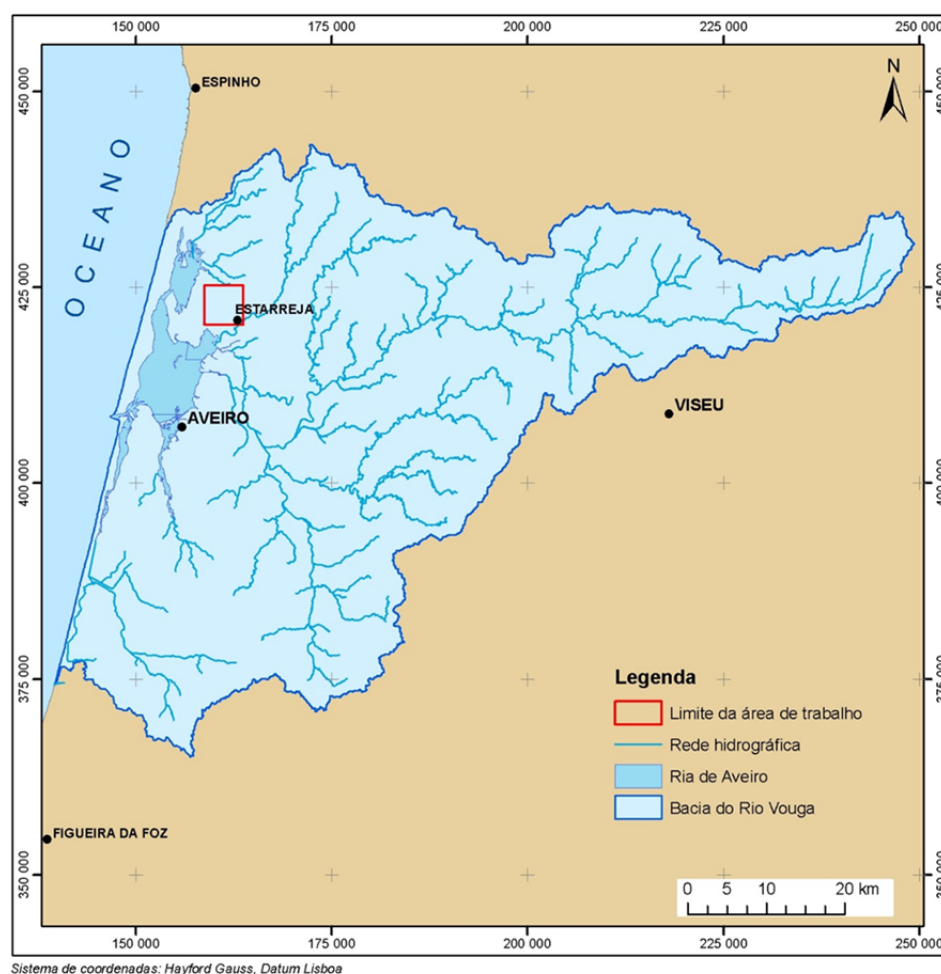


Figura 1.3- Localização da zona de estudo na bacia hidrográfica do rio Vouga.

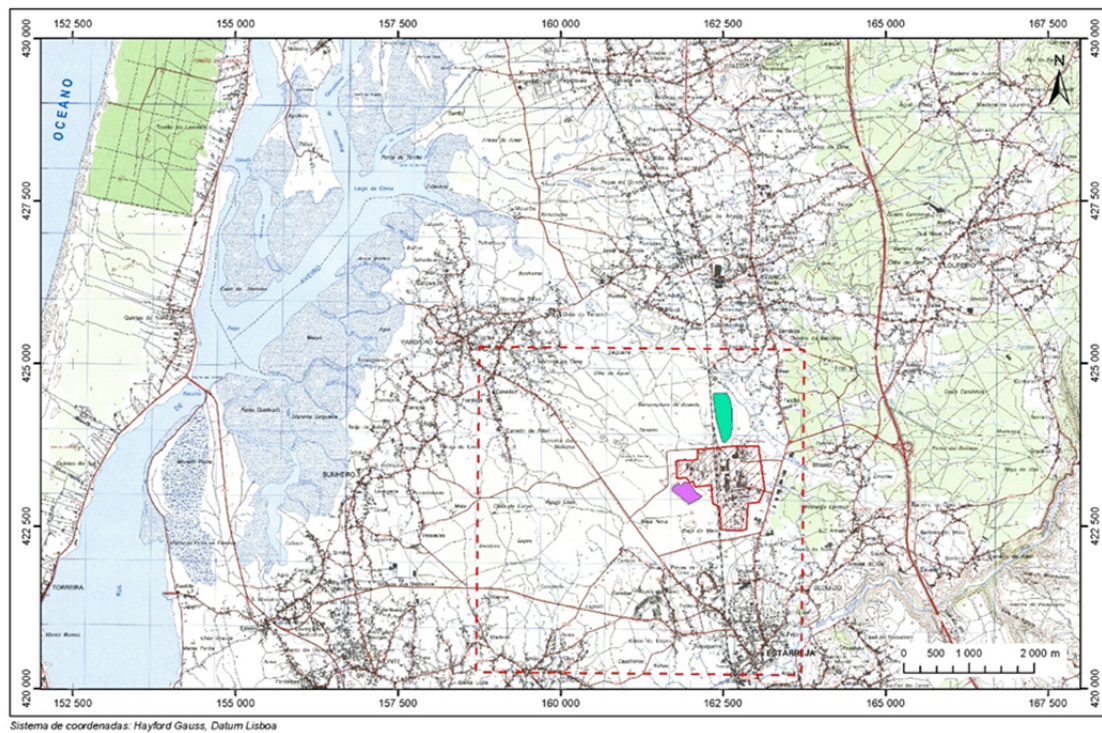
A forte influência marinha que caracteriza a ria de Aveiro permitiu o desenvolvimento e consolidação de uma acentuada diversidade de biótopos de grande importância ecológica, tanto no seio da laguna, como em seu redor, de acordo com o gradiente salino, a maior ou menor proximidade aos cursos de água, bem como a frequência e o grau de imersão dos locais. Entre a diversidade de biótopos existentes, destacam-se as zonas de sapal, paúl, dunas, águas livres, ilhas com vegetação, praias de vasa e lodos e os campos agrícolas, particularmente os arrozais e o *bocage*, sendo este último um *habitat* raro que, em Portugal, ocorre quase exclusivamente nesta região do Baixo Vouga Lagunar (Matos, 1994). Muitos destes *habitats* constituem importantes locais de alimentação e reprodução de diversas espécies de aves, albergando regularmente mais de 20 000 aves aquáticas, e aproximadamente um total de 173 espécies, com particular destaque para o elevado número de aves limícolas (ICN, 2006).

Este complexo sistema lagunar configura, assim, um dos mais importantes ecossistemas do litoral português, constituindo uma das mais relevantes zonas húmidas localizadas em território nacional, não só em termos de extensão mas fundamentalmente em termos de biodiversidade, apresentando ainda uma relevância económica indiscutível.

Detentora de um património natural a todos os níveis inestimável, a importância desta laguna costeira encontra-se reconhecida, tanto a nível nacional como internacional, pelos diversos estatutos de protecção que lhe foram atribuídos. Em termos nacionais, a ria de Aveiro encontra-se classificada como Reserva Ecológica Nacional (REN) e como Reserva Agrícola Nacional (RAN), e em termos internacionais foi declarada Zona de Protecção Especial para as Aves (ZPE) ao abrigo da Directiva das Aves (PTZPE0004, Decreto-Lei nº 384-B/99 de 23 de Setembro), tendo sido integrada na Rede Natura 2000. Foi ainda declarada *Important Bird Area (IBA)* pela *Birdlife International* e pela Sociedade Portuguesa para o Estudo das Aves (SPEA), e inventariada como biótopo CORINE. Outros estatutos de protecção da Ria têm origem na Convenção de Berna e na Convenção de Bona (Brito & Pereira, 2006).

A zona de estudo em concreto localiza-se na periferia da ria de Aveiro, sensivelmente 2 km a ocidente do Canal de S.Jacinto/Ovar. Abrange parte dos concelhos de Estarreja e da Murtosa, e está integralmente representada na folha nº 163 da Carta Militar de Portugal 1:25 000 do Instituto Geográfico do Exército (Figura 1.4). A zona de estudo ocupa uma pequena área com cerca de 25 km² e foi definida na área envolvente ao CQE de modo a abranger não só a zona afectada pela contaminação decorrente das actividades industriais desenvolvidas no complexo químico, situado cerca de 1 km a norte do perímetro urbano da cidade de Estarreja, mas também a área natural.

Encontrando-se inserida numa zona de planície litoral, a morfologia da zona de estudo é dominada por relevos bastante aplanados, com altitudes inferiores a 50 m e declives muito suaves inferiores a 5% (Figura 1.5). Trata-se de uma zona que se encontra coberta por depósitos de praias antigas, que se dispõem em sucessivos terraços voltados para o mar, parcialmente cobertos por areias de duna. A este da zona de estudo afloram formas de relevo mais pronunciadas, com altitudes superiores a 50 m, constituídas por formações metamórficas arcaicas do soco hercínico.



Legenda

 Limite da área de trabalho
 CQE - Complexo Químico de Estarreja
 Aterro ERASE
 Vazadouro

Figura 1.4- Localização da zona de estudo na carta topográfica 1:25 000, folha nº 163, do Instituto Geográfico do Exército.

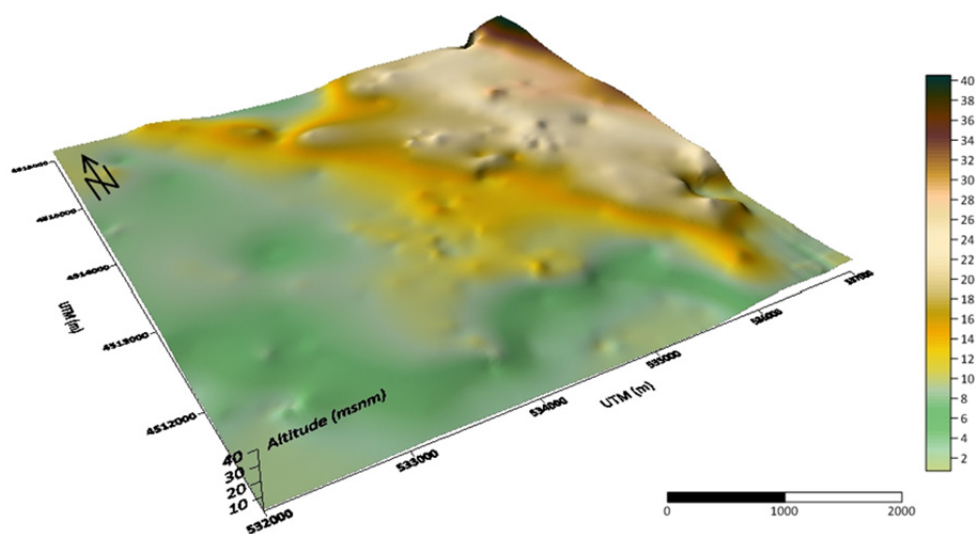
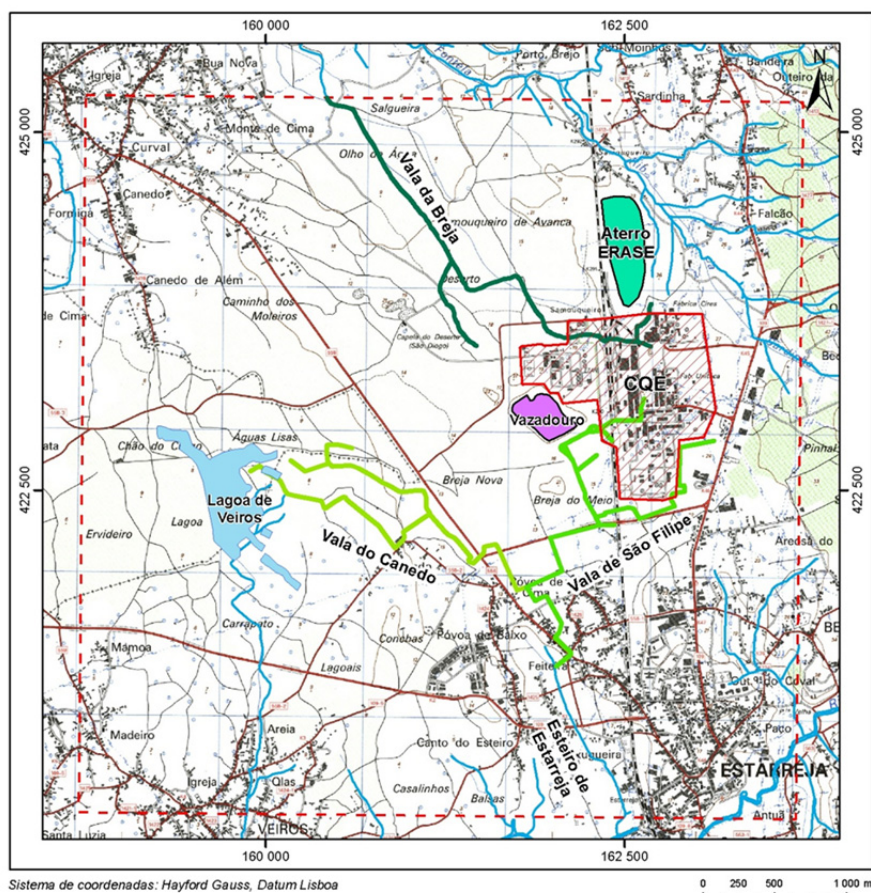


Figura 1.5- Modelo geomorfológico da zona de estudo, destacando-se a nordeste uma zona de terraços.

1. Introdução

Embora a região do Baixo Vouga Lagunar seja recortada por uma rede de drenagem relativamente densa (Figura 1.3), na zona de estudo concretamente a drenagem superficial é praticamente inexistente, encontrando-se restringida a valas decorrentes do antigo sistema de rega e de drenagem e a uma secção do esteiro de Estarreja que aflora a sul da zona de estudo (Figura 1.6). A oeste do CQE destaca-se ainda a presença da lagoa de Veiros.



Legenda

--- Limite da área de trabalho CQE - Complexo Químico de Estarreja Aterro ERASE Vazadouro

Figura 1.6- Zona de estudo na área envolvente ao Complexo Químico de Estarreja.

A vala da Breja, localiza-se imediatamente a norte do CQE (Figura 1.6), e parte do complexo químico para noroeste em direcção ao rio Fontela, interceptando um afluente deste rio na localidade de Olho de Água a sensivelmente 2 km. Esta vala apresenta aproximadamente uma extensão de 3 km e uma profundidade de 1,45 m junto ao CQE.

A vala de S. Filipe, localizada imediatamente a oeste do CQE e a sul do parque de lamas da CIREs (Vazadouro), parte do complexo químico para sul em direcção ao esteiro de Estarreja onde desagua a sensivelmente 1,5 km (Figura 1.6). Esta vala apresenta uma extensão total de aproximadamente 5,2 km e uma profundidade média de 75 cm.

A vala do Canedo localiza-se a oeste do CQE e apresenta direcção aproximada NNW-SSE. Parte de uma zona de terrenos alagadiços junto à vala de S. Filipe, atravessando uma zona de terrenos agrícolas em direcção à lagoa de Veiros, onde desagua a sensivelmente 2 km do complexo químico (Figura 1.6). Esta vala apresenta uma extensão total de aproximadamente 4,3 km e é composta inicialmente por um único troço, de onde divergem dois ramos. Junto ao ponto de divergência apresenta uma profundidade de 73 cm.

A lagoa de Veiros encontra-se sensivelmente a 2 km do CQE (Figura 1.6). Esta lagoa ocupa uma área com cerca de 26 ha e encontra-se numa zona topograficamente deprimida, em média 2 m abaixo dos terrenos circundantes. A lagoa constitui um afloramento do nível freático do aquífero superficial, e como tal, encontra-se sujeita às oscilações sazonais do nível de água. O rebaixamento do nível freático, observado durante o período seco, faz-se sentir na lagoa de Veiros de Julho a Setembro. Em Outubro, com o início do período húmido, o nível volta a aflorar mantendo-se sensivelmente até Junho. A sul a lagoa é drenada pela vala de Veiros.

A vala de Veiros apresenta direcção N-S, e parte da lagoa com o mesmo nome em direcção ao esteiro de Veiros, onde desagua a cerca de 2,3 km da lagoa (Figura 1.6). Esta vala apresenta uma extensão de aproximadamente 2,3 km, e uma profundidade de 75 cm próximo da lagoa.

Apesar de se estender numa pequena área, a zona de estudo apresenta uma ocupação de solo muito diversa. De acordo com a informação disponível no mapa das alterações de uso e ocupação de solo entre 2000 e 2006 para Portugal Continental (Caetano *et al.*, 2009) é possível identificar terrenos artificializados de uso urbano e zonas industriais, espaços agrícolas com culturas temporárias de regadio, e espaços florestais com predominância de floresta mista.

1.2. Enquadramento das actividades industriais desenvolvidas

A presente investigação centra-se nos graves problemas de contaminação que afectam os solos/sedimentos e águas subterrâneas na zona industrial de Estarreja, classificada, como já foi referido, como zona de intervenção prioritária no âmbito do Programa Operacional Temático de Valorização do Território Eixo III – Recuperação do Passivo Ambiental.

O Complexo Químico de Estarreja localiza-se na Quinta da Indústria, freguesia de Beduído, ocupando uma área com sensivelmente 54 ha (Figura 1.7).



Figura 1.7- Fotografia de satélite da zona industrial de Estarreja. À direita e ao centro da fotografia encontram-se as instalações do CQE, e à esquerda, as instalações mais recentes do Eco-Parque empresarial de Estarreja. Destaca-se ainda o parque de lamas da CIRES, localizado entre o CQE e o parque empresarial, no centro da fotografia (fonte: Google Maps).

Actualmente fazem parte do CQE as unidades industriais do Grupo CUF – Químicos Industriais (que absorveram a QUIMIGAL, a UNITECA e a Aliada Química de Portugal), e as empresas CIRES,

DOW Portugal, e Air Liquide Portugal. Destaca-se ainda a existência da Prozinco – Construção e Manutenção, S.A., unidade industrial de metalo-mecânica que realiza trabalhos de decapagem, metalização e lacagem, instalada a Sudeste do CQE desde 1978. Enquadrado na continuação natural da expansão do pólo químico para Oeste, encontra-se desde 1997 o Eco Parque empresarial de Estarreja. Este parque empresarial apresenta uma área de implementação de 85 ha, dos quais se encontram actualmente ocupados cerca de 22 ha. Maior parte das empresas aqui sediadas encontra-se ligada à indústria de plásticos e à indústria metalúrgica (Figura 1.7).

A síntese histórica das actividades industriais desenvolvidas em Estarreja que se apresenta nos parágrafos seguintes fundamenta-se numa entrevista realizada pela revista *Ingenium* em 2005 ao engenheiro químico e administrador da CUF-SGPS, SA, Clemente Pedro Nunes.

A indústria química em Estarreja remonta ao final dos anos 30 do século XX com a instalação de uma unidade de produção de cloro e soda da empresa SAPEC (*Société Anonyme de Produits et Engrais Chimiques du Portugal*). Porém, somente no pós-Guerra é que Estarreja se afirma como um pólo da indústria química portuguesa com a produção de amoníaco.

De facto, quando se decidiu produzir amoníaco em Portugal a fim de assegurar o adequado abastecimento de adubos nitro-amoniacaes à agricultura, estava em preparação o então designado “Plano Hidroeléctrico Nacional”. Considerou-se que a obtenção do hidrogénio a partir da electrólise da água, necessário à síntese do amoníaco, era uma das formas economicamente mais eficientes de consumir electricidade com carácter permanente. Por isso, foi decidido instalar no perímetro industrial de Estarreja, adjacente à linha ferroviária do Norte, uma unidade de electrólise de água em que o hidrogénio era transformado em amoníaco pela reacção com o azoto obtido a partir do fraccionamento do ar.

Em 1952 a Quimigal inicia a produção de sulfato de amónio e ácido sulfúrico a partir respectivamente do amoníaco, já produzido em Estarreja, e de pirites moídas enviadas do Alentejo por ferrovia. Em 1956, a Uniteca inicia a produção de cloro e sódio a partir da halite, e a partir de 1959 a produção desta unidade passa a recorrer a células electrolíticas com cátodos de mercúrio e ânodos de grafite revestidos a titânio (Figura 1.8).

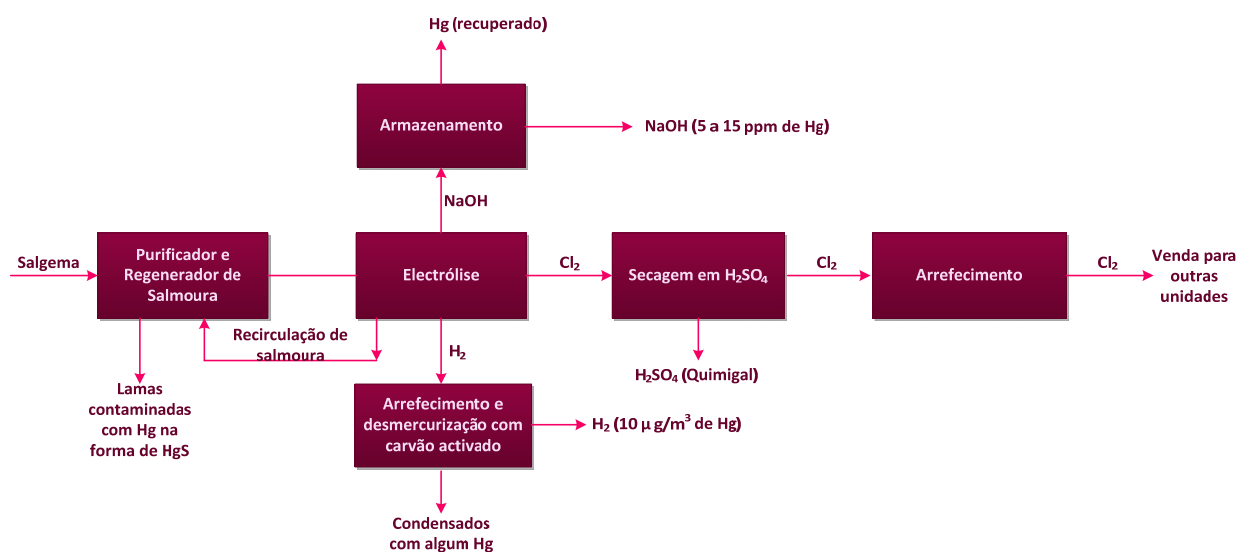


Figura 1.8- Processo de síntese de cloro e soda cáustica (hidróxido de sódio) por electrólise com células de mercúrio (fonte: Pássaro & Costa, 1995).

Em 1963 a CIRES dá início à produção de resinas sintéticas de PVC (polímero de cloreto de vinilo) e VCM (monómero de cloreto de vinilo). O VCM é produzido através da reacção do acetileno com ácido clorídrico na presença de catalisadores de mercúrio (Equação [1.1]), e o PVC é obtido por polimerização do VCM.



Estava criada a primeira fase do Complexo Químico de Estarreja, enquanto grande plataforma produtiva da indústria química ao serviço da economia de Portugal.

Com a década de 70 abre-se um novo ciclo de vida em Estarreja, cobrindo uma produção que vai dos adubos à petroquímica de aromáticos: ácido nítrico e nitrato de amónio são sintetizados pela Quimigal, e mononitrobenzeno (MNB) e anilina passam a ser sintetizados a partir do benzeno e do ácido nítrico.

A viabilização da produção de anilina leva a que, na década de 80, a Isopor Companhia Portuguesa de Isocianatos, actual DOW Portugal, instale em Estarreja uma unidade de poliuretanos dando início à síntese do seu principal componente: MDI – polímero Metil-Di-Isocianato. Na Figura 1.9 está representado o diagrama reaccional da produção de MDI em

Estarreja, destacando-se simultaneamente a relação entre empresas do CQE que participam na sua produção.

Síntese de MDI

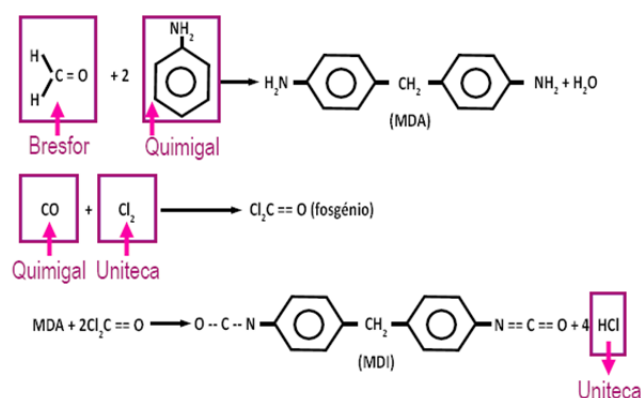


Figura 1.9- Diagrama reaccional da produção de MDI em Estarreja (fonte: Revista Ingenium, 2005)

Contudo o sulfato de amónio, derivado da produção do MNB, deixa de ter facilidade de colocação no mercado comprometendo a produção de anilina. Na mesma altura o VCM deixa de ser sintetizado no CQE, e passa a ser importado, dispondo de instalações portuárias de recepção e armazenamento no Porto Industrial de Aveiro que se encontram ligadas, desde 1993, às instalações fabris de Estarreja por *pipeline* ao longo de uma extensão de 23 km.

Para viabilizar a produção de anilina, Estarreja adopta no início dos anos 90 um novo processo de produção de MNB designado por nitração adiabática. Este novo processo requer menores consumos de ácido sulfúrico e ácido menos concentrado (Figura 1.10).

No final da década de 90 instala-se em Estarreja uma nova unidade de produção de ácido sulfanílico ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$), e já na primeira década do século XXI, dá-se início à produção de ciclohexilamina ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$) por reconversão de efluentes. A unidade de cloro-alcális (Uniteca) é totalmente reconvertida com a substituição das células de mercúrio por células de membrana, consideradas uma tecnologia limpa, e em 2005 perspectivava-se a produção de EDC⁽¹⁾/VCM para alimentar a unidade de PVC a partir de ácido clorídrico (retorno da unidade de MDI da DOW) e do etileno proveniente do complexo de olefinas de Sines. Contudo, segundo

⁽¹⁾ EDC: 1,2 – dicloroetano.

1. Introdução

informação disponível em 2013 no *site* da CIRES (<http://eng.cires.pt>), esta unidade continua a sintetizar somente PVC a partir de VCM importado.

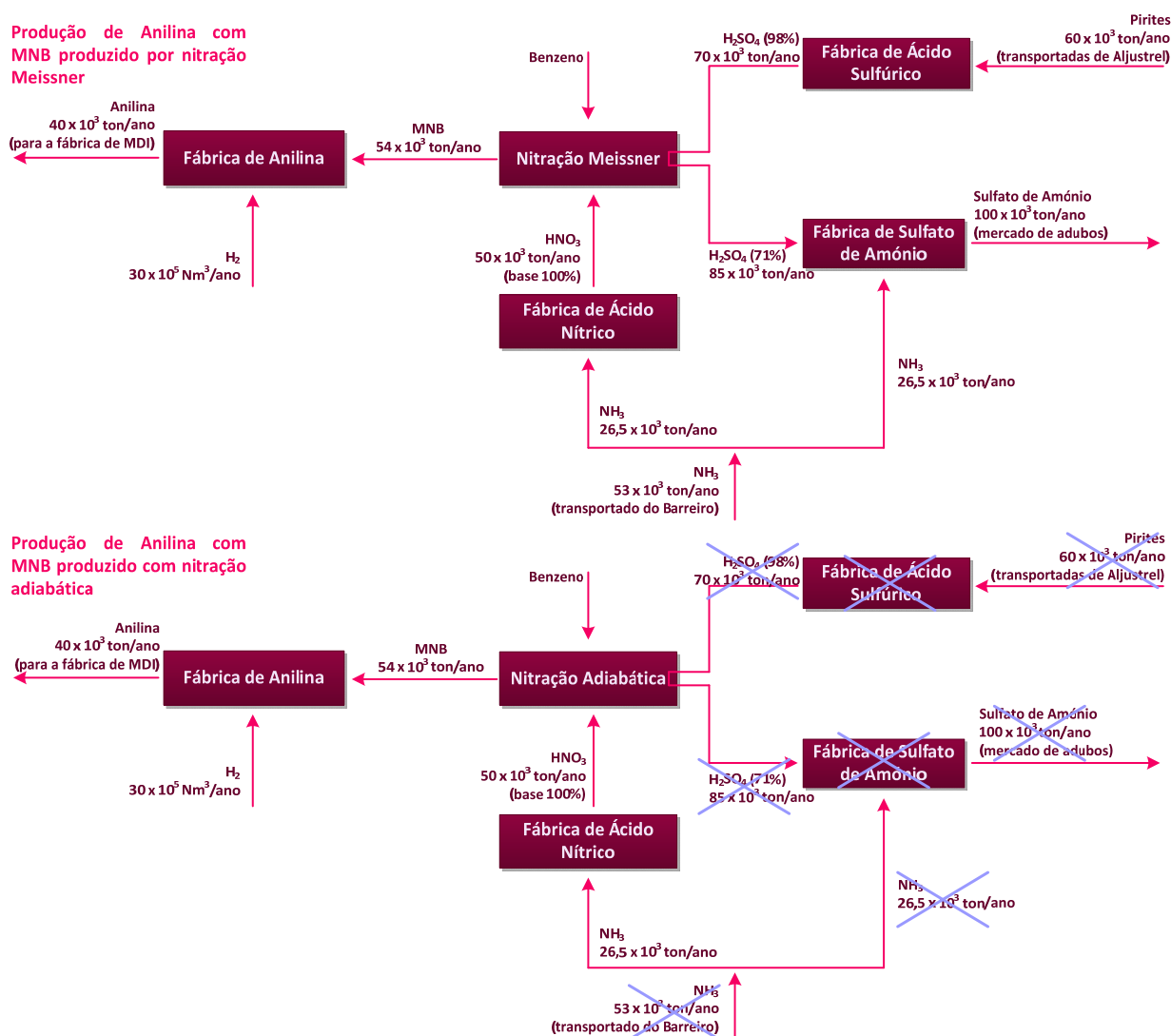


Figura 1.10- Alteração no processo de produção de anilina. Destaque para a supressão de pirites e ácido sulfúrico no processo actualmente aplicado na síntese de mononitrobenzeno, assim como para a redução da quantidade de amónia utilizada, o que presumivelmente se traduz na composição e concentração dos efluentes gerados (*adaptado da revista Ingenium, 2005*).

A Figura 1.11 ilustra a rede de interdependências que, no ano 2000, era estabelecida entre as diferentes unidades industriais que integravam o CQE, observando-se que os produtos sintetizados numa unidade industrial específica constituem frequentemente matéria-prima das outras unidades do complexo químico.

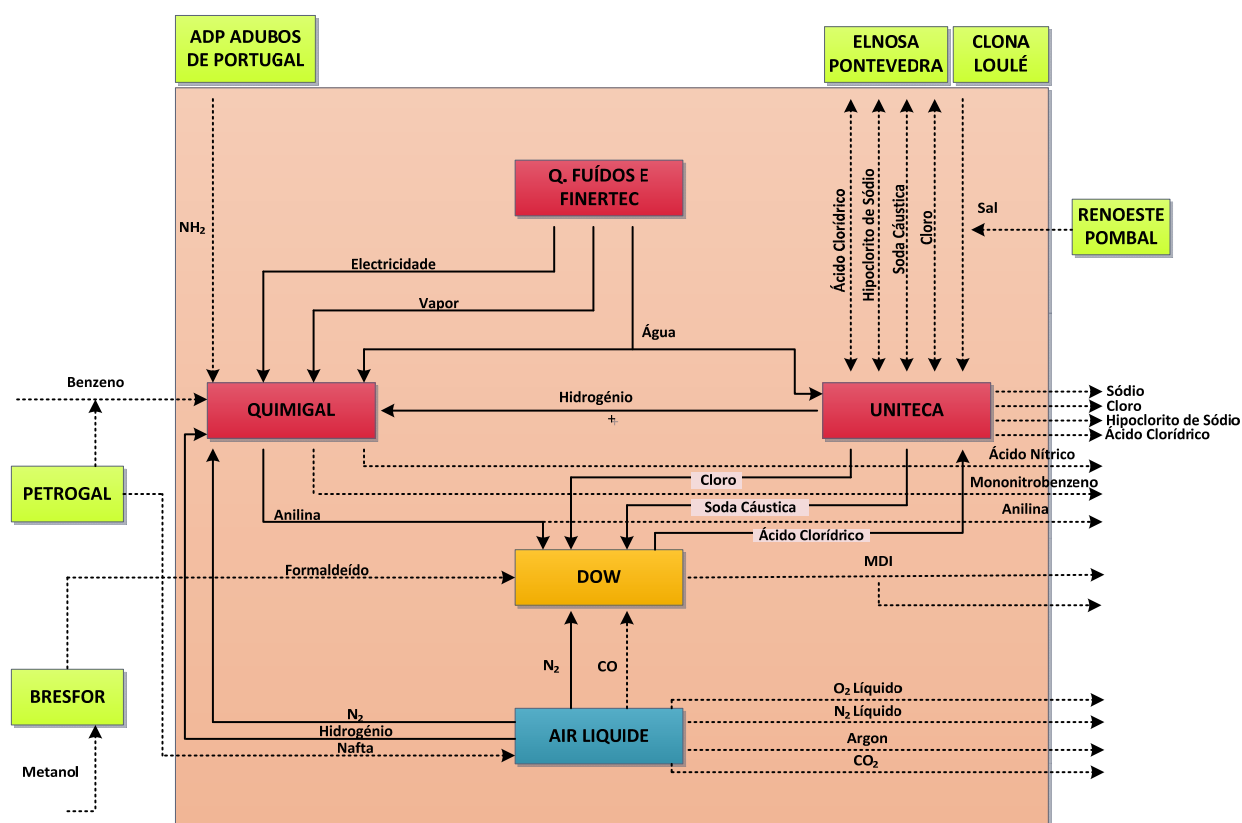


Figura 1.11- Rede de interdependências entre as diferentes unidades industriais no Complexo Químico de Estarreja no ano 2000. Muitos dos compostos sintetizados numa unidade industrial específica constituem matéria-prima de outras unidades do CQE (*adaptado de Ingenium, 2005*).

De acordo com informação disponibilizada em 2013 no *site* da CUF – Químicos Industriais (www.cuf.pt), actualmente em Estarreja as empresas deste grupo produzem:

- ácido nítrico (HNO_3) por oxidação catalítica de amónio;
- ácido sulfanílico ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$) através da reacção da anilina com o ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- anilina ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) através da hidrogenação da fase líquida do mononitrobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$);
- ciclohexanol ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$) obtido durante a hidrogenação do mononitrobenzeno em anilina por oxihidrogenação;
- ciclohexilamina ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$) por hidrogenação da anilina durante o seu processo de produção;
- mononitrobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) através da recuperação do ácido nítrico e do benzeno mediante tecnologia adiabática;

1. Introdução

- ácido clorídrico (HCl) obtido através da absorção de cloro gasoso em água desmineralizada. O gás de cloro pode ser obtido através da combustão do hidrogénio no seio do cloro gasoso;
- cloro (Cl) através da electrólise do cloreto de sódio (NaCl);
- hipoclorito de sódio (NaClO) obtido através da absorção de cloro gasoso numa solução de soda caustica;
- soda cáustica (NaOH) co-produzida na electrólise do cloreto de sódio.

A principal origem dos problemas de contaminação que atinge os solos, sedimentos, e águas superficiais e subterrâneas na zona de Estarreja encontra-se associada às actividades industriais desenvolvidas no CQE, sobretudo no passado. Com efeito, durante o longo percurso industrial deste complexo químico, tanto as tecnologias utilizadas na síntese de compostos (tecnologia das células electrolíticas de mercúrio utilizada na síntese de cloro e soda cáustica, tecnologia do acetileno na produção de VCM), como as práticas de eliminação de resíduos e efluentes então adoptadas, foram responsáveis pelos elevados índices de contaminação que ainda hoje se observam na zona.

É de salientar que durante décadas os resíduos sólidos foram depositados directamente nos solos, sem qualquer impermeabilização, ficando expostos às condições atmosféricas. Por sua vez, os efluentes líquidos foram lançados de forma incontrolada, e sem qualquer tratamento, para a rede hidrográfica local, sobretudo para a vala de S. Filipe e vala da Breja (Figura 1.12).

Actualmente apenas a CIRES mantém a deposição de resíduos sólidos a céu aberto. Com efeito, 320 000 toneladas de lamas foram depositadas num parque com cerca de 5 ha (Figura 1.12) sem qualquer tipo de impermeabilização. As lamas actualmente depositadas neste parque correspondem a lamas férricas do pré-tratamento da água utilizada por esta unidade industrial e a lamas da estação de tratamento dos efluentes líquidos ricos em cloreto de vinilo e mercúrio. Porém até 1986, data até à qual se produziu o monómero de cloreto de vinilo, foram depositadas lamas de hidróxido de cálcio que poderão conter impurezas de carboneto e acetileno. Supostamente estas lamas terão uma acção correctora sobre o pH ácido que, no passado, foi gerado pela oxidação das escombreyras de pirites e outros efluentes ácidos. O aumento do pH, por sua vez, vai promover a imobilização de metais mantendo as suas

concentrações a níveis relativamente baixos. No entanto, estas lamas apresentam outro tipo de problemas ambientais associados.

Os restantes resíduos sólidos, cerca de 300 000 m³ de resíduos de pirite, lamas oriundas da Quimigal e Uniteca, e solos contaminados, foram depositados em aterro confinado e impermeabilizado (Figura 1.12), e os resíduos sólidos da DOW Portugal são actualmente enviados para incineração no estrangeiro.

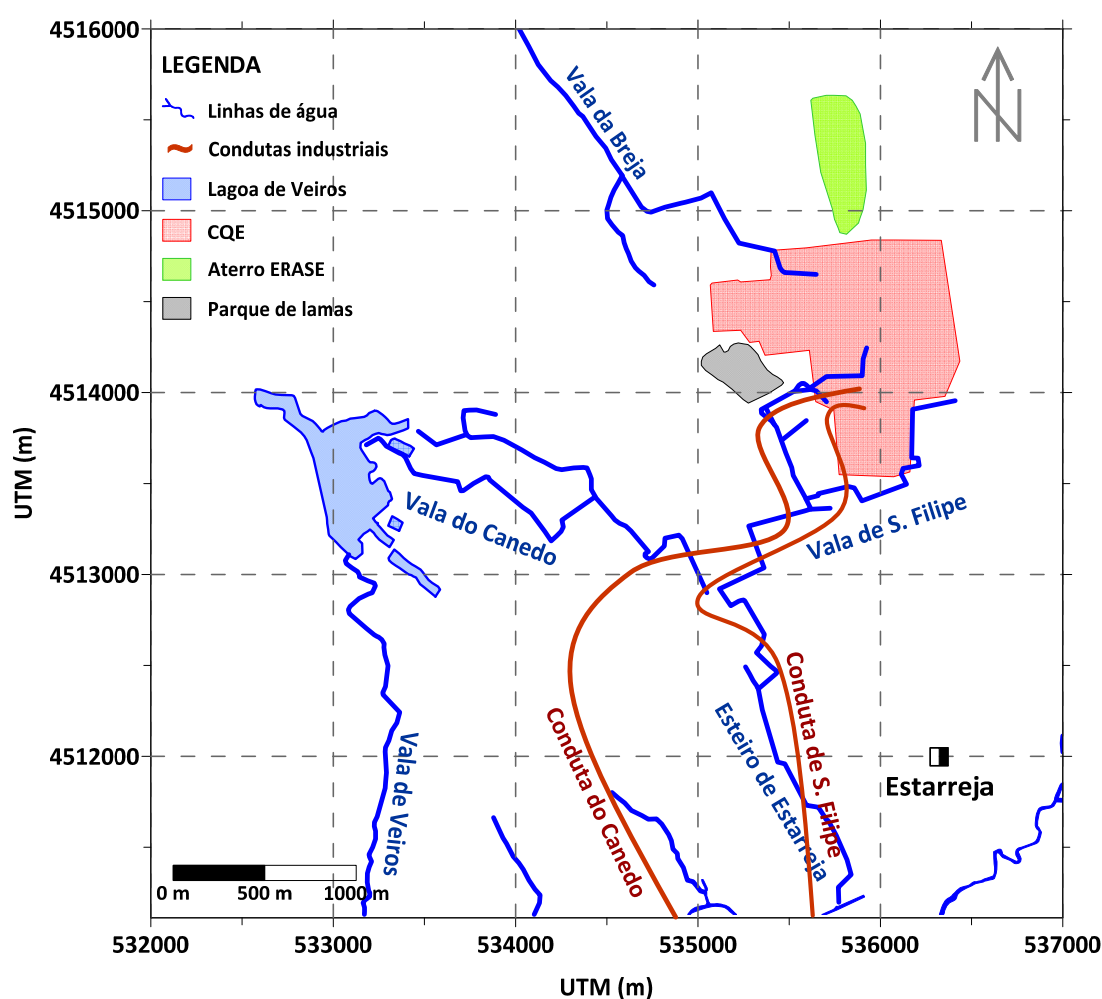


Figura 1.12- Localização do Complexo Químico de Estarreja na zona de estudo. Encontram-se ainda assinalados no mapa, o aterro ERASE, o parque de lamas da CIRES (vazadouro), a lagoa de Veiros, o esteiro de Estarreja, as valas de drenagem e a localização aproximada das condutas industriais de eliminação de efluentes.

Quanto aos efluentes líquidos, são actualmente enviados para a SIMRIA (Sistema Multimunicipal de Saneamento que recolhe, trata e rejeita efluentes domésticos e industriais) com excepção da Uniteca que, após tratamento, envia os efluentes para o Esteiro de Estarreja

através de uma conduta manilhada enterrada. De acordo com Leitão (1996), também a Quimigal no passado eliminou os seus efluentes por esta via.

Na Figura 5.12 apresenta-se a localização aproximada das condutas industriais de eliminação de efluentes com base na localização destas estruturas apresentada por Ferreira da Silva (1989).

Na Tabela 1.1 encontram-se sistematizadas as principais matérias-primas e compostos sintetizados, actualmente e no passado, pelas diferentes unidades industriais do CQE. Encontram-se ainda discriminados os resíduos sólidos e efluentes gerados e respectivo destino dado no passado e no presente. Esta síntese foi elaborada a partir dos trabalhos de Leitão (1996), que por sua vez procedeu a uma sistematização de dados recolhidos em Barrosa (1985) e Tecninvest (1987).

Apesar do aterro construído ter vindo solucionar o problema dos resíduos sólidos depositados directamente nos solos, continua por concretizar a intervenção de remediação ambiental prevista no projecto ERASE para as valas de drenagem. Estas valas, por onde durante décadas se eliminaram os efluentes líquidos, constituem actualmente potenciais focos de contaminação.

Existe ainda uma grande probabilidade das condutas subterrâneas utilizadas para eliminar efluentes líquidos se encontrarem deterioradas e constituírem focos de contaminação devido a fugas de efluentes para os solos e águas subterrâneas. Ferreira da Silva (1989) refere, por exemplo, uma ruptura de uma das condutas junto ao esteiro de Estarreja, e Barradas *et al.* (1991) referem a existência de um efluente canalizado com origem provável no CQE, e com descarga na vala do Canedo (Figura 1.12) em local não identificado.

Embora a maior parte dos problemas de contaminação existentes na zona industrial de Estarreja se encontrem associados às actividades desenvolvidas no CQE, deverão ainda ser considerados como potenciais focos de contaminação adicional as actividades agrícolas e agro-pecuárias desenvolvidas na região, e ainda as fossas sépticas muito usadas na região para armazenamento de efluentes domésticos.

Tabela 1.1 – Síntese das matérias-primas, produtos sintetizados, composição e rejeição de resíduos sólidos e efluentes das unidades industriais do CQE.

Unidade Industrial	Matérias-Primas	Produtos	Efluentes e Resíduos	Rejeição	
				Passado	Presente
UNITECA (1950)	Sal-gema	Ácido clorídrico	Líquidos	Efluentes ricos em Hg, As, metais pesados, Cl, H ₂ SO ₄ , sais dissolvidos, sólidos em suspensão.	Enviados para o esteiro de Estarreja através de conduta manilhada enterrada, após tratamento físico-químico.
		Hipoclorito de sódio Soda cáustica Cloro	Sólidos	100 000 T de lamas ricas em Hg, CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ , NaCl, CaSO ₄ , Insolúveis, H ₂ O, Ca, NaOH, Fe e Mg amalgamado com Hg, CCl ₄ . Tambores com carvão, NaOH, H ₂ O, Hg. Tambores com carvão activado com enxofre, H ₂ O, Hg.	Deposição em aterro confinado e impermeabilizado.
Quimigal (1977)	Pirites Amoníaco Calcário Cloreto de Potássio Enxôfre sólido Benzeno.	Ácido sulfúrico Sulfato de amónio Ácido nítrico Nitrato de amónio Mononitrobenzeno Anilina	Líquidos	Efluentes ácidos e concentrados em As, Cl, SO ₄ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , Nitrofenóis, Mononitrobenzeno, Anilina.	Enviados para a SIMRIA após tratamento.
			Sólidos	150 000 T de lamas ricas em As, Pb, Zn, Cu, Cd, Co, Ni, V, Fe e F.	Deposição em aterro confinado e impermeabilizado.
Cires (1960)	Ácido clorídrico Carboneto de cálcio VCM Cloreto de mercúrio	PVC	Líquidos	Efluentes com cloreto de vinilo e Hg	Enviados para a lagoa de evaporação não impermeabilizada através da vala da Breja para tratamento posterior.
			Sólidos	320 000 T de lamas ricas em Ca(OH) ₂ , e lamas férreas.	Deposição em solo não impermeabilizado do parque de Industrial, sem tratamento, e expostos às condições atmosféricas.
DOW (1978)	Formaldeído Soda caústica Anilina Cloro Gás de síntese	Isocianatos poliméricos de base aromática (difenílisocianato de metilo)	Líquidos	Monoclorobenzeno, Anilina, Metanol, Hidrocarbonetos, Gorduras, Hg, Cl, Na, NaOH	Tratamento em bacias com lamas activadas.
			Sólidos	4 000 T de lamas ricas em Hg, Cr, NaCl	Acumulação em bacias de evaporação, e deposição em tambores metálicos e plásticos.
Air Liquide (1989)	Nafta Gás natural	H ₂ , CO, O ₂ , N ₂ , Ar, CO ₂ , gás de síntese (H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄)	Líquidos	Sem informação	Sem informação
			Sólidos	Sem informação	Sem informação

1.3. Estudos e trabalhos anteriores

A zona industrial de Estarreja tem sido alvo de vários trabalhos de investigação, a maior parte dos quais, relacionados com os graves problemas de contaminação que afectam os solos, sedimentos, e águas subterrâneas e superficiais daquela área. A zona beneficia ainda do conhecimento adquirido sobre o sistema aquífero Quaternário de Aveiro decorrente de diversos estudos e trabalhos desenvolvidos a nível geológico, hidrológico e hidrogeológico, tanto em termos locais, como em termos regionais.

Relativamente à zona industrial de Estarreja foram publicados vários estudos, sobretudo relacionados com contaminação em diferentes matrizes. Os primeiros trabalhos publicados sobre contaminação associada às actividades industriais do CQE são da autoria de Hall *et al.* (1985, 1987, 1988) e centram-se na contaminação de sedimentos por mercúrio. Os graves problemas ambientais que afectam a zona motivaram investigações adicionais sobre contaminação de solos, sedimentos e águas subterrâneas por mercúrio e outros metais pesados [Fonseca *et al.* (1992), Inácio (1993), Inácio *et al.* (1998), Costa *et al.* (2001), Cascão (2007), Reis (2008), Cachada *et al.* (2008), Pereira *et al.* (2009)]. Barradas (1992) publicou um estudo de contaminação de solos, sedimentos de linhas de água e águas subterrâneas na zona envolvente do CQE, e Ferreira da Silva (1989) e Taunt (2001) publicaram estudos de contaminação das águas subterrâneas da região. Carrabau (2005) publicou uma síntese e análise integrada dos estudos efectuados sobre recursos naturais da região da Ria de Aveiro, onde aborda com especial atenção os problemas ambientais gerados pelo CQE.

A contaminação das águas subterrâneas por compostos orgânicos é abordada por Leitão (1996) e Ordens (2007). Além dos estudos de contaminação de águas subterrâneas, Leitão (1996) propôs metodologias para a reabilitação do aquífero poluído, e Ordens (2007) aplicou métodos geofísicos para delimitar uma pluma de contaminação associada ao CQE.

Em 1998 é realizado um estudo de impacto ambiental referente à remoção e armazenamento de resíduos industriais e sedimentos contaminados, que envolveu a caracterização da situação natural da zona e a caracterização do passivo ambiental devido a décadas de actividade industrial (ERASE, 2000).

Também o Instituto do Ambiente e Desenvolvimento (IDAD) realizou diversos estudos de impacto ambiental no âmbito de projectos de ampliação ou alteração das actuais unidades industriais existentes no CQE, nomeadamente da DOW Portugal (IDAD, 2007d), Air Liquide (IDAD, 2007a) e CUF (IDAD, 2007c).

Na zona industrial de Estarreja são ainda de assinalar trabalhos de outra natureza, nomeadamente os da autoria de Moitinho d'Almeida & Zbyszewski (1947, 1949), relacionados com a litostratigrafia detalhada da zona industrial de Estarreja, e os de Oliveira (2005) que publicou estudos de recarga de água subterrânea, onde a zona envolvente ao CQE se encontra incluída.

Em termos regionais, os primeiros estudos hidrogeológicos são da autoria de Peixinho de Cristo (1985) e Cunha *et al.* (1992). Ferreira (1995) publicou um estudo hidrogeológico circunscrito à parte norte do sistema aquífero. Almeida *et al.* (2002) fizeram uma síntese da informação existente sobre os sistemas aquíferos de Portugal Continental, onde se inclui o sistema aquífero Quaternário de Aveiro. Condesso de Melo *et al.* (2002) apresentaram uma descrição detalhada da composição hidroquímica do sistema aquífero Quaternário de Aveiro com identificação dos principais processos geoquímicos. Condesso de Melo & Marques da Silva (2007) publicaram o primeiro estudo definindo as concentrações naturais das águas do sistema aquífero. Ordens *et al.* (2006, 2007) publicaram o primeiro estudo de análise custo-benefício de medidas com vista à melhoria da qualidade da água subterrânea no sistema aquífero. Condesso de Melo & Ordens (2007) propuseram limiares de qualidade para a concentração de determinadas substâncias que colocam em risco o bom estado químico da água subterrânea do sistema aquífero. A maioria dos trabalhos de investigação destes autores enquadra-se no âmbito dos projectos europeus BASELINE e BRIDGE, coordenados em Portugal pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, e que permitiram um estudo mais detalhado do sistema aquífero. O projecto BASELINE teve como objectivo definir valores de *background* para a concentração de substâncias na água subterrânea, enquanto no projecto BRIDGE os objectivos passaram por estabelecer limiares de qualidade para a concentração de substâncias na água subterrânea, ao abrigo da Directiva da Água Subterrânea (2006/118/CE).

1.4. Objectivos

Os objectivos definidos para o presente trabalho de investigação procuraram, tanto quanto possível, dar resposta aos objectivos genéricos do projecto CRUDE, pelo que a investigação se centrou fundamentalmente na caracterização detalhada da contaminação actualmente existente nas águas subterrâneas e nos sedimentos da zona não saturada do sistema aquífero na zona industrial de Estarreja.

Esta tese beneficiou do facto de existir muita informação decorrente dos vários trabalhos que se têm realizado na zona de estudo, referidos na secção 1.3. Desta forma, inicialmente procurou-se sistematizar e sintetizar a informação referente à geologia, hidrogeologia, hidrogeofísica, hidrogeoquímica e à contaminação da zona de estudo.

Os objectivos foram estabelecidos em função da avaliação realizada à informação e recursos financeiros disponíveis, tendo o trabalho de investigação sido planeado e realizado para dar cumprimento aos seguintes objectivos específicos:

Caracterização das actividades contaminantes na zona de estudo:

- Obter uma reconstituição histórica das actividades industriais do CQE;
- Sintetizar a composição, origem, trajecto e destino dos resíduos e efluentes industriais;
- Sinalizar os principais contaminantes orgânicos e inorgânicos responsáveis pela alteração da qualidade das águas subterrâneas.

Caracterização hidrogeológica do aquífero profundo:

- Realizar uma campanha de piezometria desta unidade aquífera com vista à elaboração de uma superfície piezométrica, estabelecendo as principais direcções, gradientes e velocidades de fluxo subterrâneo;

Determinação da recarga subterrânea do sistema aquífero na zona de estudo aplicando diferentes metodologias.

Caracterização detalhada do quimismo e contaminação das águas subterrâneas:

- Dimensionar uma rede de amostragem adequada à caracterização do quimismo das águas subterrâneas;
- Desenvolver e aplicar uma metodologia para definir a composição natural das águas subterrâneas em aquíferos contaminados, fundamental para avaliar a dimensão da contaminação de acordo com a aplicação da Directiva das Águas Subterrâneas (DAS);
- Identificar os principais processos responsáveis pela composição natural das águas subterrâneas e pela evolução do seu quimismo;
- Avaliar as condições redox do sistema aquífero e o seu impacto nos contaminantes;
- Analisar a evolução temporal da composição das águas subterrâneas do aquífero superficial;
- Avaliar o grau e extensão da contaminação das águas subterrâneas incluindo por compostos orgânicos;
- Identificar o impacto dos contaminantes orgânicos nos potenciais receptores da contaminação;
- Avaliar a qualidade das águas subterrâneas.

Caracterização detalhada da zona não saturada do sistema aquífero:

- Seleccionar locais adequados à caracterização da contaminação na zona não saturada do sistema aquífero;
- Caracterizar os sedimentos com identificação das principais propriedades físico-químicas que favorecem ou limitam o transporte de contaminantes;
- Avaliar a capacidade de atenuação natural da zona não saturada do sistema aquífero;
- Conceber um modelo conceptual do transporte de contaminante zona de estudo.

Modelação do fluxo subterrâneo:

- Conceber um modelo conceptual da área de estudo;

- Desenvolver um modelo numérico de fluxo subterrâneo que simule as principais direcções e velocidades de fluxo;
- Simular e analisar o transporte advectivo de partículas;
- Assinalar as limitações do modelo;
- Fornecer uma ferramenta científica capaz de contribuir para a gestão e remediação desta zona contaminada.

1.5. Abordagem científica e metodologia adoptada

O trabalho de investigação apresentado adoptou uma abordagem científica multidisciplinar, que foi aplicada para caracterizar os problemas de contaminação que afectam o sistema aquífero na zona industrial de Estarreja, e desenvolver um modelo tridimensional que possa simular os padrões locais de fluxo no sistema aquífero. Esta abordagem recorre à integração e cruzamento de dados geológicos, hidrológicos, hidrogeológicos, geoquímicos e de contaminação do sistema aquífero estudado, constituindo uma abordagem muito vantajosa no conhecimento detalhado e coerente sobre as diferentes propriedades físico-químicas da zona não saturada e águas subterrâneas que condicionam o destino dos contaminantes, mas também na formulação de modelos conceptuais e nos processos de calibração do modelo de fluxo subterrâneo, etapa crucial para alcançar uma representação aceitável da situação real.

A metodologia seguida inclui várias etapas que se encontram resumidas no organigrama da Figura 1.13. O estudo teve início com a identificação dos principais objectivos da pesquisa, que se resumem:

- à caracterização detalhada da contaminação actualmente existente nas águas subterrâneas e nos sedimentos da zona não saturada do sistema aquífero na zona industrial de Estarreja, contribuindo no futuro para a selecção das estratégias de remediação mais adequadas;
- desenvolvimento de uma nova ferramenta científica que possa ser usada tanto para fins de interpretação, como para fins de simulação, previsão ou planeamento e gestão, e facultar um conhecimento mais alargado dos parâmetros condicionadores da dinâmica aquífera.

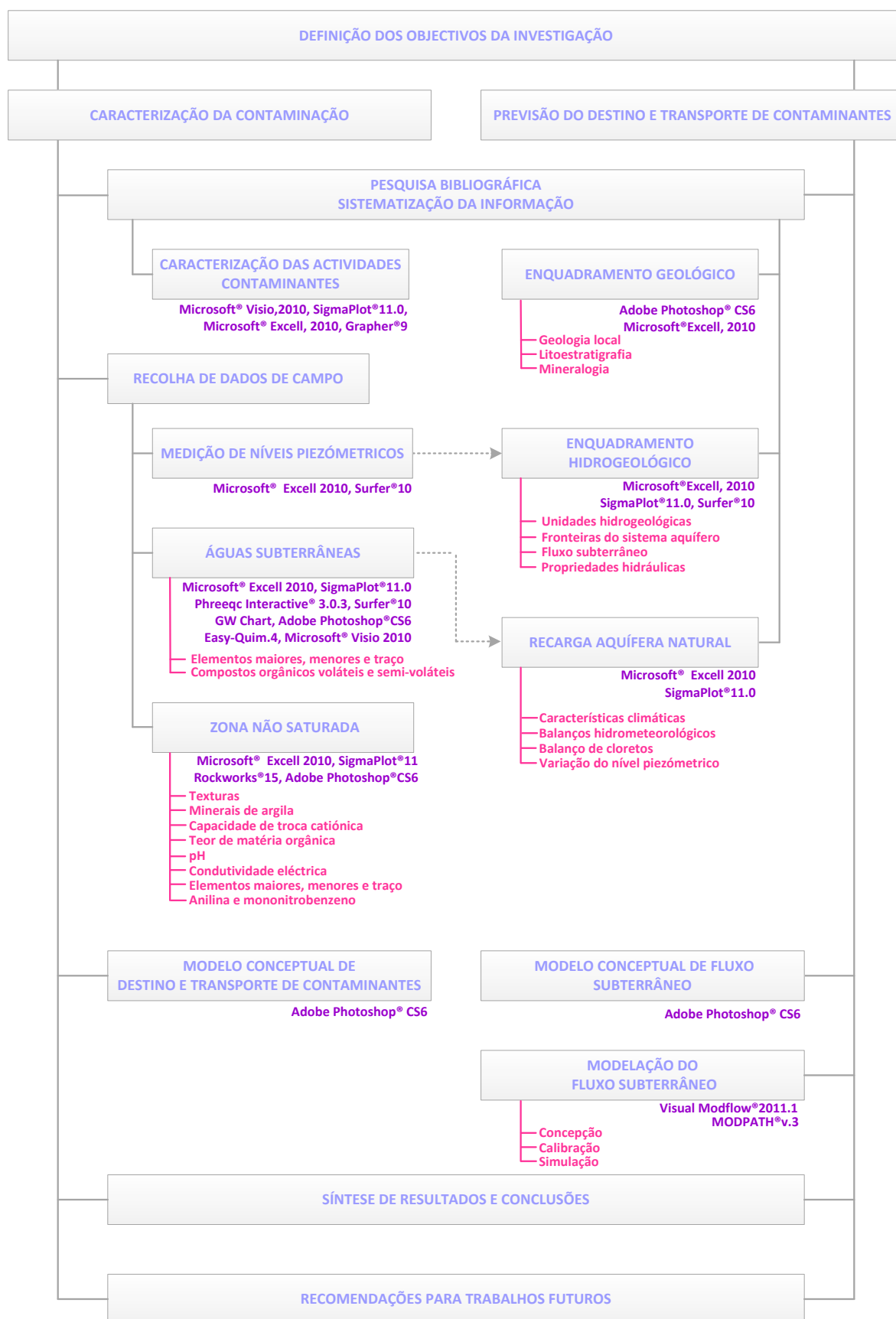


Figura 1.13- Descrição esquemática da metodologia adoptada no trabalho de investigação

A segunda etapa do estudo foi orientada para a pesquisa bibliográfica com recolha e sistematização de informação necessária aos enquadramentos geológico e hidrogeológico da zona estudo, incluindo informação previamente digitalizada e disponível em bases de dados.

Os dados climáticos, monitorizados diariamente na estação meteorológica de Aveiro, foram tratados e a base de dados actualizada para o período compreendido entre 2005 e 2011. Os dados das séries foram utilizados para caracterizar a região de Estarreja do ponto de vista climático e para calcular a taxa de recarga, mediante balanços hidrometeorológicos e balanço de cloretos. A taxa de recarga foi ainda calculada aplicando o método de flutuação do nível piezométrico a partir de uma base de dados distinta.

A terceira etapa do estudo envolveu trabalho de campo específico para a recolha de dados de piezometria, dados de qualidade das águas subterrâneas e dados para caracterização da zona não saturada do aquífero. A recolha de dados de piezometria e de qualidade das águas subterrâneas decorreu em simultâneo.

A recolha de dados de qualidade das águas subterrâneas envolveu a amostragem de 35 pontos de água para análise de elementos maiores, menores e traço, e para análises específicas de mercúrio. Em 21 dos 35 pontos de água foram ainda recolhidas amostras para análise de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, previamente seleccionados, e carbono orgânico total. Em cada ponto de amostragem determinou-se a alcalinidade total das águas, e foram monitorizados os principais parâmetros físico-químicos de qualidade, pH, Eh, condutividade eléctrica (CE), total de sólidos dissolvidos, oxigénio dissolvido e temperatura.

Os sedimentos da zona não saturada do aquífero foram amostrados em quatro pontos da zona de estudo para avaliar as características físico-químicas que podem potenciar ou limitar o transporte de contaminantes. Realizaram-se várias determinações laboratoriais para determinação de texturas, minerais de argila, capacidade de intercâmbio catiónico, teor de matéria orgânica, pH, CE, teor de cloretos, sulfatos e nitratos, análises multi-elementares e análises à anilina e mononitrobenzeno nos sedimentos.

Todos os dados recolhidos foram tratados e interpretados e, conjuntamente com a informação bibliográfica sintetizada, foram aplicados na quarta etapa da investigação, dedicada à avaliação do grau e extensão da contaminação e à modelação do fluxo subterrâneo. Esta etapa envolveu,

também ela, várias etapas das quais se destacam a formulação dos modelos conceptuais de destino e transporte de contaminantes e de fluxo subterrâneo. A modelação do fluxo subterrâneo envolveu a selecção da aplicação informática para a modelação, a construção do modelo, a sua calibração em estado estacionário, e simulação do transporte advectivo de partículas.

Na última etapa do trabalho de investigação apresenta-se uma síntese de resultados e as principais conclusões, algumas recomendações para trabalhos futuros e as referências bibliográficas consultadas.

Várias aplicações informáticas deram suporte ao trabalho de investigação, nomeadamente:

- Adobe® Photoshop® CS6 (© Adobe Systems Software Ireland Ltd.), no tratamento de imagens;
- Easy_Quim.4 (Vázquez, 1999), processador de dados em Excell que gera os ficheiros dos diagramas de Stiff;
- Excell 2010 (Microsoft® Office, 2010), na organização de dados e na elaboração de tabelas;
- Grapher® 9 (Golden Softwear Inc., 2012), na elaboração de gráficos;
- GW Chart 1.25.3.0 (USGS, 2013), nas representações dos diagramas de Piper;
- PHREEQC Interactive 3.0.3 7671 (USGS, 2013), no cálculo de erros analíticos e índices de saturação das principais fases minerais;
- Rockworks © 15 (Rockware® Inc., 2009), nas representações dos diagramas de classificação textural de sedimentos;
- SigmaPlot © 11.0 (Systat Software Inc., 2008), na elaboração de gráficos;
- Surfer® 10 (Golden Softwear Inc., 2011), na elaboração de mapas;
- Visio 2010 (Microsoft® Office, 2010), na elaboração de organigramas;
- Visual Modflow® 2011.1 (© Schlumberger Water Services, 2011), na modelação do fluxo subterrâneo.

Apesar do separador decimal utilizado na redacção de texto ser a vírgula (,) em gráficos e mapas o separador decimal surge representado pelo ponto (.).

Este trabalho não se encontra redigido ao abrigo do Acordo Ortográfico de 1990.

2. GEOLOGIA

Em estudos de contaminação de águas subterrâneas há necessidade de estudar a geologia das principais formações hidrogeológicas uma vez que a natureza e distribuição dos materiais geológicos por onde a água circula no sistema aquífero, a sua composição mineralógica e a própria estrutura geológica dos materiais têm um papel fundamental no transporte de contaminantes.

A distribuição dos materiais geológicos com propriedades diferenciadas vai condicionar o funcionamento dos sistemas aquíferos, determinando em parte as características hidráulicas do meio e do fluxo subterrâneo. A mineralogia dos materiais geológicos pode favorecer determinados processos geoquímicos como o intercâmbio catiónico, ad/absorção, precipitação e oxi-redução, alguns dos quais podem ser determinantes na atenuação dos contaminantes na natureza. A geologia estrutural vai definir a geometria do sistema aquífero delimitando as suas principais zonas de recarga e descarga, zonas de fluxo preferencial e fronteiras ao fluxo subterrâneo.

Os processos geológicos ocorridos no contexto evolutivo da Bacia Sedimentar de Aveiro durante o período Quaternário definiram a estrutura do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de Estarreja e a natureza dos materiais que o constituem.

Neste capítulo a zona de estudo é apresentada no seu contexto geológico, destacando-se os aspectos que parecem ser mais relevantes para as características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas da região, descritas respectivamente nos Capítulos 3 e 5 desta tese. Apresenta-se a litoestratigrafia e o mais recente modelo geológico e litoestratigráfico da zona

de estudo, concluindo-se com um resumo da mineralogia das formações sedimentares quaternárias, aspecto de grande importância no quimismo das águas subterrâneas.

2.1. Geologia local

As formações geológicas na zona de Estarreja correspondem a depósitos sedimentares muito recentes, de idade Plio-Pleistocénica e Holocénica, cuja génese se encontra associada aos últimos períodos interglaciares e glaciares ocorridos no Quaternário.

As oscilações do nível médio do mar ocorridas neste período motivaram uma sucessão de fases regressivas e transgressivas com implicações nos sistemas sedimentares, que se traduziram numa edificação, ao longo do litoral, de terraços marinhos correspondentes a diversos níveis de praias Plio-pleistocénicas, sucessivamente com cotas mais baixas e idades mais recentes.

Os terraços marinhos ter-se-ão depositado em marcada discordância sobre um substrato de xistos ante-Ordovicícos (Complexo Xisto Grauváquico) e de formações argilo-gresosas Cretácicas, e posteriormente terão sido parcialmente cobertos por depósitos Holocénicos (Figura 2.1).

As principais formações geológicas aflorantes na área correspondente à zona de estudo são:

- **Aluviões actuais, areias e cascalheiras de praia e areias de duna (Holocénico)**

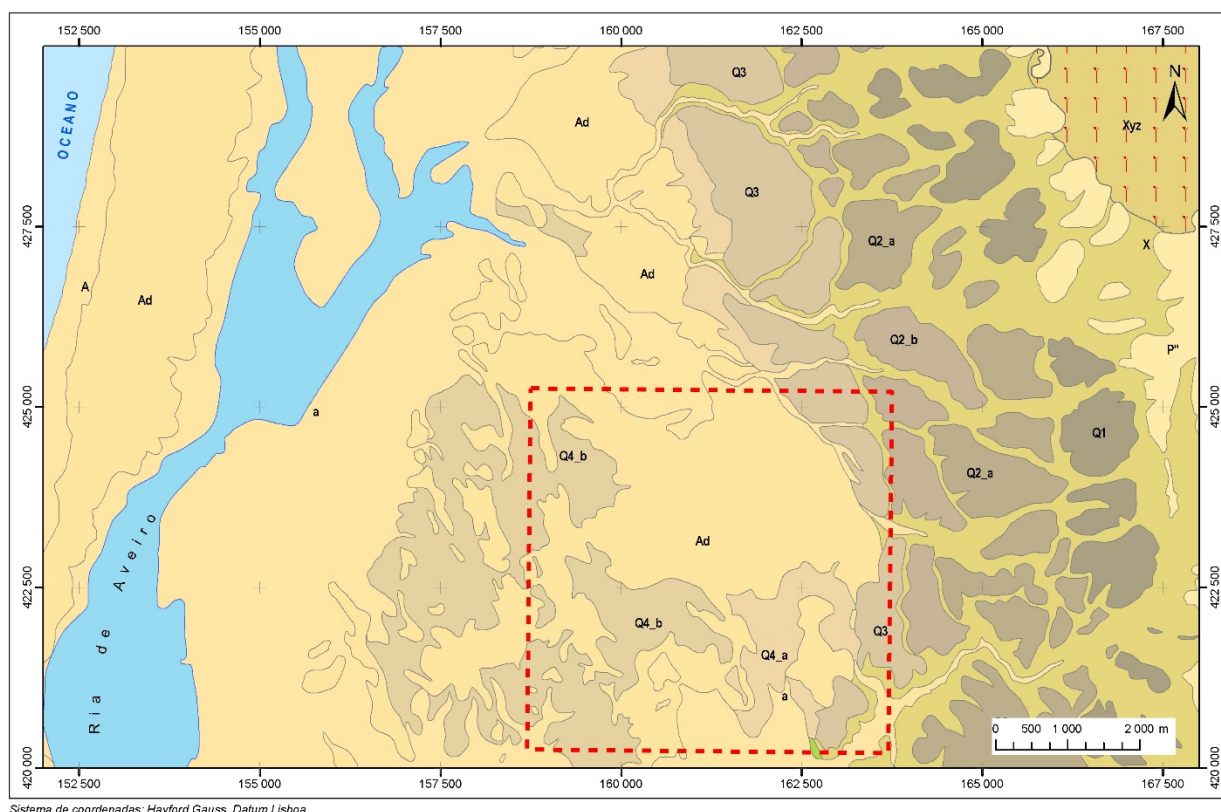
As formações holocénicas correspondem a depósitos de cobertura e são constituídas essencialmente por areias de duna e aluviões modernas. As areias de duna apresentam granulometria fina a muito fina e cobrem praticamente toda a área de estudo.

As aluviões são constituídas por lodos, siltes lodosos e areias, e estão associadas à Ria de Aveiro, ao rio Antuã e outras linhas de água de menor expressão.

- **Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (Plio-pleistocénico)**

As formações plio-pleistocénicas correspondem a antigas praias localizadas às cotas 5-8 m (Q_{4_b}) e 15-20 m (Q_{4_a}). São constituídas por leitos de areias finas a grosseiras, intercalados com lodos e areias argilosas, e apresentam uma cascalheira na base. As camadas de areias e a

cascalheira de base apresentam calhaus rolados de pequena a média dimensão, e as camadas lodosas vestígios vegetais.



Legenda

 Limite da área de trabalho

Geologia

Moderno

a - Aluviões actuais

A - Areias e cascalheiras de praia

Ad - Areias de duna

Plio-Plistocénico

Q4_b - Depósitos de praias antigas e de terracos fluviais de 5-8m

Q4_a - Depósitos de praias antigas e de terracos fluviais de 15-20 m

Q3 - Depósitos de praias antigas e de terracos fluviais de 30-40m

Q2_b - Depósitos de praias antigas e de terracos fluviais de 45-50 m

Q2_a - Depósitos de praias antigas e de terracos fluviais de 60-70m

Q1 - Depósitos de praias antigas e de terracos fluviais de 80-90 m

P'' - Depósitos de praias antigas e de terracos fluviais de 100-110m

Cretácico

C2 - Depósitos argilo-gresosos

Complexo Xisto-Grauváquico

X - Complexo xisto-grauvaquico ante-ordovícico e series metamórficas

derivadas: xistos cloríticos, sericiticos e moscovíticos: Xistos de Arada

Xyz - Complexo xisto-grauvaquico ante-Ordovícico e series metamórficas

derivadas: migmatitos, gnaisses, micaxistos, xistos luzentes

Figura 2.1- Geologia da zona envolvente ao CQE (digitalização a partir da Carta Geológica de Portugal, folha 13-C – Ovar, 1:50 000).

■ Depósitos argilo-gresosos (Cretácico)

Encontra-se representado num pequeno afloramento junto à estação de caminho-de-ferro de Estarreja, a sul da zona de estudo. Os depósitos argilo-gresosos (C²) do Cretácico inferior (Grés

de Requeixo) mergulham para ocidente e constituem parte do substrato das formações mais recentes. Correspondem a grés argilosos, conglomeráticos, com intercalações de argilas, areias e calhaus rolados (de quartzo ou quartzito), onde a fracção argilosa apresenta um predomínio da componente caulinítica.

▪ **Complexo Xisto Grauváquico Ante-Ordovício**

As formações do Complexo Xisto Grauváquico (X) afloram imediatamente a este e sudeste da área de estudo, e constituem a outra parte do substrato da série sedimentar. Na zona de Estarreja estas formações correspondem a xistos quartzo-sericíticos, quartzo-sericito-cloríticos, clorito-sericito-moscovíticos, geralmente físseis, mais ou menos ondulados, com xistosidade vertical N30°W. Os xistos apresentam frequentemente passagem a micaxistos.

2.2. Litoestratigrafia

A litoestratigrafia da zona de estudo foi estabelecida por Moitinho d'Almeida e Zbyszewsky (1947, 1949), partindo de numerosas sondagens realizadas nos anos 40 em diversos pontos da planície litoral, especialmente junto do degrau que separa a planície do maciço antigo, para pesquisa de águas subterrâneas destinadas a abastecimento urbano e industrial.

As sondagens realizadas forneceram dados muito importantes para o conhecimento geológico e hidrogeológico dos terrenos quaternários, tendo-se estabelecido diversos perfis geológicos detalhados (Anexo A).

As sondagens puseram em evidência uma sequência sedimentar com grande heterogeneidade vertical e lateral, onde se individualizou uma alternância de nove camadas de areias e lodos mais ou menos arenosos, que assentam de maneira discordante sobre um substrato profundamente alterado de xistos e grés argiloso.

Em 2007, Ordens propôs um novo modelo geológico e litoestratigráfico tridimensional (Figura 2.2) para a zona de estudo, recorrendo a 56 sondagens aí realizadas, na sua maioria destinadas à instalação de furos de captação, cobrindo uma área maior relativamente à área coberta por Moitinho d'Almeida e Zbyszewsky. A interpretação das sondagens foi feita com base na litoestratigrafia proposta por Moitinho d'Almeida e Zbyszewsky (1947, 1949), tendo Ordens

(2007) estabelecido a correspondência com as unidades propostas por aqueles autores. De acordo com este novo modelo, os sedimentos formam no seu conjunto distintos depósitos que definem sete camadas litoestratigráficas:

- **Areias superficiais** (camada 9): unidade constituída por areias de duna que cobrem a maior parte da zona de estudo. Incluem-se nesta unidade alguns níveis de surraipa e terra vegetal;
- **Lodos com restos vegetais** (camada 7b): unidade constituída por lodos cinzentos-escuros com restos vegetais. Para Este esta unidade apresenta variação lateral para argilas arenosas cinzentas com restos vegetais;
- **Areias finas** (camada 7 e 7a): unidade constituída na base por areias finas (camada 7), que por vezes apresenta pequenos calhaus rolados no topo (camada 7a). Nem sempre é possível distinguir esta unidade da camada 9, especialmente quando não estão presentes calhaus rolados e a camada 7b não está representada;
- **Lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios** (complexo 6): unidade constituída por lodos, lodos arenosos e areias lodosas finas, sempre de cor cinzenta escura, com restos de vegetais e lamelibrânquios. Para Este esta unidade apresenta variação lateral para argilas arenosas cinzentas com restos vegetais;
- **Areias finas a grosseiras com calhaus rolados** (camada 5): unidade constituída por areias finas a grosseiras com calhaus rolados. De Este para Oeste verifica-se um aumento na dimensão dos calhaus e na espessura da camada;
- **Lodos com restos vegetais** (camadas 3 e 4): unidade constituída por lodos, lodos arenosos e areias finas muito lodosas, sempre de cor cinzenta escura, com restos de vegetais. Para Este esta unidade apresenta variação lateral para argilas, por vezes arenosas, cinzentas escuras, com restos vegetais;
- **Areias médias a grosseiras com calhaus rolados** (camada 2): unidade constituída por areias médias a grosseiras com calhaus rolados de pequena e grande dimensão. Por vezes, quando não estão presentes os lodos das camadas 3 e 4, pode ser difícil distinguir a camada 5 desta camada.

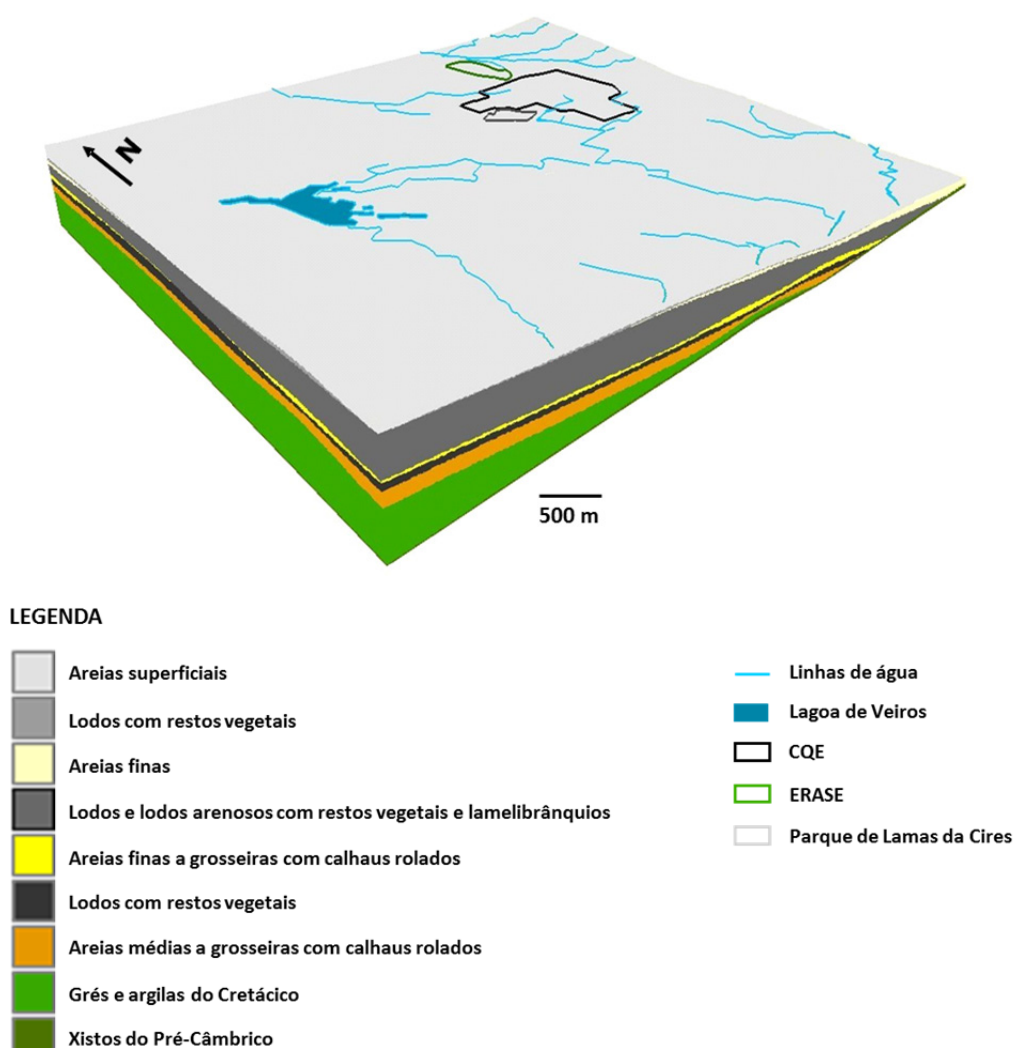


Figura 2.2- Modelo geológico e litoestratigráfico da zona de estudo (escala vertical exagerada 10 vezes) (Ordens, 2007)

Na Figura 2.3 apresentam-se dois dos sete perfis lito-estratigráficos traçados por Ordens (2007) a partir do modelo tridimensional proposto. Os perfis apresentam orientações E-W e N-S, localizam-se sensivelmente a meio da zona de estudo e permitem ter uma ideia aproximada do desenvolvimento espacial de cada camada litoestratigráfica.

Da análise dos perfis destaca-se:

- a distribuição descontínua e as espessuras, regra geral, pouco significativas da camada 7b (lodos com restos vegetais) em toda a área de estudo;
- a ausência das camadas 2, 3 e 4, 5 e 6 nas zonas mais a este e a norte da área de estudo;

- o aumento progressivo da espessura das camadas de Este para Oeste, e de Norte para Sul.

A estrutura geológica evidenciada pela interpretação das sondagens reflecte os processos geológicos ocorridos na região.

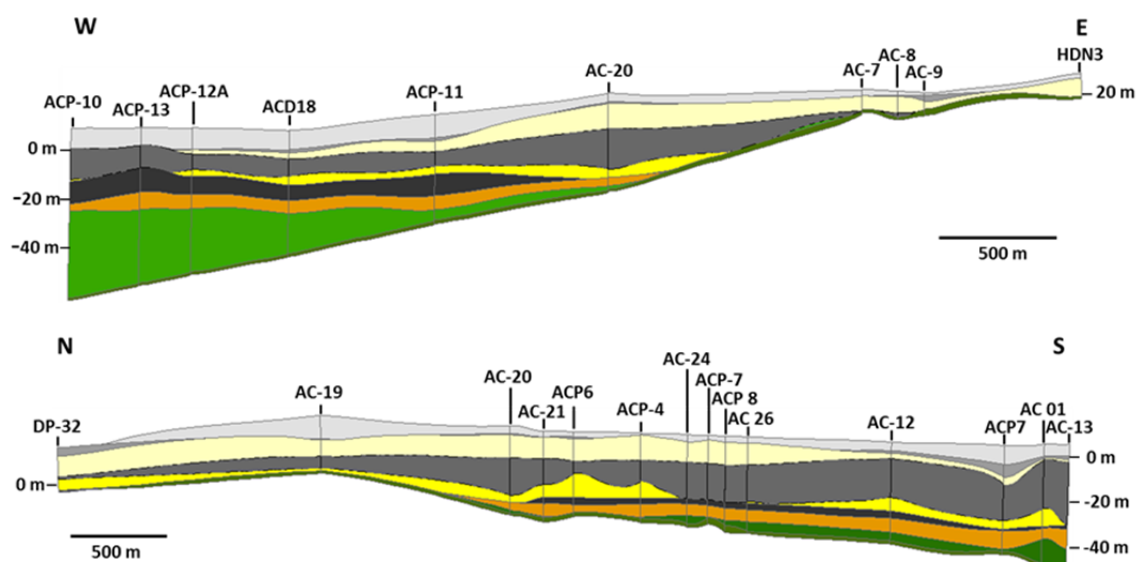


Figura 2.3- Perfis litoestratigráficos da zona intermédia da área de estudo segundo as direcções E-W e N-S, respectivamente (escala vertical exagerada 10 vezes) (Ordens, 2007).

2.3. Mineralogia

As formações quaternárias da zona de estudo são predominantemente arenosas, e apresentam uma forte componente siliciosa. Os dados mais detalhados existentes da mineralogia dos sedimentos quaternários, reportam a estudos desenvolvidos por Rocha (1993) na Bacia Sedimentar de Aveiro, onde se inclui a zona de estudo.

Estes estudos recorreram a técnicas de difracção de raios-X e de microscopia electrónica de transmissão para a identificação dos minerais, incidiram sobre as fracções fina ($< 38 \mu\text{m}$) e argilosa ($< 2 \mu\text{m}$), e revelaram que as principais associações mineralógicas dos distintos sedimentos que constituem as formações holocénicas e plio-pleistocénicas na Bacia Sedimentar de Aveiro são semelhantes, embora com abundâncias relativas variáveis.

Os sedimentos quaternários são compostos essencialmente por quartzo, plagioclase, feldspato potássico, calcite e dolomite. Gesso, anidrite e outros sulfatos (frequentemente, jarosite),

2. Geologia

opala, pirite e zeólitos, podem ocorrer enquanto minerais acessórios. Ilite, caulinite e esmectite encontram-se entre os minerais argilosos mais abundantes.

Esta composição mineralógica é semelhante à determinada por Rogado (2002) num perfil de solo/sedimentos com dois metros de profundidade, localizado a sul da antiga estação de tratamento de água de Estarreja, entre o rio Antuã e o Esteiro de Estarreja, assim como às composições mineralógicas dos solos superficiais da zona de estudo determinadas por Barradas (1992).

No âmbito do presente estudo de investigação foram desenvolvidos estudos detalhados da zona não saturada do aquífero que serão abordados no Capítulo 6 desta tese. Estes estudos incluíram a identificação dos principais minerais de argila em quatro perfis com dois metros de profundidade aproximadamente. As análises efectuadas por difracção de raios-X à fracção argilosa dos sedimentos revelaram que a ilite e caulinite se encontram entre os principais minerais de argila, sendo frequente a presença de interestratificados.

Na Tabela 2.1 apresenta-se uma síntese das composições mineralógicas disponíveis para as diferentes fracções granulométricas dos sedimentos e solos, obtidas nos estudos mencionados.

Tabela 2.1- Composições mineralógicas de solos e sedimentos da Bacia Sedimentar de Aveiro e da zona de Estarreja

	Minerais principais ($< 38\mu\text{m}$)	Minerais acessórios ($< 38\mu\text{m}$)	Minerais de argila ($< 2\mu\text{m}$)
Rocha (1993)	Bacia Sedimentar de Aveiro		
Sedimentos	Quartzo, plagioclase, feldspato potássico, calcite e dolomite	Gesso, anidrite e outros sulfatos (frequentemente, jarosite), opala, pirite e zeólitos	Ilite, caulinite e esmectite
Barradas (1992)	Estarreja		
Solos	Quartzo, micas (biotite-moscovite), clorite, feldspato potássico, plagioclase	Sem informação	Caulinite, Ilite e interestratificados
Rogado (2002)	Estarreja		
Perfil solo e sedimentos [†]	Quartzo, feldspato potássico, biotite e moscovite	Sem informação	Ilite tri-octaédrica, clorite e caulinite; interestratificados frequentes
Neves (2013)	Estarreja		
Perfis de sedimentos [†]	Não determinado	Não determinado	Ilite e caulinite
[†] Perfis com 2 m de profundidade			

3. HIDROGEOLOGIA

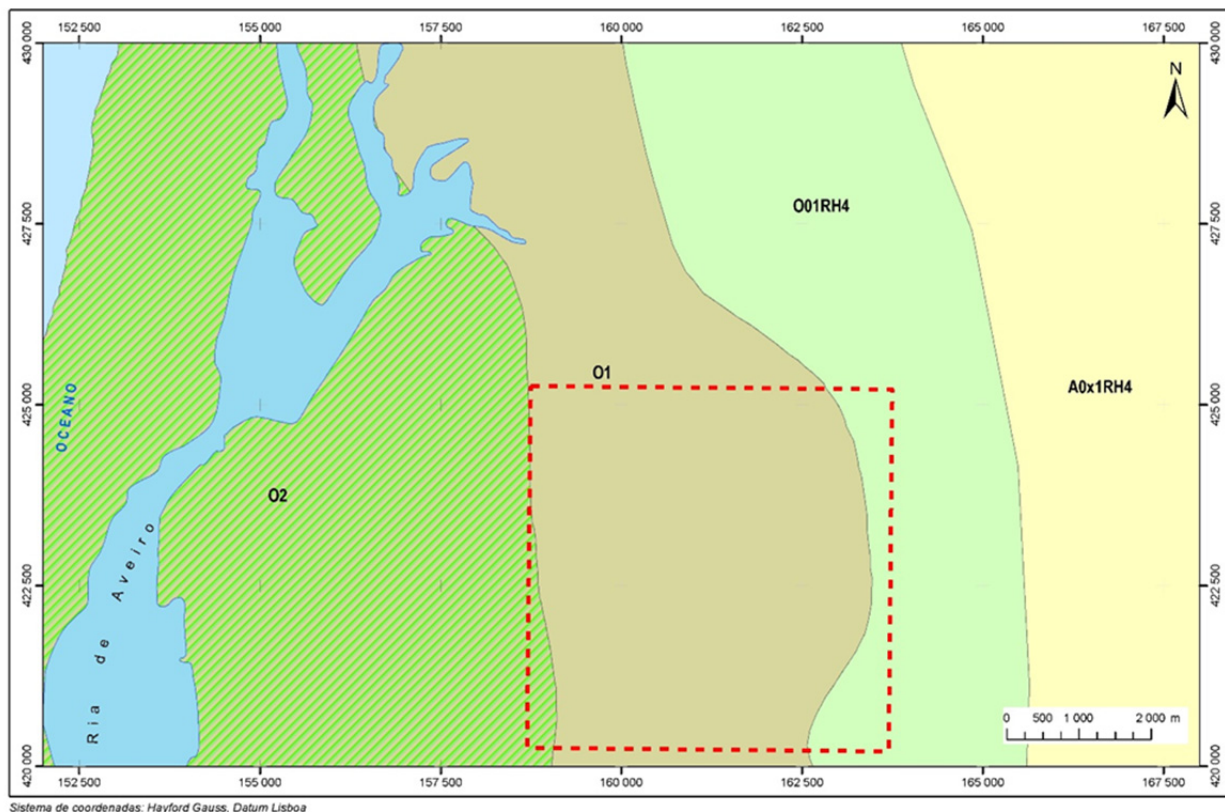
Localizado na faixa litoral do Noroeste de Portugal, o sistema aquífero Quaternário de Aveiro apresenta, em planta, uma forma muito irregular com 931 km² de área e espessuras variáveis que aumentam de Este para Oeste e de Norte para Sul. Os limites do sistema aquífero são marcados a Norte, Sul e Este por discordâncias entre a sequência sedimentar Plio-pleistocénica e Holocénica e os substratos rochosos ante-Ordovícico e Cretácico, enquanto a Oeste o sistema aquífero se encontra delimitado pela linha de costa (Figura 3.1).

Os sedimentos que constituem este sistema aquífero são na sua maioria de natureza siliciosa, e definem uma sequência sedimentar constituída essencialmente por areias de granulometria variável intercaladas com lodos orgânicos de origem marinha e continental, mais ou menos arenosos, conferindo a este sistema aquífero uma tipologia multicamada. As elevadas permeabilidades das areias conferem-lhes características aquíferas com produtividades variáveis, enquanto as baixas permeabilidades dos lodos, dependendo da sua extensão, espessura, natureza mais ou menos argilosa ou grau de compactação, conferem-lhes características semi-confinantes a confinantes.

No sistema aquífero Quaternário de Aveiro individualizam-se três unidades aquíferas principais com características hidrogeológicas bem marcadas. Uma unidade aquífera, constituída por depósitos bastante heterogéneos de praias antigas e terraços fluviais, ocorre na zona mais oriental do sistema aquífero e que não se encontra representada na zona de estudo mas apenas na sua envolvente. Na zona mais litoral individualizam-se duas unidades aquíferas com grande produtividade, separadas por uma camada de lodos com comportamento aquitardo e

3. Hidrogeologia

que constituem o aquífero superficial freático e o aquífero profundo⁽²⁾ semi-confinado a confinado.



Legenda:

 Limite da área de trabalho

Massas de águas subterrâneas

-  O1 - Quaternário de Aveiro
-  O2 - Cretácico de Aveiro
-  A0x1RH4 - Maciço Antigo Indiferenciado da Bacia do Vouga
-  O01RH4 - Orla Ocidental Indiferenciado da Bacia do Vouga

Figura 3.1- Principais sistemas aquíferos da zona de estudo, destacando-se na parte ocidental a sobreposição do sistema aquífero Quaternário de Aveiro (O1) ao sistema aquífero Cretácico de Aveiro (O2).

Na zona de Estarreja, o sistema aquífero Quaternário de Aveiro encontra-se representado apenas por estas duas unidades aquíferas sobrepostas. A elevada produtividade das formações aquíferas na zona de estudo e a facilidade de acesso à água subterrânea têm permitido a sua

⁽²⁾ Este aquífero é normalmente designado na literatura por *aquífero da base do Quaternário*. Porém neste trabalho será designado por aquífero profundo, em contraponto ao aquífero superficial.

intensa exploração. Por outro lado, a reduzida espessura da zona não saturada, a elevada permeabilidade das formações e as elevadas taxas de recarga aquífera constituem factores determinantes na extrema vulnerabilidade que estes aquíferos apresentam a problemas de contaminação e que afectam em particular o aquífero superficial.

Neste capítulo são apresentadas as principais características geométricas do sistema aquífero na zona de Estarreja e descreve-se o seu funcionamento hidrodinâmico com identificação dos principais mecanismos de recarga e descarga, cálculo de gradientes e velocidades reais de fluxo subterrâneo e síntese das propriedades hidráulicas do meio, enquanto elementos essenciais ao desenvolvimento do modelo conceptual do sistema aquífero na zona de estudo e implicitamente à modelação do fluxo subterrâneo.

3.1. Principais unidades hidrológicas

Na zona de Estarreja a sequência sedimentar evidencia grande heterogeneidade vertical e lateral, sendo constituída por uma alternância de níveis arenosos e níveis lodosos com espessuras e distribuições espaciais variáveis. Estes níveis arenosos e lodosos correspondem às várias unidades litoestratigráficas descritas no Capítulo 2 (Geologia), que do ponto de vista hidrogeológico definem duas unidades aquíferas arenosas separadas por uma camada de lodos que se comportam como nível aquitardo a aquicludo (Figura 3.2). Na zona de estudo especificamente, a delimitação aquífera ocorre somente a Este e na base de toda a sequência sedimentar, não existindo qualquer delimitação natural a Norte, Sul e Oeste da área de trabalho. Diversas sondagens realizadas na zona revelam que a Este o substrato rochoso de base do sistema aquífero é constituído por xistos ante-Ordovícicos, e a Oeste por grés argilosos Cretácicos.

A unidade aquífera superficial é constituída pelas camadas de areias superficiais (camada 9), de lodos com restos vegetais (camada 7b) e de areias finas (camada 7 e 7a). Este conjunto de sedimentos define um aquífero freático normalmente designado por *aquífero superficial* (Tabela 3.1). Os dados de sondagens realizadas na zona de estudo revelam que o aquífero apresenta espessuras crescentes de Este para Oeste e de Norte para Sul, com uma espessura média de aproximadamente 9 m, estimando-se que 80-90% da sua espessura total corresponda à espessura saturada.

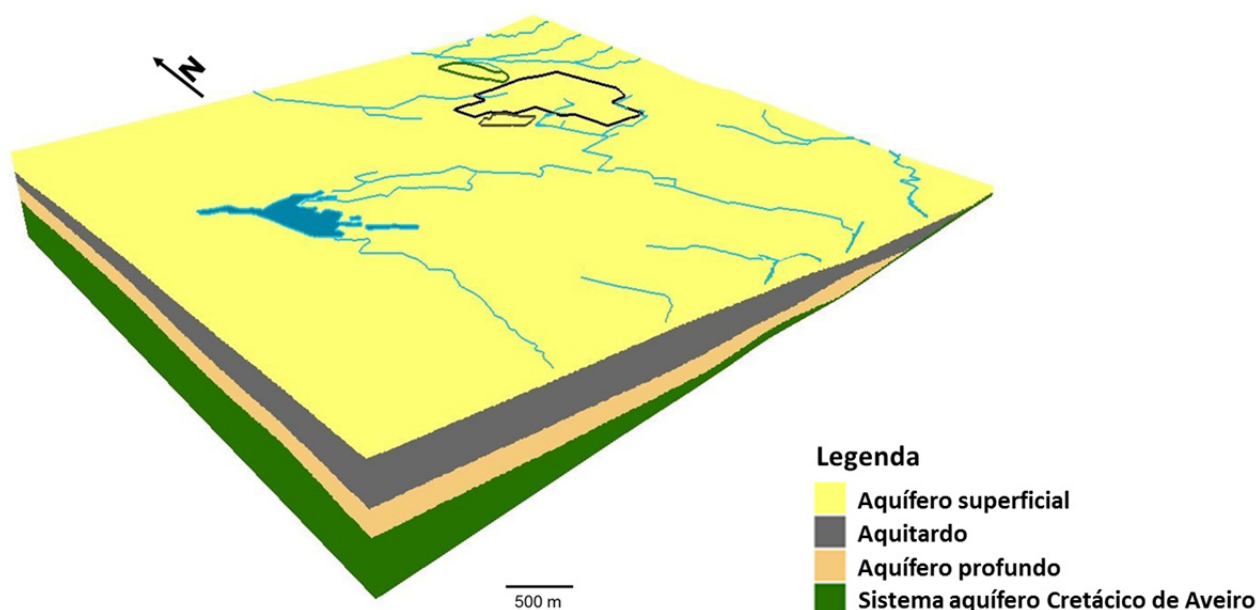


Figura 3.2- Bloco diagrama do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo (escala vertical exagerada 10 vezes) (Ordens, 2007)

A unidade aquífera inferior é constituída por camadas de areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5), de lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4) e de areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2). Este segundo conjunto de sedimentos define um aquífero semi-confinado, ou localmente confinado, neste trabalho designado por *aquífero profundo* (Tabela 3.1). À semelhança do que ocorre com a unidade aquífera superficial, as sondagens revelam que o aquífero profundo apresenta espessuras crescentes de Este para Oeste e de Norte para Sul, com uma espessura média na zona de estudo de 12 m.

As duas unidades aquíferas encontram-se separadas por uma camada de lodos orgânicos (complexo 6), normalmente bastante salobros, com comportamento aquífero (Tabela 3.1) e uma espessura média estimada em 13 m. A espessura, a natureza mais ou menos argilosa e o grau de compactação desta camada vão determinar o carácter semi-confinado ou confinado do aquífero profundo.

À semelhança do que se verifica com as duas unidades aquíferas, também a camada de lodos apresenta espessuras crescentes de Este para Oeste e de Norte para Sul. Contudo, existem dúvidas sobre a continuidade espacial desta camada, uma vez que as sondagens revelam

ausência de lodos na zona mais a norte e a este da zona de estudo, onde as duas unidades aquíferas se encontram indiferenciadas e constituem um só nível aquífero.

A relação entre as camadas litoestratigráficas e as unidades hidrogeológicas por elas definidas, encontra-se resumida na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Relação entre as camadas litoestratigráficas e as unidades hidrogeológicas do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo.

Camadas Litoestratigráficas	Litologias	Tipo Aquífero	Unidade Aquífera
Camada 9	areias de duna, surraipa e terra vegetal	Aquífero livre	Aquífero Superficial
Camada 7b	lodos com variação lateral para Este para argilas arenosas		
Camadas 7 e 7a	areias finas, por vezes com pequenos calhaus rolados no topo		
Complexo 6	lodos, lodos arenosos e areias finas lodosas com variação lateral para argilas arenosas	Aquitardo	—
Camada 5	areias finas a grosseiras com calhaus rolados cuja dimensão aumenta para Oeste	Aquífero semi-confinado a confinado	Aquífero Profundo
Camadas 3 e 4	lodos, lodos arenosos e areias finas muito lodosas com variação lateral para Este para argilas por vezes arenosas		
Camada 2	areias finas a grosseiras com calhaus rolados de pequena e grande dimensão		

3.2. Hidrodinâmica do sistema aquífero

O funcionamento do sistema aquífero Quaternário de Aveiro é regulado pela recarga e descarga, e depende naturalmente das características hidráulicas do meio. O comportamento hidráulico diferenciado das duas unidades aquíferas Quaternárias induz, em cada uma delas, características hidrodinâmicas distintas.

3.2.1. Aquífero superficial

A unidade aquífera superficial é freática e recebe recarga por infiltração directa da precipitação em toda a sua extensão. Sendo muito explorada pelos agricultores locais, esta unidade recebe também a contribuição do retorno da rega, especialmente nos meses mais secos quando os

níveis freáticos se encontram a maior profundidade. A quantificação da recarga subterrânea desta unidade aquífera será abordada detalhadamente no Capítulo 4.

Para definir a superfície piezométrica do aquífero superficial, realizou-se uma campanha de medição de níveis piezométricos em poços de grande diâmetro, piezómetros e pontas filtrantes. A campanha decorreu em Julho de 2010, em simultâneo com a campanha de hidroquímica realizada no âmbito da presente investigação, numa zona alargada à zona de estudo de modo a se poderem inferir as principais direcções do fluxo subterrâneo local e as correspondentes velocidades reais. A superfície piezométrica foi gerada pela aplicação informática Surfer® aplicando aos níveis medidos métodos de interpolação por *krigagem* linear.

A superfície piezométrica do aquífero superficial referente a Julho de 2010 (Figura 3.3) confirma as direcções e gradientes do fluxo subterrâneo obtidos em estudos anteriores (Ferreira da Silva, 1989; Barradas, 1992; Leitão, 1996; Ordens, 2007), revelando um fluxo subterrâneo muito condicionado pela topografia e pela rede hidrográfica da região.

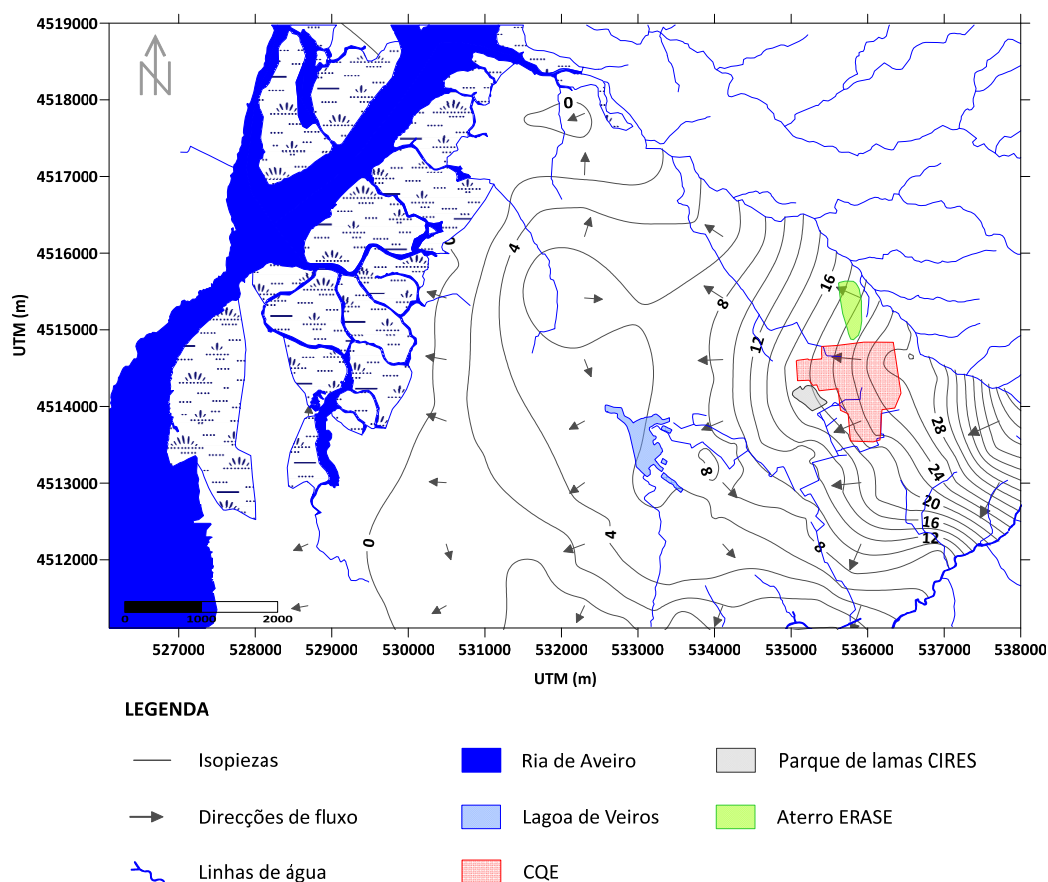


Figura 3.3- Superfície piezométrica do aquífero superficial na zona de estudo em Julho de 2010.

Os níveis de água medidos esboçam uma superfície piezométrica radial divergente a partir do CQE, evidenciando um fluxo que se desenvolve predominantemente de Este para Oeste, seguindo a topografia da zona, mas registando divergências no escoamento subterrâneo em direcção ao esteiro de Estarreja e às principais linhas de água da região – rio Fontela a NW e rio Antuã a SW – cuja localização se encontra fora da zona de estudo.

Analizando a Figura 3.4, onde se representa a piezometria do aquífero superficial circunscrita à zona de estudo, é possível individualizar duas zonas onde as linhas isopiezas apresentam um traçado diferenciado.

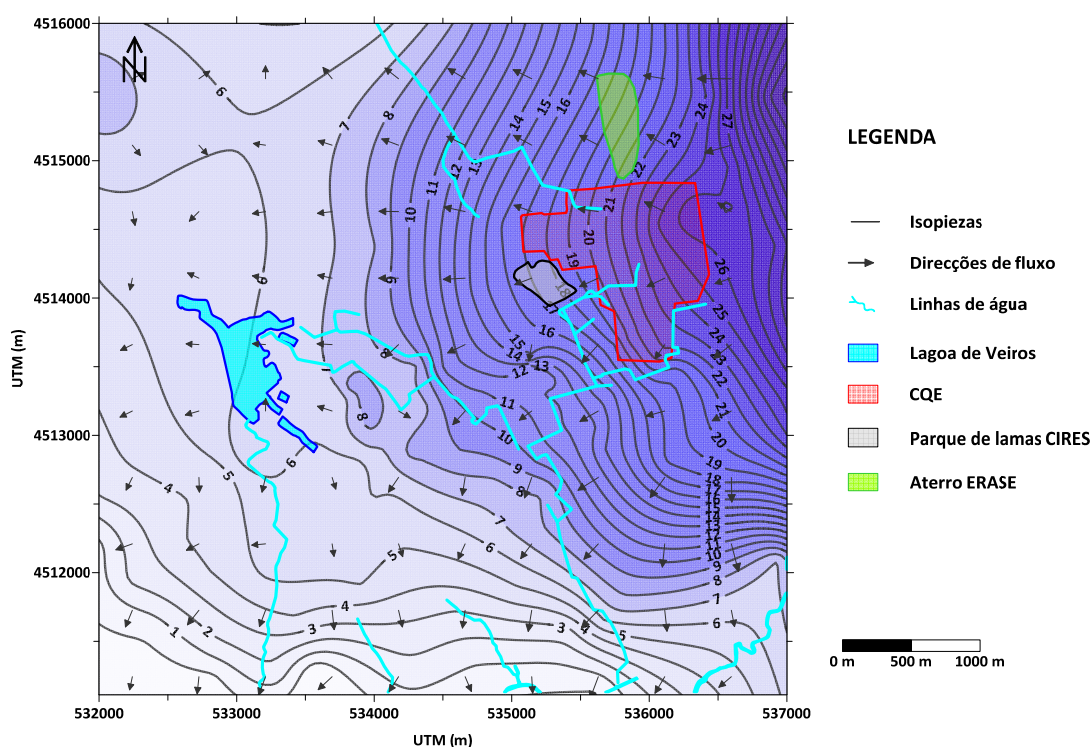


Figura 3.4- Superfície piezométrica do aquífero superficial na zona de estudo. Destacam-se duas zonas onde as isopiezas apresentam traçados muito distintos.

Destaca-se uma zona concêntrica com o CQE, onde as equipotenciais apresentam um espaçamento relativamente constante, definindo um fluxo subterrâneo radial divergente a partir do complexo químico. Presumivelmente, o traçado das equipotenciais reflecte a topografia mais elevada desta zona, o aumento gradual da espessura do sistema aquífero, condutividades hidráulicas relativamente uniformes e menor influência das extracções de água subterrânea.

Sucedem-se uma zona onde se registam alterações significativas no traçado das equipotenciais. Nesta zona as isopiezas apresentam grande espaçamento entre si, em particular na zona onde se localiza a lagoa de Veiros, reflectindo supostamente a topografia extremamente aplanada da zona, mas também a maior espessura do sistema aquífero e a maior heterogeneidade na distribuição da condutividade hidráulica dos materiais aquíferos. Nesta zona mais aplanada, as linhas isopiezas registam ainda um traçado muito irregular que poderá estar associado à influência das extracções de água subterrânea, uma vez que a maior parte das zonas agrícolas se encontram aqui localizadas.

De uma maneira geral, o traçado das isopiezas na zona de estudo (Figura 3.4) deixa antever um fluxo subterrâneo que se processa a velocidades variáveis em função da distribuição espacial do gradiente hidráulico, permeabilidade e espessura das formações, podendo ainda existir a influência local da exploração de água subterrânea.

Na zona envolvente e mais próxima do CQE, os gradientes hidráulicos variam pouco (0,007 – 0,008) e são superiores aos observados na zona mais aplanada (0,001 – 0,003). Considerando os gradientes hidráulicos calculados, uma porosidade eficaz de 20% (Barradas, 1992), único valor deste parâmetro disponível para a zona de estudo, e uma condutividade hidráulica média de 50 m/d (Ordens, 2007), estima-se ⁽³⁾ que nas imediações do CQE o fluxo subterrâneo atinja velocidades reais da ordem dos 2 m/dia (≈ 700 m/ano), enquanto na zona mais aplanada o fluxo subterrâneo apresenta velocidades muito mais baixas, compreendidas entre 0,25 e 0,75 m/dia ($\approx 90 - 275$ m/ano).

O valor médio de condutividade hidráulica considerado no cálculo da velocidade real de fluxo resulta de um conjunto de valores deste parâmetro obtidos por Ordens (2007) na interpretação de ensaios de bombagem em furos cuja localização se circunscreve às imediações do CQE. Por este motivo, os valores das velocidades reais de fluxo calculados na zona mais aplanada e afastada do CQE poderão estar afectados de erro.

Em termos regionais, as descargas naturais do aquífero superficial processam-se para o mar, ria de Aveiro, rede hidrográfica e para a unidade aquífera subjacente (Figura 3.3). Porém na zona

⁽³⁾ De acordo com a equação $v = \frac{K}{\varphi_e} i$ (ver secção 3.2.3)

de estudo a descarga subterrânea processa-se fundamentalmente para a lagoa de Veiros e valas de drenagem no período mais húmido (Figura 3.4), e para a unidade aquífera subjacente desde que induzida por gradientes favoráveis. A exploração de água subterrânea, fundamentalmente para fins agrícolas, constitui outra importante fonte de descarga do aquífero superficial.

As características freáticas do aquífero, as elevadas taxas de recarga (Capítulo 4) e o volume de extracções são factores que, conjugados, induzem a rápida renovação das águas subterrâneas desta unidade aquífera, prevendo-se que os seus tempos de residência serão presumivelmente curtos.

3.2.2. Aquífero profundo

Esta unidade aquífera apresenta recarga limitada, comprovada pelas pequenas oscilações sazonais do nível piezométrico compreendidas entre 1 e 2 m (Figura 3.5 e Figura 3.7), e decorre tanto de processos directos, como de processos indirectos.

A maior parte da recarga desta unidade aquífera processa-se por infiltração directa da precipitação a NE, onde o aquífero profundo se encontra indiferenciado do aquífero superficial e apresenta comportamento freático. Porém, na zona semi-confinada, a recarga encontra-se condicionada à espessura, natureza mais ou menos arenosa e continuidade lateral da camada de lodos. Nesta zona, a recarga do aquífero profundo pode processar-se por drenância vertical do aquífero superficial através da camada de lodos desde que induzida por gradientes hidráulicos favoráveis. Segundo Ferreira (1985), o baixo coeficiente de armazenamento dos lodos semi-confinantes ($S=10^{-4}$) favorece este processo de recarga do aquífero.

Existe um grande desconhecimento das características do fluxo desta unidade aquífera na zona de estudo. Não se conhece qualquer superfície piezométrica do aquífero profundo, o que limita a obtenção de dados relativos à distribuição espacial de gradientes hidráulicos e às velocidades de fluxo subterrâneo. O Serviço Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) dispõe de superfícies piezométricas regionais do sistema aquífero Quaternário de Aveiro, porém não refere a que unidade aquífera reportam os níveis utilizados para obter essas superfícies. De acordo com a informação disponível em <http://snirh.apambiente.pt> os pontos que integram a

rede piezométrica deste sistema aquífero não captam simultaneamente as duas unidades aquíferas. Por exemplo, na zona de Estarreja a rede de piezometria do sistema aquífero é composta por poços com profundidades compreendidas entre 4 e 7 m, e por furos verticais que normalmente atingem profundidades muito superiores. Os furos verticais que dispõem de ficha de construção captam exclusivamente o aquífero profundo, enquanto os poços, avaliando pela sua profundidade, captarão apenas o aquífero superficial.

A pesquisa bibliográfica realizada permitiu sintetizar alguma informação disponível em vários trabalhos realizados a escalas que ultrapassam, em muito, a escala da zona de estudo, pelo que a informação extrapolada para a zona industrial de Estarreja deverá ser assumida com alguma cautela. Segundo informação disponível no Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Vouga (2001), os valores dos potenciais hidráulicos que se conseguem obter dos relatórios de construção das primeiras captações (e alguns que se podem deduzir com certo rigor por análise de relatórios de campanhas de dezenas de sondagens que foram realizadas nesse período) parecem indicar que o fluxo subterrâneo em regime não influenciado se processava genericamente para Oeste, pelo menos em toda a região localizada a nascente da Ria, onde se encontram as localidades de Pardilhó, Estarreja e Veiros.

Porém, a sobreexploração deste aquífero, durante a década de 60 até ao início da década de 80 pela indústria sediada em Estarreja, terá motivado grandes depressões na superfície piezométrica que poderão ter induzido alterações às principais direcções de fluxo subterrâneo, além de terem introduzido desequilíbrios relativamente aos níveis da unidade aquífera superior. Este desequilíbrio poderá ter promovido e/ou incrementado transferências de água do aquífero superficial para o aquífero profundo durante esse período de sobreexploração.

Somente a partir de 1982 se iniciou o processo de recuperação de níveis, quando o abastecimento de água ao CQE começou a ser assegurado pelo rio Antuã. Dados da rede de monitorização de piezometria do SNIRH na zona de Estarreja assinalam acentuadas recuperações dos níveis piezométricos do aquífero profundo em locais onde as extracções diminuíram, ou cessaram, após longos anos de exploração (Figura 3.5).

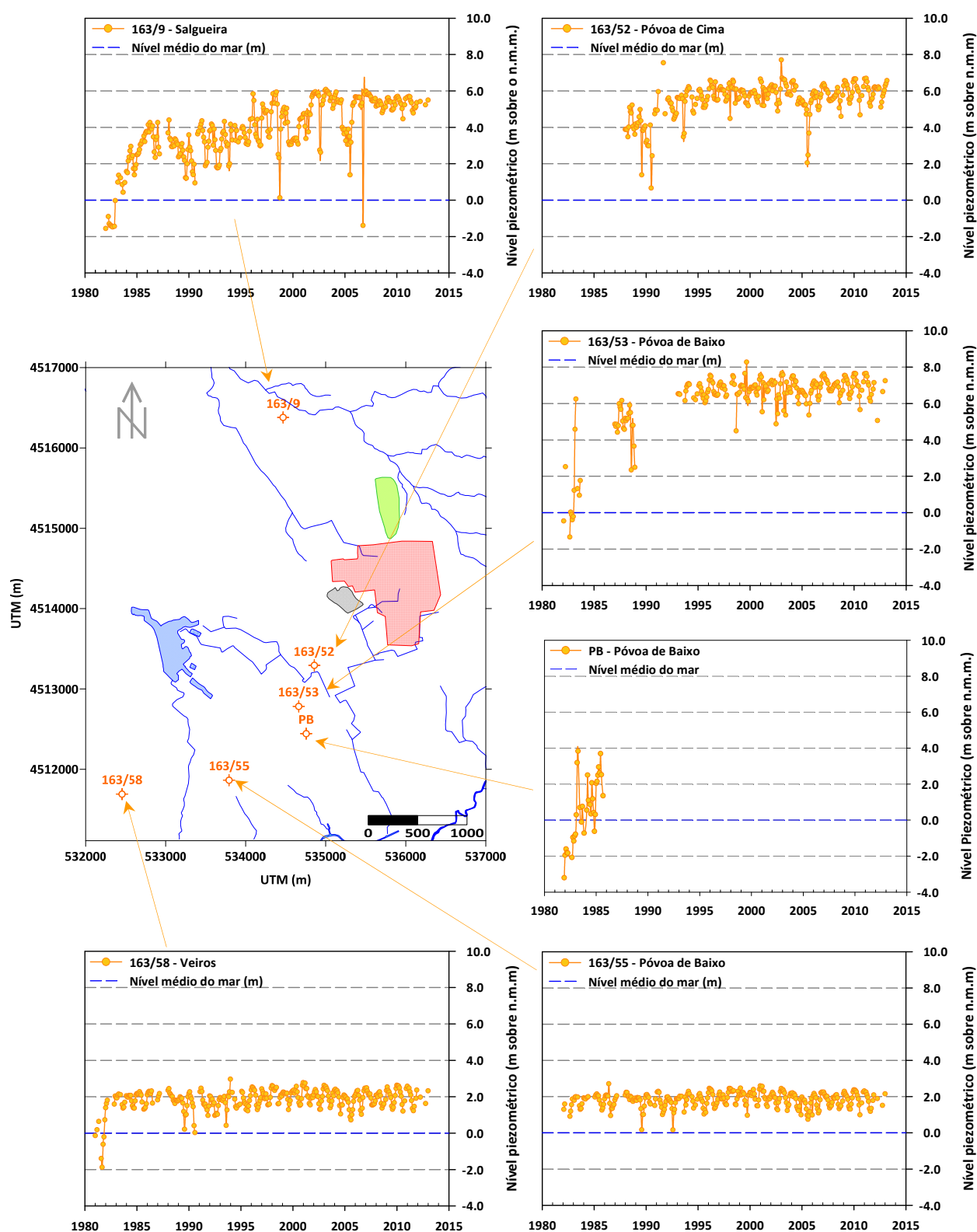


Figura 3.5- Variação dos níveis piezométricos do aquífero da profundo na zona de estudo, destacando-se a recuperação dos níveis no início da década de 80 motivada pela diminuição da exploração do aquífero (Dados: SNIRH (2013) e Ferreira (1995)).

Os hidrogramas dos níveis piezométricos mostram ainda relativa estabilidade de níveis de uns anos para os outros após a recuperação, e simultaneamente revelam uma sazonalidade que tanto pode estar relacionada com os processos de recarga como com os de descarga (maior captação de água durante o verão e menor durante o inverno), ou com a conjugação de ambos (Figura 3.5).

A recuperação de níveis do aquífero profundo, embora lenta, poderá ter evoluído para uma situação próxima do regime de equilíbrio, ou seja, poderá ter motivado uma atenuação das hipotéticas alterações ao fluxo natural (induzidas pela sobreexploração ocorrida no passado) e ter conduzido à reposição da situação de equilíbrio entre as duas unidades aquíferas. Neste cenário, é previsível que actualmente a direcção predominante do fluxo do aquífero profundo se aproxime à direcção de fluxo do regime não influenciado, ou seja, genericamente de Este para Oeste.

No sentido de colmatar a falta de informação que se tem sobre esta unidade aquífera, nomeadamente entender que relações se estabelecem actualmente entre os dois níveis aquíferos na zona de estudo, o presente trabalho de investigação tinha previsto desenvolver estudos detalhados no aquífero profundo. Os estudos previam, entre outras coisas, a medição de níveis piezométricos em cerca de 16 pontos de água previamente seleccionados, a partir dos quais se estabeleceria se possível a superfície piezométrica e as correspondentes direcções e velocidades de fluxo subterrâneo.

Contudo, por motivos que são expostos no parágrafo seguinte, não foi possível aceder a qualquer um dos pontos seleccionados. No decorrer da campanha de hidroquímica, desenvolvida para este trabalho de investigação, foi possível obter níveis piezométricos do aquífero profundo em três piezómetros localizados na parte norte da zona de estudo, porém este número é manifestamente insuficiente para se estabelecer uma superfície piezométrica.

Dos 16 pontos previamente seleccionados dois deles, localizados a este do CQE e propriedade da Câmara Municipal de Estarreja, terão sido desactivados. Um outro, localizado junto da vala do Canedo e propriedade de um particular, embora em funcionamento encontra-se bloqueado pelo dispositivo de bombagem, não permitindo a medição do nível piezométrico. Os restantes 13 pontos de água seleccionados são propriedade da Quimigal e da Cires, e correspondem a furos com acesso restrito, protegidos por vedações, sendo necessário chave para aceder às

captações. Foram desenvolvidos contactos com as empresas proprietárias no sentido de obter as devidas autorizações, no entanto sem qualquer sucesso. Refira-se que algumas das instalações apresentam um aspecto de abandono, tratando-se presumivelmente de captações que foram desactivadas no passado devido a problemas de qualidade da água

Existem, no entanto, alguns dados de piezometria disponíveis que permitem avaliar, ainda que com limitações, as relações que nos últimos anos se estabeleceram entre as duas unidades aquíferas.

Na Figura 3.6 encontra-se representada a localização dos pontos de água que integram a rede de monitorização piezométrica do sistema aquífero Quaternário de Aveiro do SNIRH na zona de estudo, e ainda a localização de quatro sondagens, executadas em 2007, destinadas a reconhecimento e avaliação hidrogeológica para a construção de uma rede de combate a incêndios (IDAD, 2007b). Em cada uma destas sondagens foram instalados dois piezómetros, captando cada um deles um nível aquífero distinto, com excepção do ponto S1, onde se instalou apenas um piezómetro que capta o aquífero profundo.

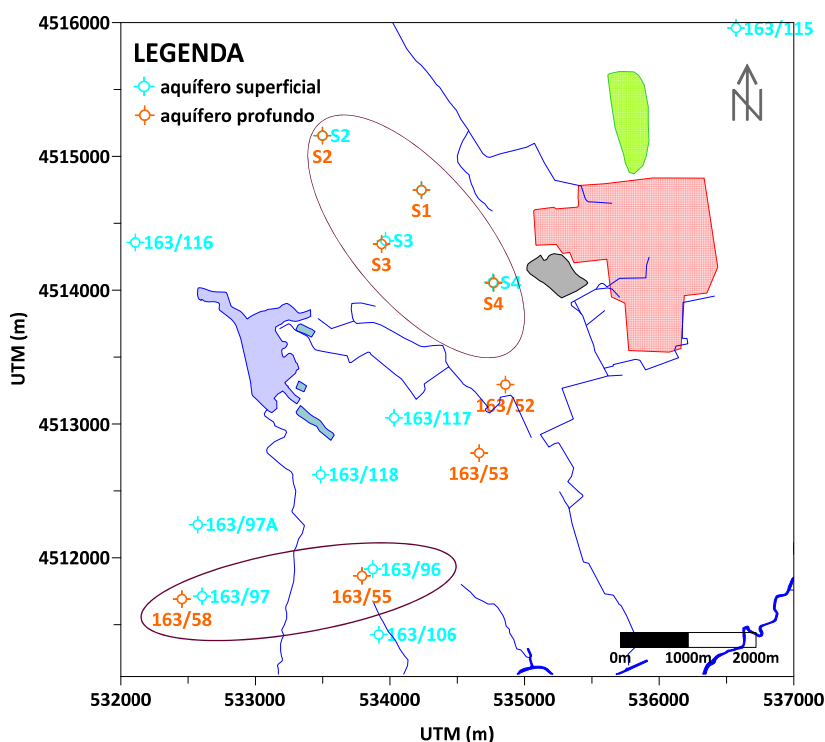


Figura 3.6- Localização dos pontos de água que integram a rede de piezometria do sistema aquífero Quaternário de Aveiro do SNIRH na zona de estudo, e a norte, localização das quatro sondagens (S) onde se instalaram os piezómetros que captam as duas unidades aquíferas do sistema Quaternário de Aveiro.

Na rede de monitorização do SNIRH (Figura 3.6) assinalam-se dois pares de pontos muito próximos (163/96 – 163/55 e 163/97 – 163/58) que monitorizaram simultaneamente os níveis piezométricos das duas unidades aquíferas (163/96 e 163/97 monitorizam o aquífero superficial e 163/55 e 163/58 monitorizam o aquífero profundo) com uma frequência aproximadamente mensal, ao longo de 24 anos, no período decorrente entre 1984 e 2008.

Os dados de piezometria destes pontos revelam que os níveis do aquífero profundo são inferiores aos níveis do aquífero superficial (Figura 3.7), embora essa diferença seja mais expressiva entre os pontos 163/96 e 163/55, onde os níveis registam cerca de 5 m de diferença, enquanto entre pontos 163/97 e 163/58 a diferença é, em média, ligeiramente inferior a 2 m.

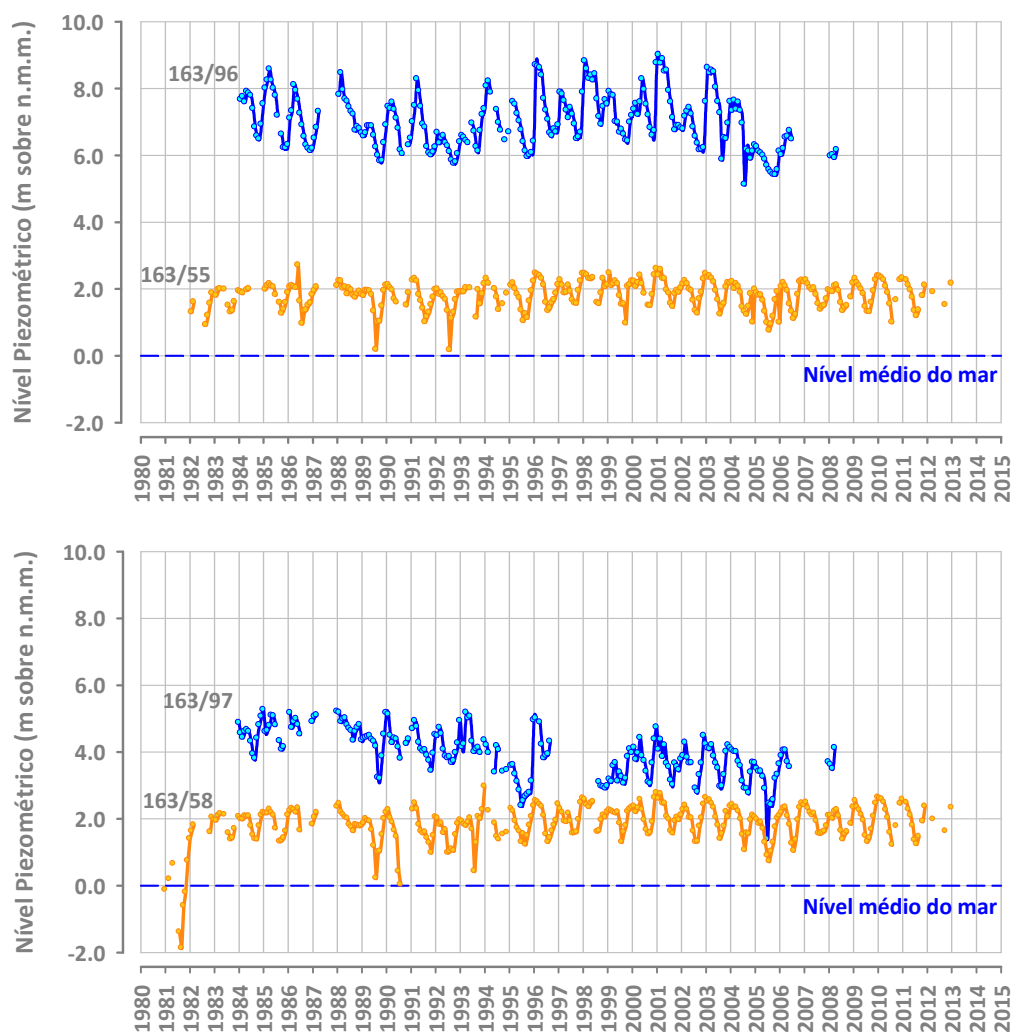


Figura 3.7- Evolução dos níveis piezométricos das duas unidades aquíferas ao longo de 24 anos. O aquífero profundo regista, nesta zona, um nível piezométrico médio próximo de 1,90 metros sobre o n.m.m., enquanto o nível freático do aquífero superficial varia entre 4 e 7 metros sobre o n.m.m.

Observa-se ainda que o nível piezométrico do aquífero profundo é relativamente constante nesta zona (1,8 a 2,0 m sobre o n.m.m.⁽⁴⁾), enquanto o nível piezométrico do aquífero superficial é bastante variável.

A diferença de níveis piezométricos observada entre as duas unidades aquíferas nesta zona favorece as transferências de água do aquífero superficial para o aquífero profundo. Contudo, os dados de litologia do *log* de sondagens do ponto 163/55 revelam que a camada de lodos arenosos semi-confinantes apresenta, neste ponto, uma espessura com cerca de 9 m, o que poderá conferir às duas unidades aquíferas relativa independência hidráulica.

Mais a norte, as medições pontuais realizadas nos piezómetros S1, S2, S3, S4 (Figura 3.8), revelam que também nesta zona os níveis piezométricos do aquífero profundo são inferiores aos do aquífero superficial, embora não se encontrem todos à mesma cota altimétrica. Na unidade aquífera inferior os níveis piezométricos variam entre 3 e 6 m sobre o n.m.m., e registam diferenças, relativamente aos níveis do aquífero superficial, compreendidas entre 5 e 9 m.

Apesar das diferenças piezométricas observadas entre as duas unidades aquíferas favorecerem a transferência de água da unidade aquífera superior para a inferior, e das espessuras da camada de lodos nesta zona oscilarem entre 1,5 m e 2,5 m (com excepção no ponto S4, onde os lodos apresentam 7,5 m de espessura) os dados das sondagens revelam que os lodos que separam as duas unidades aquíferas são muito argilosos, limitando a recarga do aquífero inferior. Este conjunto de dados, embora insuficiente, parece confirmar as limitações de recarga associadas a esta unidade aquífera, seja pela natureza argilosa e mais compacta da camada de lodos, seja pela sua espessura.

As limitações de recarga e as baixas velocidades médias de fluxo desta unidade aquífera apontadas por Ferreira (1995), aproximadamente 0,1 m/dia ($\approx 36,5$ m/ano), deixam antever águas com tempos de residência presumivelmente mais longos relativamente ao aquífero superficial.

⁽⁴⁾ m sobre o n.n.m. – metros sobre o nível médio do mar.

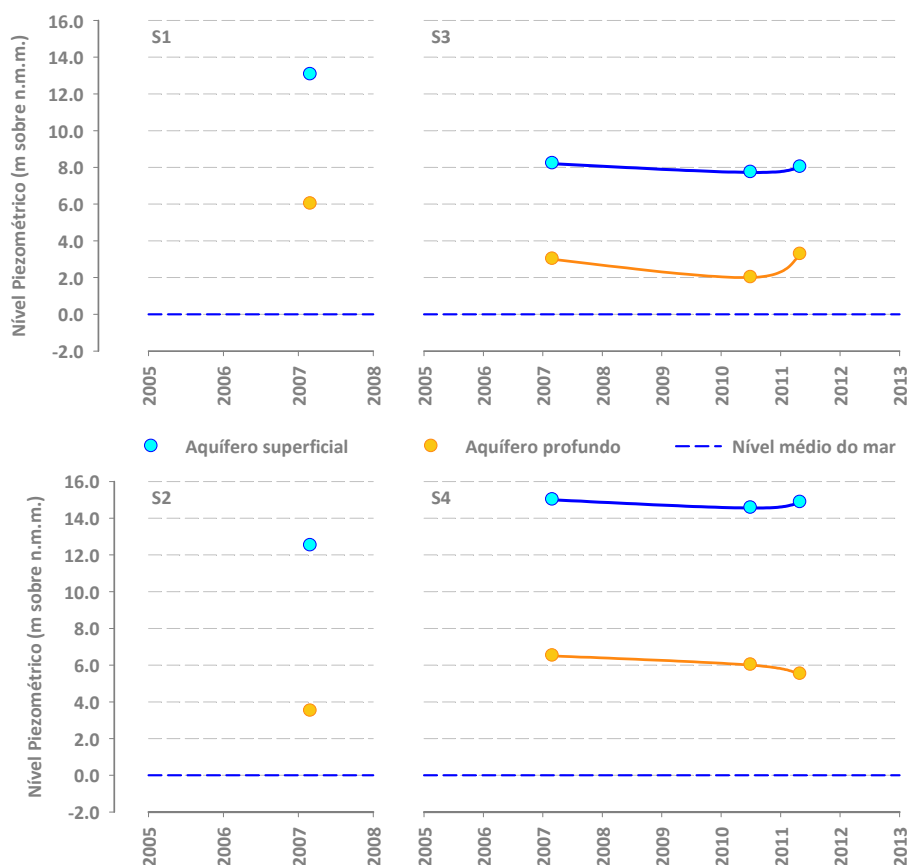


Figura 3.8- Medições pontuais dos níveis piezométricos das duas unidades aquíferas na zona norte da área de estudo. Os níveis piezométricos do aquífero profundo são inferiores aos do aquífero superficial, mas não mantêm uma regularidade em termos de alturas piezométricas.

Em termos regionais, as descargas desta unidade aquífera processam-se para o mar, Ria de Aveiro, rede hidrográfica (com a qual estabelece em muitos casos conexões hidráulicas) ou ainda para outros níveis aquíferos subjacentes (sistema aquífero Cretácico de Aveiro) desde que induzidos por gradientes hidráulicos favoráveis. Na zona de estudo especificamente, as descargas processam-se fundamentalmente através da exploração da água sobretudo para abastecimento doméstico e agrícola, e pontualmente para abastecimento industrial.

3.2.3. Características hidráulicas

O funcionamento de um aquífero é regulado pelos mecanismos de recarga e descarga subterrâneas, contudo a capacidade do aquífero armazenar e transmitir água depende de uma série de parâmetros que descrevem as propriedades físicas do meio em cada ponto do domínio por onde a água circula. Com efeito, as leis que regulam a circulação das águas subterrâneas

em meios porosos baseiam-se em três parâmetros hidráulicos fundamentais ao funcionamento aquífero: a condutividade hidráulica (K) determina a capacidade do aquífero de transmitir água, enquanto a porosidade (ϕ) nos aquíferos livres, e o coeficiente de armazenamento (S) nos aquíferos confinados, determinam a capacidade do aquífero armazenar água. Estes parâmetros estão relacionados entre si pela lei de Darcy, expressa pela equação [3.1]:

$$v = -\frac{K}{\phi_e} i \quad [3.1]$$

sendo:

- v a velocidade real de fluxo [LT^{-1}];
- K a condutividade hidráulica [LT^{-1}];
- ϕ_e a porosidade eficaz;
- i o gradiente hidráulico.

Vários autores quantificaram os parâmetros hidráulicos fundamentais do sistema aquífero Quaternário de Aveiro, tanto na zona de Estarreja como a nível regional, em trabalhos de caracterização hidrogeológica e ambiental, existindo uma série de valores de condutividade hidráulica (K), transmissividade (T), porosidade (ϕ), porosidade eficaz (ϕ_e) e coeficientes de armazenamento (S) dispersos pela bibliografia (Ordens, 2007; Condesso Melo *et al.*, 2002; Almeida *et al.*, 1999; Ferreira, 1995; Leitão, 1994; Barradas, 1992; Cunha *et al.*, 1992; Ferreira da Silva, 1989).

Os valores dos parâmetros hidráulicos determinados na unidade aquífera superficial encontram-se sistematizados na Tabela 3.2, e na Tabela 3.3 constam os valores dos parâmetros hidráulicos determinados na unidade aquífera profunda. Em ambas as tabelas são ainda indicados os métodos aplicados na determinação dos parâmetros e a escala de estudo associada às determinações.

Tabela 3.2- Valores dos principais parâmetros hidráulicos do aquífero superficial Quaternário de Aveiro.

Aquífero superficial do sistema aquífero Quaternário de Aveiro						
Parâmetros hidráulicos	Valores médios		Escala do estudo	Método de determinação	Autor	Ano
K (m/d)		50—60	Local	Ensaio de bombagem	Ordens	2007
		13	Local	Ensaio de bombagem	Leitão	1994
	Areias de duna	25	Local	Método de Hazen	Barradas	1992
	Depósitos de praias antigas	4				
	Aluviões lodosas	0,2				
	Areias de duna	50	Local	Método de Hazen	Ferreira da Silva	1989
	Depósitos de praias antigas	19				
	Aluviões lodosas	<1				
		104	Local	Método de Hazen	ACAVACO	1986
		20—30	Regional	Ensaio de bombagem	Condesso de Melo <i>et al.</i>	2002
		20—50	Regional [†]	Ensaio de bombagem	Almeida <i>et al.</i>	1999
		10—20	Regional ^{††}	Ensaio de bombagem	Cunha <i>et al.</i>	1992
T (m ² /d)		100	Local	Ensaio de bombagem	Leitão	1994
		300	Regional [†]	Ensaio de bombagem	Almeida <i>et al.</i>	1999
		150—250	Regional ^{††}	Ensaio de bombagem	Cunha <i>et al.</i>	1992
	φ (%)	Areias de duna	25—28	Local	Métodos gravimétricos	Barradas
Aluviões lodosas		28				
φ _e (%)		20	Local	Métodos empíricos	Barradas	1992
		10	Regional [†]	Método de Stallman	Almeida <i>et al.</i>	1999
		2—5	Regional ^{††}	Sem referência	Cunha <i>et al.</i>	1992
	Legenda:	K - condutividade hidráulica		T - transmissividade		φ - porosidade
					φ _e - porosidade eficaz	
† os ensaios interpretados correspondem a captações localizadas maioritariamente na zona de Estarreja, Veiros e Pardilhó.						
†† os ensaios interpretados correspondem a captações localizadas maioritariamente na zona de Estarreja e Murtosa.						

Analisando os valores de condutividade hidráulica nas duas tabelas, observa-se que este parâmetro apresenta grande variabilidade em cada uma das unidades aquíferas. Esta variabilidade decorre da sensibilidade da condutividade hidráulica à heterogeneidade e anisotropia associadas ao meio geológico, mas também do método aplicado na sua determinação.

Custodio & Llamas (1983) referem que pequenas variações na granulometria ou composição das formações geológicas exercem grande influência nos valores de condutividade hidráulica obtidos, o que é particularmente evidente nas formações arenosas das duas unidades aquíferas, onde as maiores condutividades hidráulicas médias se encontram associadas às

areias de duna (bem calibradas e com fraca componente silto-argilosa) do aquífero superficial, e nalguns casos às formações arenosas do aquífero profundo (granulometrias mais grosseiras).

Tabela 3.3- Valores dos principais parâmetros hidráulicos do aquífero profundo Quaternário de Aveiro.

Aquífero profundo do sistema aquífero Quaternário de Aveiro						
Parâmetros hidráulicos	Valores médios		Escala do estudo	Método de determinação	Autor	Ano
K (m/d)		25—80	Local	Ensaio de bombagem	Ferreira	1995
	Camada superior do aquífero	73	Local	Método de Hazen	ACAVACO	1986
	Camada inferior do aquífero	1037				
		10—20	Regional	Ensaio de bombagem	Condesso de Melo <i>et al.</i>	2002
		13	Regional [†]	Ensaio de bombagem	Almeida <i>et al.</i>	1999
T (m ² /d)		10—20	Regional ^{††}	Ensaio de bombagem	Cunha <i>et al.</i>	1992
		370—500	Local	Ensaio de bombagem	Ferreira	1995
		400	Regional [†]	Ensaio de bombagem	Almeida <i>et al.</i>	1999
		300—600	Regional ^{††}	Ensaio de bombagem	Cunha <i>et al.</i>	1992
S		10 ⁻⁴	Local	Ensaio de bombagem	Ferreira	1995
		10 ⁻⁴ —10 ⁻³	Regional [†]	Ensaio de bombagem	Almeida <i>et al.</i>	1999
		6x10 ⁻⁴ —10 ⁻³	Regional ^{††}	Ensaio de bombagem	Cunha <i>et al.</i>	1992
Legenda:	K - condutividade hidráulica		T - transmissividade		S - coeficiente de armazenamento	
[†] os ensaios interpretados correspondem a captações localizadas maioritariamente na zona de Estarreja, Veiros e Pardilhó.						
^{††} os ensaios interpretados correspondem a captações localizadas maioritariamente na zona de Estarreja e Murtosa.						

As heterogeneidades inerentes aos meios geológicos, particularmente às formações não consolidadas com granulometrias variáveis como é o caso da zona de estudo, vai-se reflectir normalmente numa grande variabilidade espacial da condutividade hidráulica.

As maiores transmissividades médias do aquífero profundo podem ser reflexo da maior condutividade hidráulica das formações, constituídas por níveis arenosos bastante grosseiros, mas também podem reflectir a maior espessura saturadas desta unidade aquífera.

Os valores de porosidade total, e porosidade eficaz determinados são consentâneos com os intervalos de valores apresentados na bibliografia (Appelo & Postma, 2005; Custodio & Llamas 1983; Freeze & Cherry, 1979), com excepção dos valores de porosidade eficaz de 2 – 5 % (Cunha *et al.*, 1992), que parecem bastante baixos para este tipo de litologias.

Os valores do coeficiente de armazenamento são característicos de aquíferos semi-confinados a confinados.

A representatividade dos valores obtidos nas medições destes parâmetros depende bastante do método de determinação aplicado. Os métodos de campo, onde se incluem os ensaios de bombagem aplicados em muitas determinações no sistema aquífero Quaternário de Aveiro (Tabela 3.2 e Tabela 3.3), são os que melhor reflectem as propriedades médias reais do terreno (Custodio & Llamas, 1983). Os resultados decorrentes da aplicação deste tipo de ensaios fornecem valores médios representativos de áreas com extensão considerável (nalguns casos de muitos km²) sendo igualmente válidos para as espessuras ensaiadas. Além disso, são métodos cuja aplicação se realiza com as condições e a estrutura original do terreno sem lhes introduzir quaisquer alterações, permitem aferir todos os parâmetros e são repetíveis e verificáveis mais do que uma vez dado que não destroem as amostras. Porém são também os mais dispendiosos, e por isso com aplicação limitada.

Os valores obtidos pelos métodos de laboratório ou pelos métodos empíricos apresentam uma representatividade limitada, devido essencialmente ao carácter pontual associado e às alterações introduzidas muitas vezes nas condições e a estrutura original do terreno.

4. RECARGA SUBTERRÂNEA

A água que se infiltra no solo pode atingir, ou não, a zona saturada do aquífero. Esta água corresponde à recarga potencial. O volume de água que atinge a zona saturada do sistema aquífero durante um determinado período de tempo, repondo ou incrementando o volume de água subterrânea armazenado, corresponde à recarga subterrânea, recarga aquífera, recarga profunda ou recarga efectiva.

A maior percentagem de água aportada a um sistema aquífero decorre de processos naturais como a infiltração das precipitações e/ou transferências de água de outras massas de água subterrâneas ou superficiais. Porém, em determinadas circunstâncias, deverão ser contabilizados os aportes à recarga natural que decorrem de actividades antrópicas, particularmente da irrigação agrícola, mas também de outras fontes como fugas de redes de abastecimento, infiltrações decorrentes de reservatórios e depósitos de água, ou do uso de poços de injeção.

A recarga é um mecanismo que vai actuar sobre o sistema aquífero introduzindo-lhe alterações não só quantitativas mas também qualitativas, constituindo por isso uma variável essencial tanto no cálculo do balanço hídrico como na interpretação dos processos de transporte de contaminantes no aquífero.

Contudo, a determinação directa desta variável é muitas vezes difícil de obter devido à complexidade dos processos de recarga e à incerteza associada à sua variabilidade espacial e temporal. Actualmente existe uma grande variedade de métodos disponíveis para estimar a recarga subterrânea natural:

4. Recarga Subterrânea

- métodos baseados em medições pontuais no solo e que recorrem ao uso de lisímetros ou infiltrómetros;
- métodos baseados nos balanços hídricos, onde se incluem os balanços hidrometeorológicos e as análises das flutuações do nível freático;
- métodos de traçadores, que recorrem a traçadores ambientais ou artificiais;
- métodos baseados em aproximações à lei de Darcy;
- métodos empíricos, que recorrem a equações empíricas para relacionar a recarga com uma variável específica como é o caso da precipitação;
- métodos de detecção remota;
- métodos de modelação numérica.

Cada um destes métodos apresenta distintas fiabilidades decorrentes por um lado, da representatividade espacial e temporal associada às estimativas da recarga, e por outro, do facto de alguns dos métodos acima mencionados quantificarem a recarga subterrânea efectiva, enquanto outros estimarem somente a recarga potencial. É por isso muito aconselhável utilizar mais do que um método nas estimativas de recarga de uma determinada zona, não por eliminar as incertezas associadas a cada método mas por destacar as suas limitações e os erros sob a forma de resultados inconsistentes (Healy & Cook, 2002; Ordens, *et al.*, 2012).

A selecção do(s) método(s) de determinação da recarga de um determinado sistema aquífero deverá ter em consideração os objectivos que se pretendem alcançar, e que geralmente estão condicionados pela tipologia geológica e hidrogeológica da zona de estudo, representatividade espacial e temporal dos valores de recarga, características climáticas da zona de estudo, não esquecendo ainda que o método seleccionado poderá estar sujeito à existência de dados para a zona e/ou a limitações de ordem financeira.

A presente investigação centra-se apenas no estudo dos processos de recarga natural. A recarga subterrânea foi estimada aplicando três métodos distintos, dois de carácter local e outro de carácter regional, procurando desta maneira obter valores consistentes apesar das incertezas associadas às condições de aplicação dos métodos e aos dados utilizados. Qualquer

um dos três métodos foi utilizado em trabalhos anteriores realizados na zona de estudo, o que permite comparar os valores estimados na presente investigação com os valores obtidos no passado.

Ordens (2007) estimou a recarga subterrânea na zona de estudo aplicando os métodos de Penman-Grindley, da flutuação do nível freático e do balanço de massa de cloretos na zona saturada, determinando taxas médias de recarga anual compreendidas entre 400 e 700 mm. Para a mesma zona de estudo Leitão (1997) aplicou a metodologia descrita em Vermeulen *et al.* (1993) onde o tipo e ocupação de solo e tipo de coberto vegetal são factores determinantes na estimativa do escoamento superficial e da evapotranspiração. Os valores de recarga estimados com esta metodologia variam entre 450 e 700 mm/ano, consoante a ocupação de solo. Também na zona de Estarreja, embora numa área mais alargada que a zona de estudo, Ferreira (1995) estimou a recarga subterrânea em 400 mm/ano aplicando o método de Penman-Grindley.

Apesar de características como a topografia, hidrografia, tipo, uso e ocupação de solo, e coberto vegetal interferirem nos processos que afectam directamente a recarga – evaporação, escoamento superficial e infiltração – são as características climáticas as que mais determinam os processos de recarga predominantes numa região. Neste sentido, previamente à apresentação dos métodos para determinar a recarga subterrânea e à discussão dos valores com eles obtidos, apresenta-se uma análise dos principais parâmetros climáticos e da composição da água da chuva da região, enquanto variáveis utilizadas na estimativa da recarga subterrânea da zona de estudo.

4.1. Características climáticas da zona de Estarreja

O antigo Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, actual Instituto Português do Mar e da Atmosfera, manteve na zona de Estarreja uma estação meteorológica (N100) que monitorizou alguns parâmetros climatológicos desde 1956 até ao seu encerramento, em 1971. Não existindo dados climatológicos mais recentes específicos da zona de estudo, a caracterização climática desta zona recorreu a dados da estação climatológica clássica da Universidade de Aveiro (102), localizada aproximadamente a 14 km da zona de estudo. Esta estação climatológica entrou em funcionamento a 1 de Janeiro de 1980, mantem-se actualmente em

4. Recarga Subterrânea

funcionamento, e integra a rede nacional de estações climatológicas de Portugal (<http://torre.fis.ua.pt>). Na Tabela 4.1 apresentam-se alguns dados relativos à situação geográfica da estação meteorológica e respectivo período de actividade.

Tabela 4.1– Dados geográficos da localização da estação climatológica da Universidade de Aveiro e correspondente período de actividade.

Estação Climatológica da Universidade de Aveiro (102)	
Latitude	40°38'07" N
Longitude	8°39'35" W
Altitude (m sobre o .n.m.m.) [†]	3
Distância à linha de costa (km)	8
Início de funcionamento	01-01-1980
Estado actual	A estação mantém-se em actividade
[†] m.sobre o n.m.m. - metros sobre o nível médio do mar	

Analisando a variação dos parâmetros climáticos monitorizados pela estação climatológica da Universidade de Aveiro (Figura 4.1), conclui-se que a região apresenta um clima húmido ameno, sendo as estações húmida e seca determinadas em grande medida pela proximidade ao oceano Atlântico, grande regulador do clima no litoral português. Segundo Orlando Ribeiro (1998) é do mar que sopram as aragens húmidas e mornas que se revolvem em chuvas abundantes e suavizam a acção dos ventos frios e cortantes que divergem da meseta ibérica no Inverno, sendo também do mar que sopram as brisas frescas que amenizam as correntes de ar quente oriundas da meseta ibérica no Verão. Este efeito regulador do oceano Atlântico confere ao território litoral temperaturas amenas ao longo de todo o ano.

Com efeito, as temperaturas são moderadas ao longo do ano, registando-se uma temperatura anual média de 15,6°C, com uma diferença de 10°C entre o mês mais quente, Agosto, e o mais frio, Janeiro. O ritmo de variação da temperatura é marcado por valores mais baixos na estação de Inverno e valores mais elevados no Verão (Figura 4.1). Dezembro, Janeiro e Fevereiro são os meses mais frios com temperaturas médias de 11°C e Julho e Agosto os meses mais quentes com temperaturas médias de 20°C. Janeiro apresenta os valores mais baixos das temperaturas mínima e máxima, enquanto os valores mais elevados de mínima e de máxima se registam em Julho e Agosto. Curiosamente, a amplitude térmica é muito regular, registando-se ao longo de todo o ano uma diferença constante de 7°C entre a média das temperaturas máximas e a média das temperaturas mínimas.

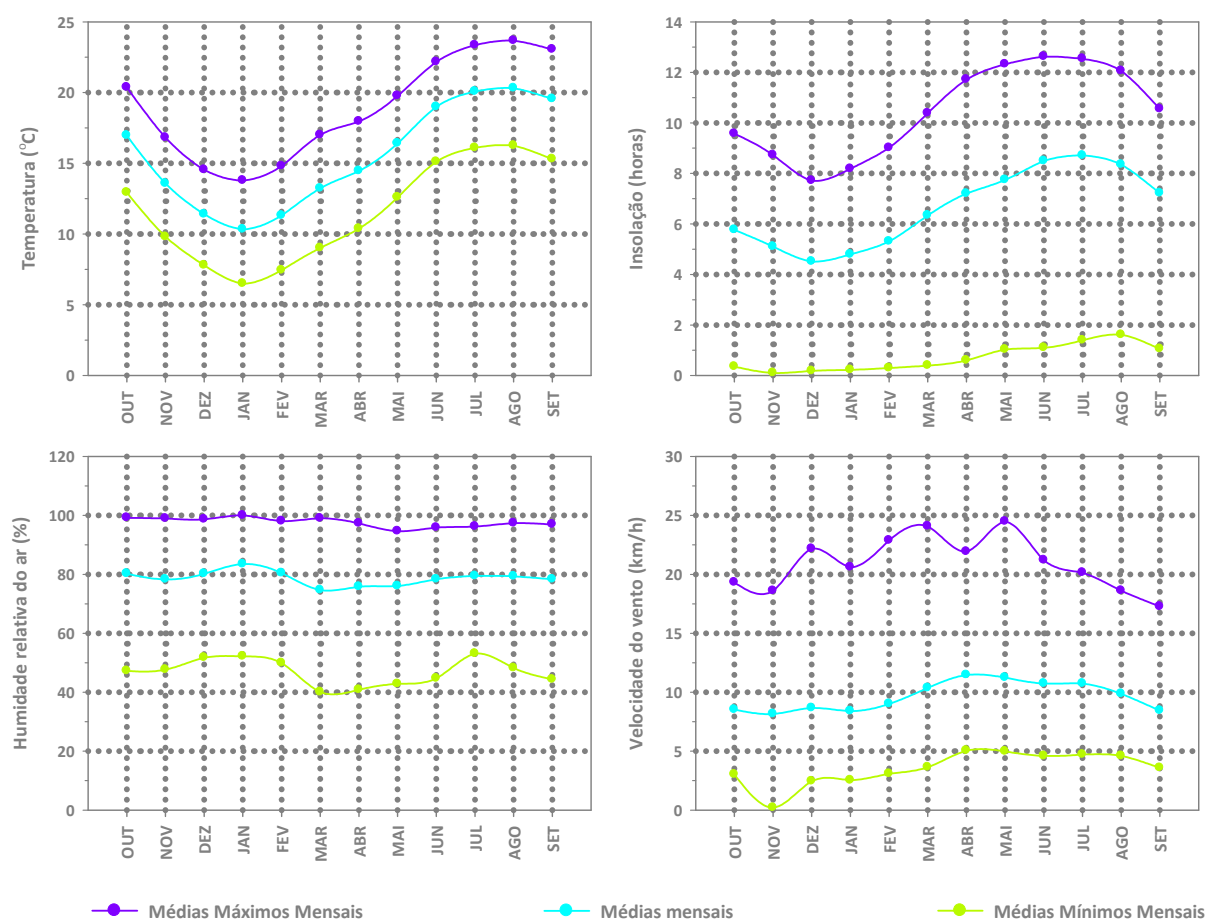


Figura 4.1- Distribuição mensal dos valores médios de temperatura, insolação, velocidade do vento e humidade relativa na região de Aveiro.

A distribuição mensal da insolação média diária acompanha aproximadamente a variação da temperatura (Figura 4.1). O número médio de horas de sol ao longo de um ano é superior a 6 horas por dia, com Junho, Julho e Agosto a registarem insolações superiores a 8 horas de sol, em oposição a Dezembro e Janeiro que registam, em média, menos de 5 horas por dia.

Os ventos dominantes sopram dos quadrantes N e NW ao longo de todo o ano, embora no Outono e Inverno os ventos de S e SE adquiram uma importância crescente. Geralmente a intensidade dos ventos é máxima em Abril e Maio com velocidades médias diárias de 11 km/h (Figura 4.1).

Os níveis de humidade relativa anual média são elevados, da ordem dos 79%, com ligeiras oscilações ao longo do ano (Figura 4.1). Estes valores elevados reflectem os efeitos cumulativos

da evaporação permanente da Ria de Aveiro e do avanço das massas de ar transportadas pelos ventos quentes de W, que ao percorrerem o oceano se carregam de humidade.

Sendo uma região com características predominantemente húmidas, na zona de estudo irão predominar os processos de recarga directa ou difusa, isto é, recarga que decorre da precipitação e também da irrigação. Centrando-se o presente estudo apenas na recarga decorrente de processos naturais, o volume de água disponível para a recarga subterrânea irá depender em grande medida da precipitação e da evapotranspiração, componentes primárias do ciclo hidrológico que serão analisadas em detalhes nas duas secções que se seguem.

4.2. Precipitação

Na Figura 4.2 encontram-se representados graficamente os registos mensais e anuais de precipitação da estação climatológica da Universidade de Aveiro, correspondentes ao período decorrente entre Setembro de 1980 e Setembro de 2011.

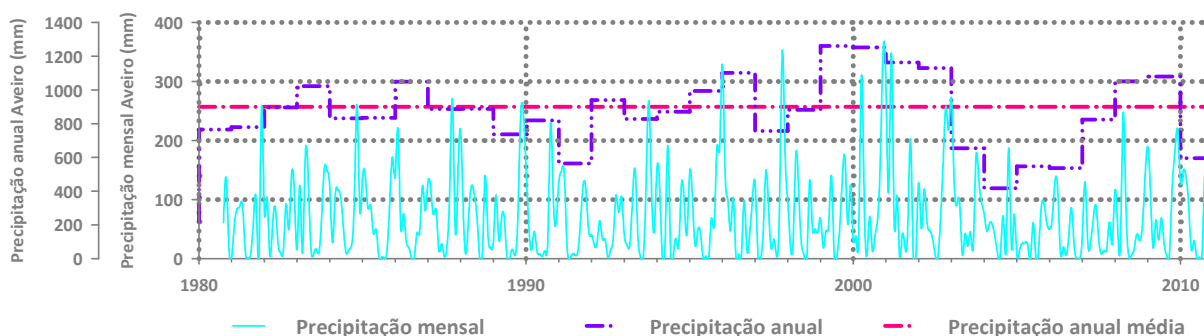


Figura 4.2- Distribuição da precipitação entre 1980 e 2011 na estação climatológica de Aveiro.

Durante os 31 anos em análise, a estação climatológica de Aveiro registou uma precipitação anual média de aproximadamente 900 mm, com uma repartição da chuva muito irregular, assinalando um regime sujeito a grande oscilação anual: 80 % da pluviosidade concentra-se no período húmido, observado entre Outubro e Abril, enquanto os restantes 20% se repartem pelo período decorrente entre Maio e Setembro, evidenciando uma acentuada sazonalidade na distribuição das precipitações ao longo do ano (Figura 4.3).

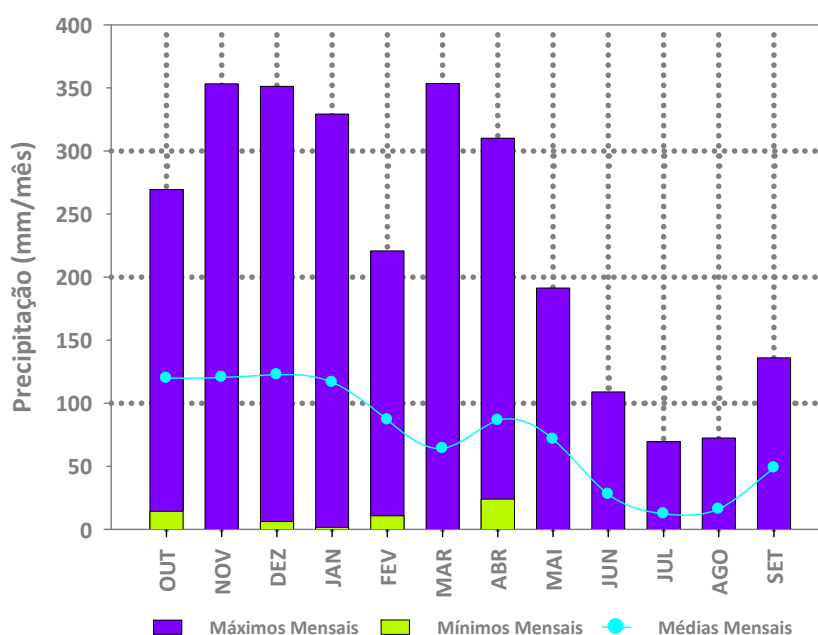


Figura 4.3- Distribuição mensal das precipitações médias mensais na região de Aveiro.

A distribuição mensal das precipitações acumuladas apresenta contrastes muito significativos revelando a existência de um período húmido com três meses muito pluviosos – Outubro, Novembro e Dezembro – que registam pluviosidades médias de 120 mm, contrastando claramente com uma estação seca onde a média das precipitações acumuladas assume valores inferiores a 30 mm nos meses de Julho e Agosto, correspondentes a meros chuviscos ocasionais. Embora Outubro, Novembro e Dezembro sejam em média os meses mais pluviosos, Março apresenta um máximo mensal da mesma ordem de grandeza dos máximos registados nos meses de Novembro e Dezembro, reflectindo a grande irregularidade temporal que caracteriza o regime de precipitações.

4.2.1. Composição química da água da chuva

Os estudos de recarga subterrânea não se baseiam exclusivamente na monitorização da quantidade e distribuição espacial da precipitação. Existem métodos para estimar a recarga subterrânea que recorrem a dados de qualidade, como é o caso do balanço de massa de cloretos na zona saturada, que combinam dados de qualidade das águas subterrâneas com dados quantitativos de precipitação. Com efeito a composição química da água da chuva pode constituir um traçador natural da água infiltrada e ser usada no cálculo da recarga subterrânea.

4. Recarga Subterrânea

Na impossibilidade de implementar um programa de monitorização, amostragem e análise da água da chuva na zona de estudo, o presente trabalho de investigação recorreu a dados de qualidade disponíveis para a chuva na região de Aveiro da autoria de Condesso de Melo (2002), que monitorizou, amostrou e analisou mensalmente a água da chuva em três estações meteorológicas: Aveiro (102), Albergaria-a-Velha (09G/01UG) e Oliveira do Bairro (10G/01UG). O programa de monitorização e amostragem decorreu durante cinco anos, entre 1997 e 2001, e foram realizadas análises aos constituintes maiores, sílica e pH da água da chuva.

Neste trabalho apenas se vão considerar como representativas da composição química da chuva de Estarreja, as composições da água da chuva das estações de Aveiro (AVR), 14 km a SW de Estarreja, e de Albergaria-a-Velha (ALBV), 10,5 km a SE de Estarreja. Oliveira do Bairro encontra-se 27 km a SE de Estarreja, não sendo previsível que a composição química da chuva daquela localidade seja de alguma maneira representativa da composição química da chuva de Estarreja.

Na Tabela 4.2 apresentam-se os dados relativos às concentrações médias dos iões maioritários na água da chuva para as duas estações seleccionadas. Encontrando-se Estarreja entre Aveiro e Albergaria-a-Velha relativamente à linha de costa, a precipitação que aí ocorre terá, presumivelmente, características químicas intermédias entre a chuva de Aveiro, com forte influência marinha, e a chuva de Albergaria-a-Velha, com maior influência continental. A título meramente indicativo, apresentam-se ainda na Tabela 4.2 os valores médios ($\bar{X}$) das concentrações iónicas da chuva de Aveiro e de Albergaria-a-Velha, e que se assumirão como representativas da composição química média da chuva em Estarreja.

Tabela 4.2- Composição média da água da chuva de Aveiro e Albergaria-a-Velha (Condesso de Melo, 2002). Assumiu-se como representativa da composição da chuva de Estarreja a média das composições médias da chuva de Aveiro e Albergaria-a-Velha (dados em mg/L, à excepção do pH).

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ (em N)	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Si	pH
AVR	5,29	3,86	0,124	0,024	4,28	0,28	1,35	0,48	0,23	5,37
ALBV	3,57	3,68	0,104	0,023	3,13	0,34	2,98	0,59	0,19	6,15
$\bar{X}$	4,43	3,77	0,114	0,024	3,71	0,31	2,17	0,54	0,21	5,76

dados em mg/L, à excepção do pH

Em regiões relativamente próximas da linha de costa, como é o caso da zona de estudo, a água da chuva apresenta normalmente grande influência do aerossol marinho, com composições

dominadas pelos iões Cl e Na. Porém, durante a deslocação das nuvens e massas de ar para o interior, a aquisição de poeiras naturais e antropogénicas, e a dissolução de gases modificam a composição da chuva, observando-se uma perda de influência do aerossol marinho, com deposição do Cl e Na e enriquecimento em SO_4 e Ca. É possível que na zona de Estarreja se verifique uma perda desta influência marinha relativamente à estação de Aveiro, uma vez que em zonas industriais as concentrações de sulfatos superam muitas vezes as concentrações de sódio. O enriquecimento em sulfato na água da chuva decorre muito provavelmente das emissões gasosas industriais e da queima de combustíveis fósseis, ricas em óxidos de enxofre e azoto.

Dados de monitorização diária da qualidade do ar em Estarreja (estação suburbana com influência industrial), referentes ao período decorrente entre 2003 e 2011, revelam que as concentrações médias anuais de SO_2 na atmosfera são $6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e as de NO_2 são $21,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estas concentrações são, respectiva e aproximadamente, 3 e 2 vezes superiores às registadas na estação de monitorização da qualidade do ar em Ílhavo (estação suburbana com influência de fundo), para o mesmo período de monitorização (<http://www.qualar.org>).

A oxidação destes gases na atmosfera produz ácidos fortes que se dissociam e baixam o pH da água da chuva sendo possível que na zona de estudo as águas de infiltração recente apresentem pH baixo. Observa-se muitas vezes que a atenuação da acidez coincide com o aumento da concentração de cálcio na água da chuva, presumivelmente devido ao aporte de iões com uma fonte comum ao cálcio, nomeadamente o bicarbonato ou o carbonato, ambos com grande efeito neutralizador da acidez.

4.3. Evapotranspiração

Existem vários métodos disponíveis para calcular a evapotranspiração, com validades variáveis em função de considerarem, em maior ou menor grau, o carácter microclimático do processo no seu cálculo. Os métodos teóricos, onde se inclui o método semi-empírico de Penman, e as leituras directas, onde se incluem as leituras na tina evaporimétrica, são os que mais consideram este carácter microclimático e, consequentemente, os valores de evapotranspiração obtidos são efectivamente válidos sempre que as condições naturais sejam fielmente reflectidas.

Existem também uma série de métodos empíricos para calcular a evapotranspiração, entre os quais o mais conhecido seja talvez o método de Thornthwaite. Porém estes métodos apresentam uma validade muito limitada se não forem comparados com medidas directas da zona a que se aplicam. Custodio e Llamas (2001) referem mesmo que sem este termo de comparação será aventureiro dar um significado orientativo que seja aos valores de evapotranspiração assim calculados.

Apesar da estação climatológica da Universidade de Aveiro monitorizar a evaporação com medidas directas na tina evaporimétrica, não é previsível que estas sejam representativas do processo na zona de estudo por se encontrarem sob forte influência da proximidade ao mar. A estação climatológica encontra-se sensivelmente a 8 km da linha de costa, enquanto a zona de estudo estará aproximadamente a 12 km e rodeada de vegetação.

Perante os condicionalismos enunciados, neste trabalho de investigação optou-se por calcular a evapotranspiração pelo método semi-empírico de Penman. Este método depende da latitude do local onde se obtêm os dados, e recorre aos parâmetros climáticos monitorizados nas estações climatológicas – temperatura do ar, insolação, humidade relativa e velocidade do vento a 2 m de altura da superfície evaporante.

Os valores médios da evapotranspiração estimados pelo método de Penman são da ordem dos 860 mm, não excedendo o valor médio de precipitação anual, estimado em 900 mm.

Na Figura 4.4 encontram-se representadas as distribuições mensais de evapotranspiração potencial média estimada, e as distribuições mensais da precipitação média monitorizada na estação climatológica da Universidade de Aveiro. Observa-se que de Outubro ao início de Março as precipitações excedem claramente a evapotranspiração, registando o período húmido precipitações, em média, 4,3 vezes superiores à evapotranspiração. De Março a Abril a evapotranspiração aproxima-se da precipitação, igualando-a durante o mês de Abril. Durante a estação seca, observada de Maio a Setembro, a precipitação decaí significativamente, registando valores aproximadamente iguais a 3/10 da evapotranspiração potencial.

Da análise gráfica constata-se que, em média, os valores mais baixos de evapotranspiração são atingidos nos meses de Dezembro e Janeiro (ETP $\approx$ 14 mm), meses mais pluviosos ($\approx$ 120 mm), húmidos ($\approx$ 82%) e frios ($\approx$ 11°C), enquanto em Julho a evapotranspiração é máxima

(ETP ≈ 137 mm), fazendo-se sentir o efeito das temperaturas mais elevadas ($\approx 20^\circ\text{C}$), e do maior número de horas de sol (≈ 9 horas/dia).

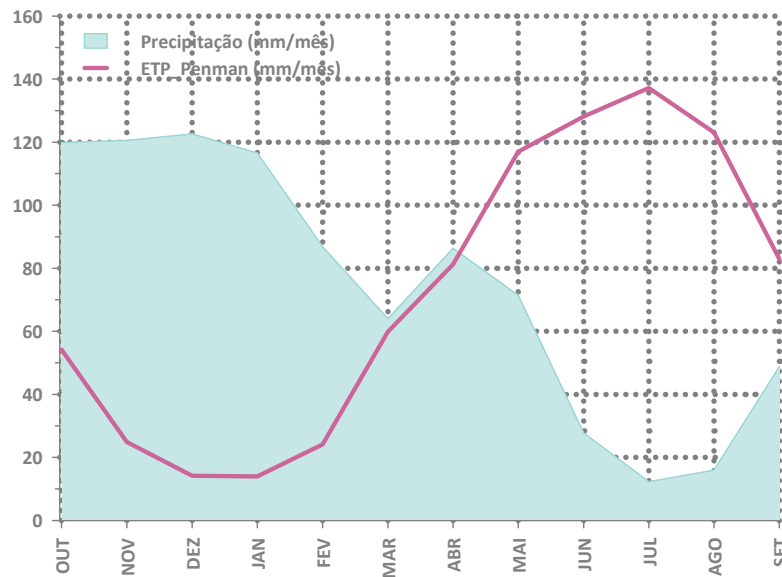


Figura 4.4- Distribuições mensais da evapotranspiração média estimada através do método de Penman, e da precipitação média monitorizada na estação climatológica da Universidade de Aveiro.

4.4. Recarga subterrânea

As fontes e mecanismos de recarga dominantes numa região podem determinar os métodos mais adequados para quantificar a recarga subterrânea. A principal fonte de recarga em zonas húmidas, como é o caso da zona de estudo, é a precipitação. As características geomorfológicas da zona de estudo, descritas na secção 1.1 do Capítulo 1, favorecem a infiltração da água da chuva e limitam o escoamento superficial, pelo que o principal mecanismo de recarga na região é a recarga directa ou difusa, distribuindo-se de uma maneira razoavelmente uniforme sobre a área em análise.

Para se estimar a recarga subterrânea na zona de estudo seleccionaram-se três métodos, qualquer um deles aplicados em trabalhos anteriores, o que permite a comparação dos resultados obtidos. Os métodos seleccionados têm ainda a vantagem de utilizarem dados que servem fins múltiplos, pelo que os custos associados à obtenção dos dados são atenuados. Por último, a utilização de mais de um método na estimativa da recarga não só é recomendável perante as incertezas associadas a cada método, como permite mais facilmente identificar

potenciais erros ou limitações dos valores estimados. Nas secções seguintes são apresentados os métodos aplicados no cálculo da recarga, assim como as vantagens e desvantagens associadas a cada um deles.

4.4.1. Método de Penman-Grindley

O método de Penman-Grindley (Penman, 1948; Grindley, 1967), baseado no balanço hidrometeorológico ao nível do solo, é um dos métodos mais conhecidos e utilizados nas estimativas de recarga subterrânea, sendo normalmente aplicado quando se pretende obter taxas preliminares de recarga numa determinada zona. Este método estima a recarga em função da precipitação eficaz (diferença entre a precipitação e a evapotranspiração), pressupondo que a água armazenada no solo pode ser incrementada pela precipitação, ou devolvida à atmosfera pela evapotranspiração. Quando a capacidade de campo é atingida, os excedentes hídricos poderão ser repartidos entre o escoamento superficial e a infiltração que irá alimentar a recarga subterrânea (Figura 4.5).

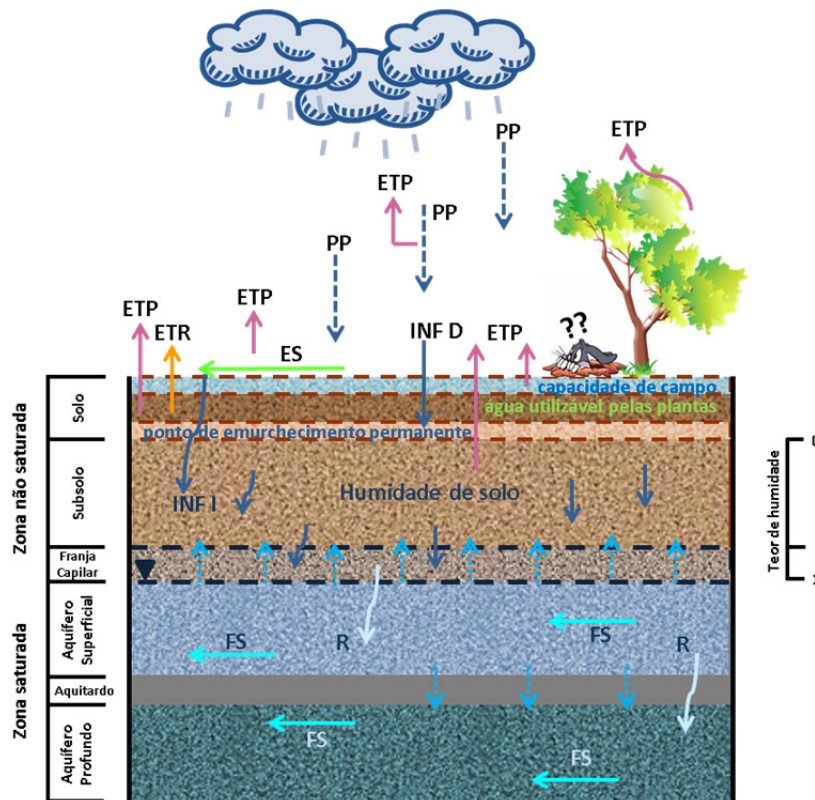
O balanço hídrico ao nível do solo deve ser sempre estabelecido numa zona uniforme e num determinado período de tempo de acordo com a equação [4.1]:

$$PP = ETR + EXC + \Delta S \quad [4.1]$$

$$\Delta S = PP - ETR - EXC \quad [4.2]$$

sendo:

- PP , a precipitação [L];
- ETR , a evapotranspiração real [L];
- EXC , os excedentes hídricos [L];
- ΔS , a variação na reserva de água no solo [L].



PP – Precipitação; **ES** – Escorrência superficial; **FS** – Fluxo subterrâneo;
ETP – Evapotranspiração potencial; **INF D** – Infiltração directa; **R** – Recarga.
ETR – Evapotranspiração real; **INF I** – Infiltração indirecta;

Figura 4.5- Principais processos que intervêm no balanço hídrico e recarga subterrânea.

A precisão deste método depende da precisão dos dados utilizados no cálculo dos parâmetros que intervêm directamente no balanço hídrico. A ETR, por exemplo, constitui um dos parâmetros mais críticos do balanço hídrico. Com efeito, a ETP estimada é convertida em ETR através do balanço hídrico sequencial da humidade de solo em função da reserva de solo considerada no início do ano hidrológico, e da capacidade de campo da zona, parâmetros a que normalmente se atribuem valores aproximados.

Na zona de estudo, por exemplo, considera-se uma boa aproximação à realidade assumir que é nula a reserva de água no solo no mês de Outubro, mês associado ao fim do período seco e ao início do período húmido, e uma capacidade de campo de 100 mm, parâmetro que depende do tipo de solo, do tipo de vegetação e das condições climáticas.

O balanço hidrometeorológico apresenta estimativas de recarga locais, representativas da área de influência da estação climatológica que monitoriza os parâmetros climatológicos. Por vezes há a necessidade de extrapolar estes valores a áreas mais vastas que a área de influência da

4. Recarga Subterrânea

estação climatológica, como sucede na zona de Estarreja. Nestes casos há que considerar as limitações das conclusões decorrentes da aplicação dos parâmetros monitorizados numa zona que não especificamente a zona em investigação.

No entanto, este método tem a grande vantagem de apresentar uma precisão razoável em climas húmidos com padrões de recarga sazonais, precipitações generalizadas e relativamente uniformes, em zonas com solos bem desenvolvidos que nunca chegam a secar completamente.

Perante a inexistência de séries de dados climatológicos completas e actuais que reportem especificamente à zona de estudo, os balanços hídricos sequenciais calculados recorreram aos parâmetros monitorizados na estação climatológica da Universidade de Aveiro. Foram consideradas séries climáticas correspondentes a 31 anos de monitorização (1980-2011), o que permite obter taxas médias de recarga em anos hidrológicos com características climáticas médias. Consideraram-se também as séries de dados de monitorização dos anos hidrológicos de 2009/10 e 2010/11, correspondentes aos anos de amostragem das águas subterrâneas e da zona não saturada, respectivamente.

O balanço hidrometeorológico calculado para um ano hidrológico com características climáticas médias encontra-se resumido na Tabela 4.3 e representado graficamente na Figura 4.6.

Tabela 4.3- Balanço hidrometeorológico para um ano hidrológico com características climáticas médias (1980/2011), considerando as estimativas de ETP pelo método de Penman, reserva de solo nula no início do ano hidrológico e capacidade de campo de 100 mm. Dados: estação climatológica da Universidade de Aveiro.

<i>Estação climatológica da Universidade de Aveiro_ano com características climáticas médias</i>													
	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	Total
PP	119.8	120.5	122.6	116.6	86.8	64.0	86.3	71.4	27.7	12.3	15.9	48.8	892.7
ETP	54.2	24.9	14.2	13.9	24.1	59.8	81.3	117.0	128.2	137.2	123.1	82.9	860.7
PP-ETP	65.6	95.6	108.4	102.6	62.7	4.2	5.0	-45.6	-100.5	-124.9	-107.2	-34.1	32.0
Rs	65.6	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	54.4	0.0	0.0	0.0	0.0	720.0
ETR	54.2	24.9	14.2	13.9	24.1	59.8	81.3	117.0	82.1	12.3	15.9	48.8	548.5
EXC	0.0	61.2	108.4	102.6	62.7	4.2	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	344.2
DEF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	46.1	124.9	107.2	34.1	312.2
ΔS	65.6	34.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-45.6	-54.4	0.0	0.0	0.0	0.0

Legenda: PP – Precipitação ETP – Evapotranspiração potencial ETR – Evapotranspiração real Rs – Reserva de solo
 ΔS – Variação na reserva EXC – Excedentes hídricos DEF – Défices hídricos **Valores expressos em mm.**

De acordo com o balanço hidrometeorológico efectuado, num ano com características climáticas médias os excedentes superam ligeiramente os défices, ocorrendo o período excedentário entre Novembro e Abril. Dos 900 mm de chuva anual média, mais de 60% são devolvidos à atmosfera sob a forma de evapotranspiração (550 mm), pelo que aproximadamente 40% (344 mm) corresponde a um excedente hídrico que se vai repartir entre o escoamento superficial e a infiltração profunda.

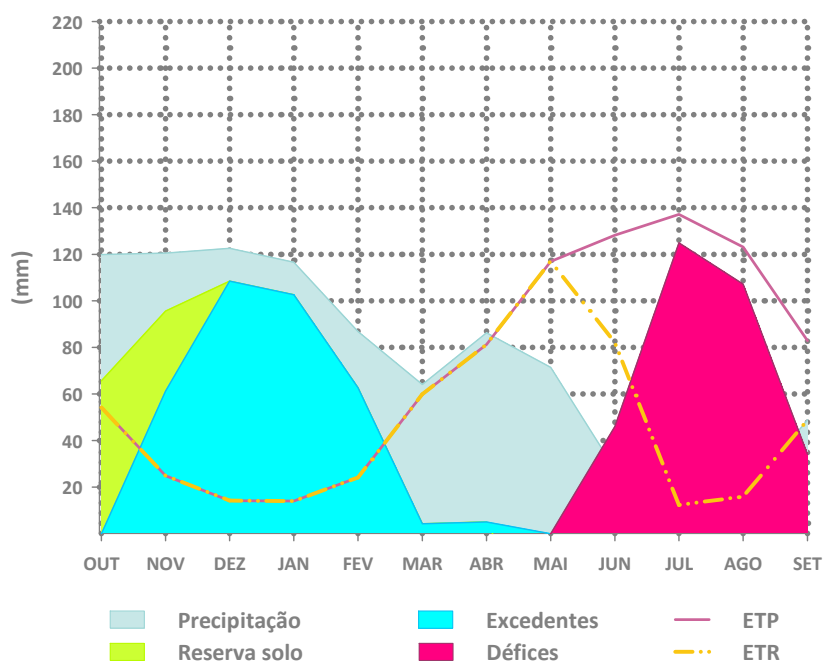


Figura 4.6- Balanço hidrometeorológico para um ano hidrológico com características climáticas médias.

Foram ainda realizados balanços hidrometeorológicos correspondentes aos anos hidrológicos em que se realizaram amostragens, 2009/10 e 2010/11, cujos resultados se encontram resumidos na Tabela 4.4 e representados graficamente na Figura 4.7.

Os dois anos hidrológicos em análise apresentam características muito diferentes. O ano hidrológico de 2009/10 foi um ano bastante húmido, onde os excedentes superaram claramente os défices. A pluviosidade anual atingiu aproximadamente 1100 mm, com perdas por evapotranspiração correspondentes a sensivelmente 40% da precipitação (424 mm). O período excedentário registou-se entre Novembro e Abril, e reuniu cerca de 60% da precipitação em excedentes hídricos (674 mm).

4. Recarga Subterrânea

Tabela 4.4- Balanço hidrometeorológico para os anos de 2009/10 e 2010/11, considerando as estimativas de ETP pelo método de Penman, reserva de solo nula no início do ano hidrológico e capacidade de campo de 100 mm. Dados: estação climatológica da Universidade de Aveiro.

<i>Estação climatológica da Universidade de Aveiro</i>													
2009/10	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	Total
PP	124.2	182.0	218.7	130.1	148.1	140.1	92.1	15.0	30.4	1.3	2.4	13.9	1098.3
ETP	55.7	19.1	11.8	12.4	21.2	52.8	88.3	132.9	129.1	146.0	121.2	79.4	869.9
PP-ETP	68.5	162.9	206.9	117.7	126.9	87.3	3.8	-117.9	-98.7	-144.7	-118.8	-65.5	228.4
Rs	68.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	668.5
ETR	55.7	19.1	11.8	12.4	21.2	52.8	88.3	115.0	30.4	1.3	2.4	13.9	424.3
EXC	0.0	131.3	206.9	117.7	126.9	87.3	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	674.0
DEF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.9	98.7	144.7	118.8	65.5	445.6
ΔS	68.5	31.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2010/11	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	Total
PP	61.8	75.3	90.9	67.9	55.6	60.4	44.7	36.5	13.2	1.8	3.2	21.1	532.4
ETP	46.4	17.0	11.5	14.0	21.6	51.6	87.4	120.6	132.1	124.0	112.4	79.4	817.9
PP-ETP	15.4	58.3	79.4	53.8	34.1	8.8	-42.7	-84.1	-118.9	-122.2	-109.2	-58.3	-285.5
Rs	15.4	73.7	100.0	100.0	100.0	100.0	57.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	546.5
ETR	46.4	17.0	11.5	14.0	21.6	51.6	87.4	93.8	13.2	1.8	3.2	21.1	382.6
EXC	0.0	0.0	53.1	53.8	34.1	8.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	149.8
DEF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	26.8	118.9	122.2	109.2	58.3	435.3
ΔS	15.4	58.3	26.3	0.0	0.0	0.0	-42.7	-57.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Legenda: PP – Precipitação ETP – Evapotranspiração potencial ETR – Evapotranspiração real Rs – Reserva de solo
 ΔS – Variação na reserva EXC – Excedentes hídricos DEF – Défices hídricos. **Valores expressos em mm.**

Já o ano hidrológico de 2010/11 revelou-se mais seco, tendo registado sensivelmente metade da precipitação do ano anterior (530 mm) e perdas por evapotranspiração correspondentes a aproximadamente 70% da precipitação (383 mm), pelo que apenas cerca de 30% da precipitação se reuniu em excedentes hídricos (150 mm), num período excedentário mais curto que o normal, observado entre Dezembro e Março.

Os excedentes hídricos vão-se repartir entre o escoamento superficial e a infiltração. Ferreira (1995) refere taxas de infiltração compreendidas entre 70 a 80% da água de escorrência, que de acordo com os dados do Atlas do Ambiente (<http://sniam.apambiente.pt>) para a região onde se insere a zona de estudo pode variar entre 300 e 400 mm/ano ou entre 400 e 600 mm/ano.

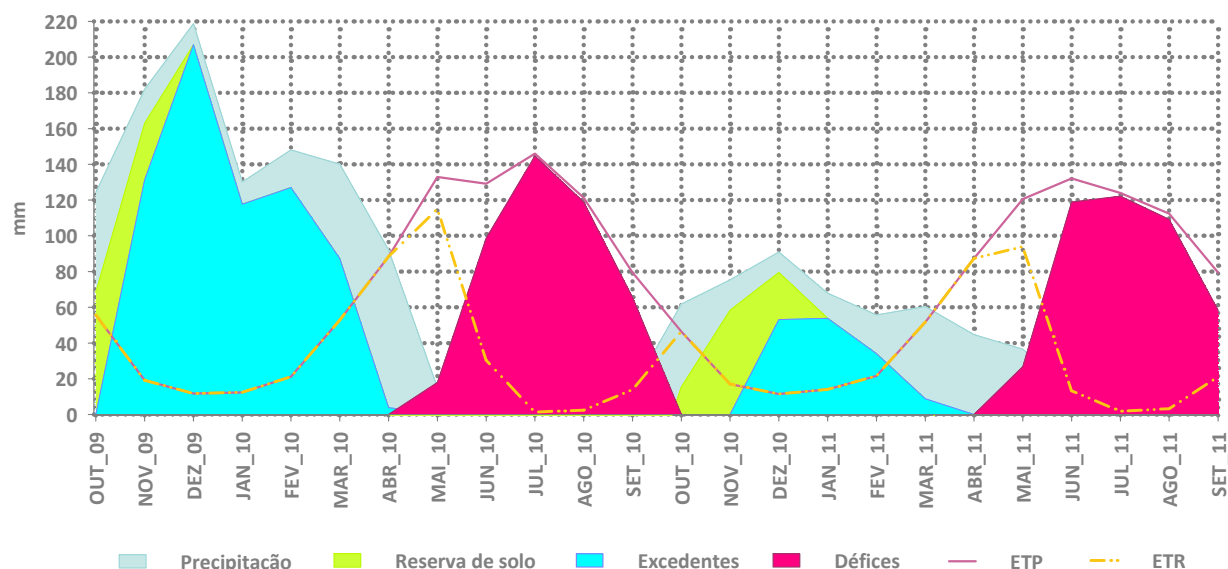


Figura 4.7- Balanço hidrometeorológicos para os anos hidrológicos de 2009/10 e 2010/11.

As percentagens de infiltração profunda propostas, e por exclusão de partes de escoamento superficial, são consistentes com as características geomorfológicas da zona de estudo: topografia muito aplanada, solos predominantemente arenosos com baixa percentagem de finos, rede de drenagem superficial praticamente inexistente, predomínio de zona agrícola e área impermeabilizada pelo urbanismo dispersa e pouco expressiva. Estas características favorecem a infiltração e limitam o escoamento superficial.

Na Tabela 4.5 constam as taxas de recarga calculadas para um ano com características climáticas médias, e para os anos hidrológicos de 2009/10 e 2010/11 tendo em consideração as taxas de infiltração sobre os excedentes hídricos propostas por Ferreira (1995).

Tabela 4.5- Taxas de recarga anual do aquífero superficial, estimadas pelos balanços hidrometeorológicos considerando diferentes percentagens de infiltração dos excedentes hídricos

		% Infiltração		
		70%	75%	80%
Excedentes_1980/2011	344.2			
Recarga		241	258	275
Excedentes_2009/10	674.0			
Recarga		472	506	539
Excedentes_2010/11	149.8			
Recarga		105	112	120
<i>Excedentes e recarga expressos em mm/ano</i>				

Considerando um ano com características climáticas médias, as taxas de recarga calculadas correspondem a 70 a 80% de uma escurrência de aproximadamente 350 mm/ano.

Analizando as taxas de recarga estimadas a partir dos balanços hidrometeorológicos apresentados, constata-se que em anos com características climáticas médias as taxas anuais médias de recarga oscilam aproximadamente entre 240 e 275 mm, correspondendo a cerca de 27 a 31% da precipitação anual média. Assumindo o ano hidrológico de 2009/10 como representativo de um ano húmido, observa-se que as taxas de recarga são aproximadamente o dobro das taxas calculadas para anos com características climáticas médias, variando sensivelmente entre 470 e 540 mm/ano, o que representa 43 a 49% da precipitação média anual. Aplicando o mesmo raciocínio relativamente ao ano hidrológico de 2010/11 enquanto ano representativo de um ano seco, regista-se que as taxas de recarga calculadas são aproximadamente metade das estimadas para anos com características climáticas médias, oscilando sensivelmente entre 100 e 120 mm, o que corresponde a 19 a 23% da precipitação média anual.

As taxas de recarga calculadas constituem aproximações entre excedentes hídricos que reportam à zona de Aveiro e percentagens de infiltração consideradas para a zona de Estarreja, e assumem-se como valores prováveis de recarga potencial do aquífero superficial na zona de estudo.

4.4.2. Método do balanço de massa de cloretos na zona saturada

O balanço de massa de cloretos na zona saturada do aquífero é um método muito versátil, cuja aplicação contempla uma grande variedade de condições climáticas, geológicas e de solo, sendo adequado para estimar taxas de recarga subterrânea que decorrem tanto de processos directos como de processos indirectos.

Os valores de recarga obtidos por este método apresentam uma fiabilidade considerável dado que o balanço de massa de cloretos permite estimar taxas de recarga subterrânea efectiva, isto é, água infiltrada que atinge efectivamente a zona saturada. Acresce ainda o facto dos valores obtidos serem representativos de áreas variáveis, compreendidas entre alguns m² e vários km²,

além de serem métodos válidos para períodos de tempo variáveis, compreendidos entre anos e centenas de anos (Scanlon *et al.*, 2002).

Este método assume que o ião cloreto tem um comportamento conservativo que sob condições estáveis constitui um traçador ambiental não adsorvido. A validade da aplicação do balanço de massa de cloretos depende das seguintes condições:

- a única origem de cloretos na água subterrânea decorre da precipitação e da deposição seca, não ocorrendo qualquer reciclagem de cloretos no aquífero;
- considera-se que os aportes de cloretos decorrentes da precipitação e da deposição seca são constantes no tempo, e ao longo de períodos com extensão considerável;
- a água decorrente da precipitação evapora-se e/ou infiltra-se, sem que se observe um escoamento superficial significativo;
- não ocorre evaporação de água subterrânea a montante dos pontos de amostragem.

De acordo com este método, a recarga anual média de um aquífero é calculada pela equação [4.3] (Allison & Hughes, 1978):

$$R = \frac{P (C_p + C_{ds})}{C_{as}} \quad [4.3]$$

sendo:

- R a recarga subterrânea [$L T^{-1}$];
- P a precipitação média do período de tempo considerado [$L T^{-1}$];
- C_p a concentração média ponderada de cloretos na água da chuva [$M L^{-3}$];
- C_{ds} a quantidade de cloretos na deposição seca [$M L^{-2} T^{-1}$];
- C_{as} a concentração média de cloretos na água subterrânea da região [$M L^{-3}$].

O método foi aplicado à zona de estudo considerando uma série de condições e respectivas limitações associadas:

4. Recarga Subterrânea

- precipitação monitorizada na estação climatológica da Universidade de Aveiro, considerando a série completa (1980/2011) e os anos hidrológicos de 2009/10 e 2010/11. As séries de precipitação utilizadas constituem uma limitação na aplicação do método uma vez que correspondem a chuva monitorizada num local a cerca de 14 km a sul da zona de estudo e mais próximo da costa;
- concentração média de cloretos na água da chuva na zona de estudo igual a 4,43 mg/L (aproximação considerada na secção 4.2.1). Esta aproximação constitui uma limitação na aplicação do método, uma vez que o valor de cloretos na chuva em Estarreja pode ser ligeiramente diferente daquele que foi assumido;
- uma vez que não se dispõe de dados relativos à quantidade de cloretos na deposição seca, assumiu-se que o termo $C_p + C_{ds} \cong C_p$. Esta aproximação constitui outra limitação na aplicação do método, uma vez que a quantidade de cloretos da deposição seca pode ser significativa;
- concentrações médias de cloretos na água subterrânea iguais a 30 mg/L e 10 mg/L. Estes valores correspondem respectivamente, à média das concentrações naturais de cloretos calculadas para a zona de estudo de acordo com a metodologia apresentada na secção 5.4.1, e à mais baixa concentração de cloretos detectada no conjunto das amostras com composição natural no ano de amostragem 2009/10.

Na Tabela 4.6 encontram-se indicadas as taxas de recarga subterrânea estimadas de acordo com as condições enunciadas.

As taxas de recarga subterrânea calculadas pelo balanço de massa de cloretos na zona saturada são bastante influenciadas pelas concentrações naturais de cloretos nas águas subterrâneas, conforme se pode observar na Tabela 4.6. Observa-se que as taxas de infiltração mais elevadas correspondem a concentrações de cloretos nas águas subterrâneas mais baixas, e para qualquer ano em análise constituem cerca de 44% da precipitação média do período considerado. As taxas de infiltração mais baixas correspondem a concentrações de cloretos nas águas subterrâneas mais elevadas, e constituem apenas 15% da precipitação média de qualquer ano em análise.

Tabela 4.6- Taxas anuais de recarga do aquífero superficial na zona de Estarreja, estimadas pelo método do balanço de massa de cloretos.

	<i>Precipitação</i>	<i>[Cl]_{chuva}</i>	<i>[Cl]_{AS}</i>	<i>Recarga</i>
	mm/ano	mg/L	mg/L	mm/ano
Ano hidrológico com características climáticas médias				
	893	4.43	30	132
			10	396
Ano hidrológico 2009/10				
	1098	4.43	30	162
			10	486
Ano hidrológico 2010/11				
	533	4.43	30	79
			10	236

As taxas de recarga calculadas para o aquífero superficial na zona de Estarreja constituem aproximações entre a precipitação, que reporta à zona de Aveiro, as concentrações de cloretos na água da chuva que reportam às zonas de Aveiro e Albergaria-a-Velha, e a ausência de valores para a quantidade de cloretos na deposição seca, e comportam ainda algum grau de incerteza associado às concentrações naturais de cloretos nas águas subterrâneas da zona de estudo. Maior precisão nas estimativas de recarga por este método requer dados específicos da zona relativamente à precipitação, à composição da chuva e à quantidade de cloretos na deposição seca, e concentrações naturais de cloretos nas águas subterrâneas mais robustas.

4.4.3. Método da flutuação do nível freático

O método da flutuação do nível freático é talvez o mais utilizado para estimar taxas de recarga subterrânea. A simplicidade associada a este método, a sua independência relativamente à circulação da água na zona não saturada, e o elevado número de dados normalmente disponíveis, fazem do método da flutuação do nível freático um método de eleição. Com efeito, este método requer apenas dados de monitorização do nível freático e dados de porosidade eficaz do material aquífero.

A aplicação do método da flutuação do nível piezométrico só é válida em aquíferos não confinados. O método parte do pressuposto que a subida do nível freático nestes aquíferos

4. Recarga Subterrânea

decorre exclusivamente da água de recarga que atinge a superfície freática (Healy & Cook, 2002), e nestas condições a recarga será calculada pela equação [4.4]:

$$R = \phi_e \frac{dh}{dt} = \phi_e \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad [4.4]$$

onde:

- R é a recarga subterrânea [$L T^{-1}$];
- ϕ_e é a porosidade eficaz;
- $\frac{\Delta h}{\Delta t}$ é a variação do nível freático h [L] num determinado período de tempo t [T].

Este método considera que entre a chegada da água ao nível freático durante um evento de recarga e a sua redistribuição pelas diversas componentes do balanço hídrico (armazenamento, evapotranspiração, e fluxo subterrâneo) decorre um período de tempo não muito longo, e como tal, o método é particularmente adequado para calcular taxas de recarga considerando períodos de tempo relativamente curtos (horas ou alguns dias) em zonas onde o nível freático se encontra a pouca profundidade, como é o caso da zona de estudo.

Dado que o nível de água medido num poço ou piezómetro é representativo de uma área com, pelo menos, alguns metros quadrados, este método pode ser encarado numa perspectiva mais integradora, e não tanto como um método pontual.

As principais limitações na aplicação deste método encontram-se relacionadas com a representatividade do valor da porosidade eficaz atribuído ao material aquífero, e também com a garantia de que as flutuações nos níveis de água se devem exclusivamente à recarga e não a alterações na pressão atmosférica, à presença de ar retido na zona vadosa, ou a outros factores como as extracções de água subterrânea. Healy & Cook (2002) citam ainda outras limitações associadas a este método:

- aplicação limitada em aquíferos com níveis freáticos profundos, uma vez que as flutuações dos níveis não são tão nítidas devido à maior distância que a água tem de percorrer até atingir o nível freático;

- aplicação limitada quando a localização dos poços ou piezómetros de monitorização dos níveis de água não é representativa da região como um todo, uma vez que as taxas de recarga variam significativamente em função das variações na altitude, geologia, declive topográfico, coberto vegetal, e outros factores da região em estudo.
- aplicação inviável se a taxa de recarga for constante e igualar a taxa de drenagem, uma vez que nestes casos não se registará qualquer flutuação nos níveis de água e o método não conseguirá prever taxas de recarga subterrânea.

Para a aplicação do método foram analisadas várias séries de monitorização de níveis freáticos do aquífero superficial, e seleccionadas somente aquelas onde não se detecta a influência das extracções na própria captação ou em captações que se encontrem nas imediações. Dentro das séries seleccionadas utilizaram-se apenas os dados correspondentes ao mesmo período de monitorização, decorrente entre 2006 e 2011.

O método foi aplicado à zona de estudo utilizando dados de monitorização dos níveis freáticos correspondentes a duas captações localizados nas imediações do CQE (P1 e P2) e numa outra localizada a sul da zona de estudo (163/106), na freguesia de Veiros, e que integra a rede de vigilância do SNIRH do sistema aquífero Quaternário de Aveiro (Figura 4.8).

Conforme se pode observar nos hidrogramas da Figura 4.8, o nível freático encontra-se a poucos metros da superfície topográfica, atingindo maiores profundidades no final do Verão, enquanto no final do Inverno - início da Primavera (Fevereiro-Março) os níveis se encontram mais elevados, presumivelmente em resposta aos três meses mais pluviosos (Novembro, Dezembro e Janeiro) que antecedem este período.

O cálculo da subida do nível freático em cada uma das captações seleccionadas foi realizado de acordo com Healy & Cook (2002), e encontra-se exemplificado na Figura 4.9. Os pontos representados correspondem às profundidades dos níveis freáticos relativamente à altimetria do local da captação, e a variação do nível freático é avaliada para períodos correspondes a um ano hidrológico, ou seja de Outubro a Setembro. A recta de regressão representa a evolução esperada da profundidade do nível freático na ausência de recarga, e o valor ΔH corresponde à diferença entre o pico de menor profundidade da água e a projecção vertical desse ponto na recta de tendência de rebaixamento do nível freático.

4. Recarga Subterrânea

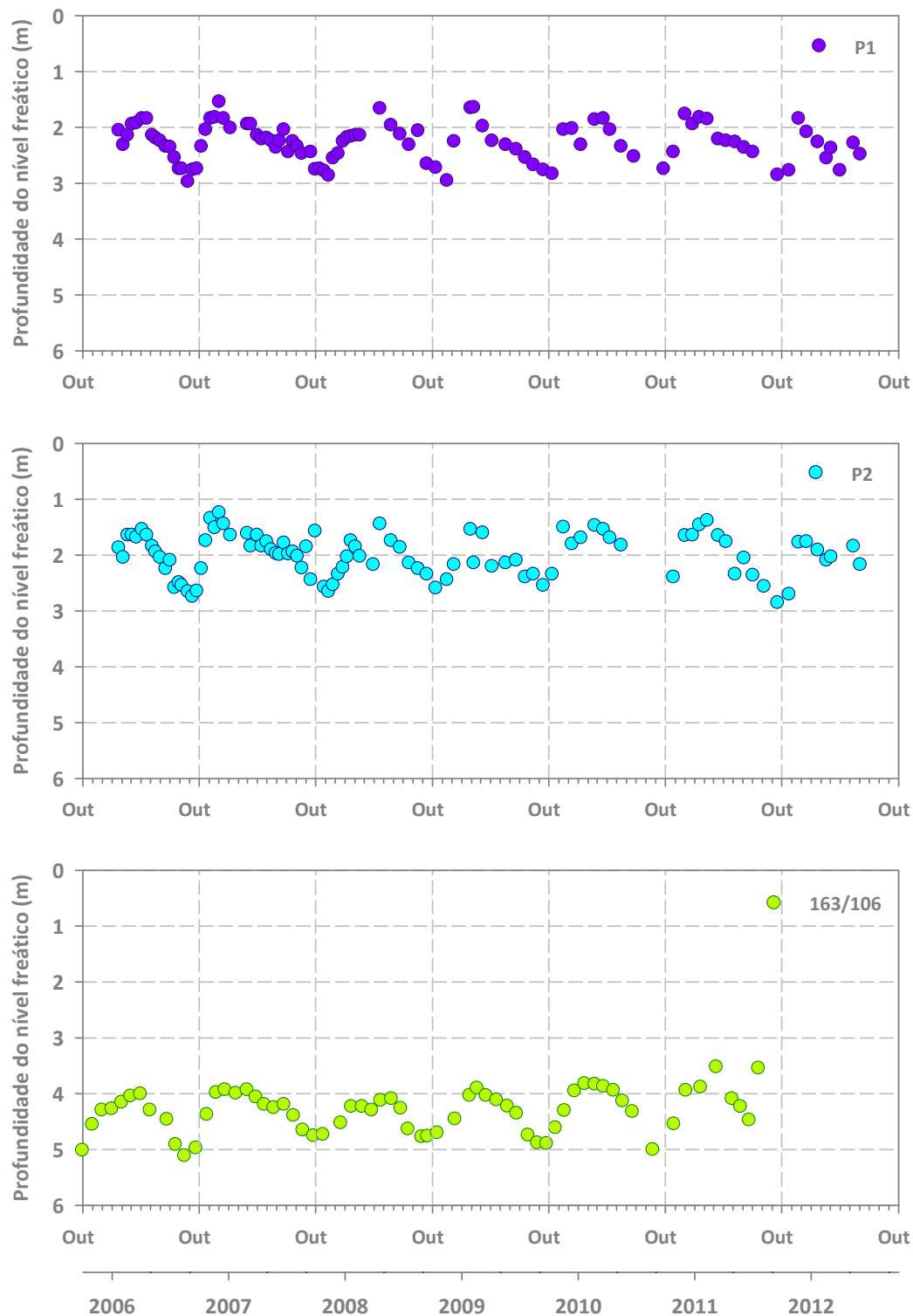


Figura 4.8- Variação da profundidade do nível freático ao longo do período decorrente entre 2006 e 2011 nas três captações seleccionadas para o cálculo da recarga subterrânea aplicando o método da flutuação do nível freático.

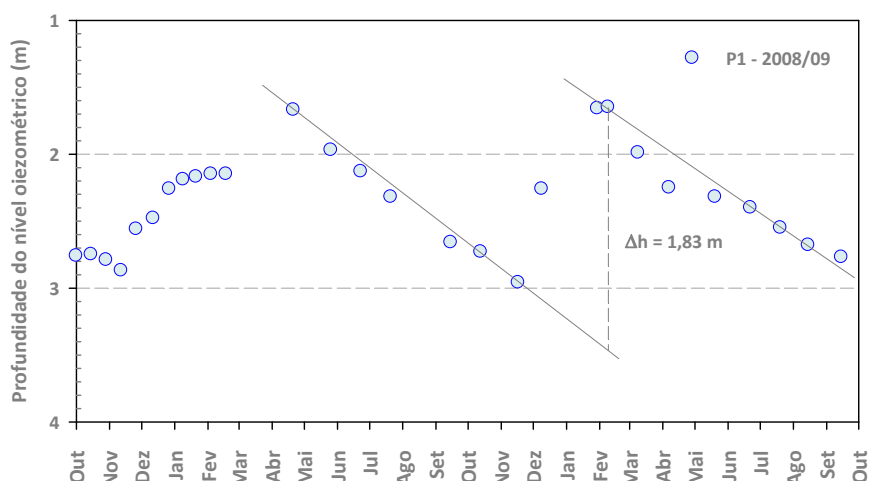


Figura 4.9- Método utilizado para estimar a subida do nível freático nos poços em resposta a eventos de precipitação. ΔH corresponde à diferença entre o pico de menor profundidade da água e a projecção vertical desse ponto na recta de tendência de rebaixamento do nível freático.

Na Tabela 4.7 encontram-se resumidos os valores das flutuações do nível freático (ΔH) registados nas três captações nos cinco anos hidrológicos considerados, observando-se que da estação seca para a estação húmida os níveis registam, em média, uma diferença de 2 m no período considerado.

Tabela 4.7- Flutuações do nível freático nas três captações seleccionadas durante cinco anos hidrológicos.

	$\Delta h \text{ (m)}$		
	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>163/106</i>
2006/07	2.34	2.15	2.65
2007/08	1.84	2.11	1.25
2008/09	1.83	1.72	2.21
2009/10	2.39	2.47	1.67
2010/11	1.36	1.46	2.50

As taxas de recarga subterrânea foram calculadas segundo a equação [4.4], considerando uma porosidade eficaz de 20%, correspondente à determinação de Barradas (1992) na zona de estudo, e encontram-se indicadas na Tabela 4.8.

Observa-se que as taxas de recarga subterrânea calculadas pelo método da flutuação do nível freático são bastante elevadas em qualquer um dos pontos seleccionados, porém os valores obtidos na captação 163/106 nos anos hidrológicos de 2009/10 e 2010/11 são incoerentes

4. Recarga Subterrânea

relativamente aos correspondentes valores obtidos nas captações P1 e P2, e perdem consistência considerando as características climáticas de cada um dos anos hidrológicos obtidas pelos balanços hidrometeorológicos (secção 4.1), húmido o primeiro, e seco o segundo.

Tabela 4.8- Taxas de recarga anuais do aquífero superficial na zona de Estarreja, calculadas pelo método da flutuação do nível piezométrico.

	<i>Recarga (mm/ano)</i>		
	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>163/106</i>
Ano hidrológico com características climáticas médias			
	390	396	411
Ano hidrológico 2009/10			
	478	494	334
Ano hidrológico 2010/11			
	272	292	500

Uma análise detalhada à evolução dos níveis nestes dois anos hidrológicos, revela que no ano 2009/10 os níveis apresentam uma evolução regular, mas o mesmo não se pode concluir para o ano 2010/11 que regista valores anormalmente elevados nos meses de Março e Julho de 2011. De acordo com a informação disponível no *site* do SNIRH, a manutenção das estações de monitorização automáticas encontra-se suspensa desde Março de 2010, alertando para o facto de os dados disponibilizados poderem não ser totalmente fiáveis. Como tal, apenas serão considerados representativos os valores de recarga obtidos com as séries das captações P1 e P2.

Porém os valores propostos contam com algumas limitações, nomeadamente:

- idealmente a frequência de monitorização dos níveis freáticos do aquífero superficial deveria ser semanal, o que permitiria traçar rectas de ajuste mais precisas e, implicitamente, obter com maior precisão os valores das flutuações freáticas;
- o número de anos de monitorização de níveis freáticos deveria ser muito superior ao apresentado, o que possibilitaria apresentar uma taxa média de recarga subterrânea muito mais robusta e comparável às obtidas pelos outros métodos;
- as captações monitorizadas encontram-se relativamente próximas uma da outra, e localizam-se nas imediações do CQE, não cobrindo toda a zona de estudo de uma maneira uniforme como seria desejável;

- a zona de estudo dispõe apenas de uma única determinação de porosidade eficaz determinada por métodos empíricos em areias de duna. Contudo, o valor determinado é muito semelhante ao valor médio apresentado em Healy & Cook (2002) para areias finas (21%).

Apesar de todas as limitações enunciadas, optou-se por aplicar este método aos dados disponíveis uma vez que as estimativas de recarga subterrânea decorrentes reportam directamente à zona de estudo.

4.4.4. Análise dos valores de recarga subterrânea estimados pelos diferentes métodos

Na Tabela 4.9 encontram-se sintetizadas as taxas anuais de recarga subterrânea estimadas pelos três métodos aplicados, considerando um ano com características climáticas médias, e os anos hidrológicos de 2009/10 e 2010/11. Analisando os valores da tabela, observa-se que as estimativas decorrentes da aplicação de cada método apresentam diferentes ordens de magnitude, confirmando as limitações anteriormente apontadas associadas quer aos métodos, quer aos dados utilizados.

Tabela 4.9- Síntese das taxas de recarga anual do aquífero superficial na zona de Estarreja, estimadas através dos métodos de Penman-Grindley, balanço de massa de cloretos, e flutuação do nível freático, nos três períodos considerandos.

	<i>Penman-Grindley</i>	<i>Balanço de massa de cloretos</i>	<i>Flutuação do nível freático</i>
Ano hidrológico com características climáticas médias	240 - 260 - 275	130 - 400	390 - 400
Ano hidrológico 2009/10	470 - 500 - 540	160 - 500	480 - 500
Ano hidrológico 2010/11	105 - 110 - 120	80 - 240	270 - 290
			<i>Dados em mm/ano</i>

Considerando um ano com características climáticas médias, o método da flutuação do nível freático é aquele que prevê taxas de recarga mais elevadas no aquífero superficial na zona de Estarreja. Apesar dos valores estimados se basearem em dados de monitorização mensal realizada num período de apenas cinco anos, apresentam a grande vantagem de reportarem a dados que são específicos da zona de estudo e de representarem uma taxa de recarga

subterrânea efectiva, pelo que provavelmente as taxas de recarga obtidas por este método serão as que melhor reflectem as condições naturais observadas na zona de Estarreja.

A taxa de recarga prevista pelo balanço de massa de cloretos na zona saturada regista valores semelhantes aos obtidos pelo método da flutuação do nível freático se a média das concentrações naturais de cloretos nas águas subterrâneas forem baixas. Contudo se estas concentrações forem superiores, e em igualdade de circunstâncias das restantes variáveis, os valores de recarga subterrânea afastam-se bastante dos obtidos pelo método da flutuação do nível freático. Convém no entanto ter presente que a precipitação na zona de Estarreja pode ser superior à registada na zona de Aveiro, a concentração de cloretos na água da chuva pode ser superior à assumida, e a quantidade de cloretos na deposição seca pode ser significativa.

As taxas de recarga previstas pelo método de Penman-Grindley apresentam os valores mais baixos dos três métodos considerados, se se excluir o valor mais baixo de recarga obtido pelo método do balanço de massa de cloretos. Os valores obtidos pelo método de Penman-Grindley são 30 a 40% inferiores às correspondentes taxas de recarga obtidas pelo método da flutuação do nível freático. Rushton & Ward (1979) consideram que o método de Penman-Grindley subestima as taxas de recarga calculadas para uma determinada zona quando comparado com outros métodos (lisímetros, traçadores e análise de hidrogramas). Curiosamente, no ano hidrológico de 2009/10 (ano húmido), as taxas de recarga obtidas por este método aproximam-se bastante das obtidas pelos outros dois métodos, destacando-se a importância da evapotranspiração no cálculo da recarga pelo método de Penman-Grindley.

Acresce ainda que as taxas de recarga previstas por este método para a zona de Estarreja apresentam várias incertezas associadas: a variação dos parâmetros climatológicos na zona de estudo pode apresentar diferenças significativas relativamente à zona de Aveiro, desconhece-se com precisão as características do escoamento superficial na zona, e os valores estimados representam taxas de recarga potencial, o que por si só aporta algum grau de incerteza.

A aplicação e comparação de vários métodos no cálculo da recarga subterrânea na zona de estudo veio realçar a importância de usar métodos que:

- reportem especificamente à zona de estudo;

- representem a variabilidade espacial e temporal associada aos processos de recarga;
- estimem taxas de recarga subterrânea efectiva.

Qualquer um dos métodos aplicados confirma ainda a importância das características climáticas observadas em cada ano hidrológico nos volumes de água disponíveis para a recarga subterrânea.

Comparam-se ainda as magnitudes das taxas de recarga médias estimadas neste trabalho com as obtidas por Ordens (2007) através dos mesmos métodos (Tabela 4.10).

Não obstante as diferenças registadas nas taxas de recarga estimadas por métodos distintos, dentro de cada método, observa-se que os valores obtidos têm sensivelmente a mesma magnitude, e que as diferenças observadas podem decorrer do número dados de cada série considerada no cálculo das taxas de recarga.

Tabela 4.10- Comparação das taxas médias de recarga anual do aquífero superficial na zona de Estarreja obtidas em 2007 e em 2012.

	<i>Penman-Grindley</i>	<i>Balanço de massa de cloretos</i>	<i>Flutuação do nível freático</i>
Neves (2013)	240 - 260 - 275	130 - 400	400
Ordens (2007)	225 - 230 - 260	150 - 550	460
<i>Dados em mm/ano</i>			

Os três métodos aplicados estimaram taxas médias de recarga para o aquífero superficial na zona de Estarreja que apresentam alguma variabilidade. Qualquer um dos métodos aplicados recorreu a aproximações, que aportam incerteza na magnitude da recarga estimada. Porém, o método da flutuação dos níveis freáticos recorreu a dados que reportam directamente à zona de estudo, sendo por isso o método que é alvo de menos aproximações. Acresce ainda o facto de se observar uma consistência entre os valores de recarga obtidos por este método e pelo método do balanço de massa de cloretos (considerando concentrações baixas de cloretos nas águas subterrâneas).

4. Recarga Subterrânea

Como tal, o valor proposto para a taxa de recarga do aquífero superficial na zona de Estarreja é 400 mm/ano. Este valor corresponde a uma taxa de recarga bastante elevada mesmo em regiões com clima temperado húmido como é o caso da zona de estudo.

Se num ano com características climáticas médias, a precipitação anual média na zona de Estarreja for da mesma ordem de grandeza da registada na zona de Aveiro (900 mm), a taxa de recarga proposta corresponde aproximadamente a 45% da precipitação. Contudo, a zona de estudo apresenta várias características que favorecem a infiltração e limitam o escoamento superficial da água decorrente da precipitação, viabilizando recargas subterrâneas elevadas:

- zona bastante húmida com precipitações médias elevadas que poderão exceder os 1000 mm/ano, de acordo com a série de dados de precipitação disponíveis para o período decorrente entre 1956 e 1971 da antiga estação meteorológica de Estarreja;
- topografia muito aplanada com declives suaves;
- solos predominantemente arenosos com baixa percentagem de finos;
- elevada permeabilidade das formações aquíferas, particularmente das areias de duna;
- reduzida espessura da zona não saturada, avaliada em 2 m;
- rede de drenagem superficial praticamente inexistente;
- predomínio de zona agrícola e área impermeabilizada pelo urbanismo dispersa e pouco expressiva.

Apesar da taxa de recarga do aquífero profundo decorrente da infiltração directa da precipitação ser a mesma observada no aquífero superficial, o volume de água que vai alimentar aquela unidade aquífera será previsivelmente menor uma vez que se encontra circunscrito à zona onde a camada de lodos semi-confinantes está ausente, tal como descrito no capítulo 2 (Geologia) e no capítulo 3 (Hidrogeologia).

5. QUIMISMO E CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Durante a presente investigação, o sistema aquífero Quaternário de Aveiro foi alvo de estudos detalhados de hidrogeoquímica na área correspondente à zona de estudo. Foram recolhidos dados de qualidade para estudar as características químicas das águas subterrâneas, as relações com a mineralogia aquífera, e a contaminação que afecta particularmente a unidade superficial deste sistema aquífero.

A metodologia seguida contempla a identificação das principais características químicas das águas subterrâneas do sistema aquífero com a determinação das concentrações naturais das águas da unidade aquífera superficial através de uma metodologia proposta e testada na zona de estudo, e a identificação dos processos responsáveis pela composição e evolução química das águas subterrâneas através do estudo e comparação das composições químicas da água da chuva e das águas subterrâneas mediante a determinação de razões iónicas, razões molares e cálculo dos índices de saturação das águas relativamente às fases minerais mais abundantes, determinação e análise das características redox do aquífero superficial através de indicadores geoquímicos seguindo uma metodologia própria para o efeito, e a caracterização da contaminação com a identificação das potenciais zonas de emissão e recepção de contaminantes, condições do meio e processos que favorecem a sua degradação.

Realizou-se ainda uma análise à evolução temporal do quimismo das águas subterrâneas, e uma avaliação à qualidade das águas subterrâneas comparando os níveis das substâncias

químicas presentes nas águas com valores de referência estabelecidos na legislação nacional ou internacional.

O sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja tem sido alvo de inúmeros estudos de carácter hidrogeológico e ambiental face aos graves problemas de contaminação que afectam aquela zona. Investigações realizadas no passado (Hall *et al.*, 1985, 1987, 1988; Ferreira da Silva, 1989; Fonseca *et al.*, 1992; Barradas, 1992; Inácio, 1993; Ferreira, 1995; Inácio *et al.*, 1998; Leitão, 1996; Costa *et al.*, 2001; Ordens, 2007; Cachada *et al.*, 2008), desenvolvidas em solos, sedimentos de linhas de água, águas superficiais e águas subterrâneas, revelaram elevados índices de contaminação.

Um dos estudos mais recentes aplicou métodos electromagnéticos na zona de estudo que revelaram a existência de uma anomalia com condutividade eléctrica aparente superior a 20 mS/cm num meio onde esta propriedade é inferior a 5 mS/cm (Ordens, 2007). Nesta zona anómala individualizam-se dois núcleos associados à pluma de contaminação, aparentemente sem qualquer ligação entre eles (Figura 5.1).

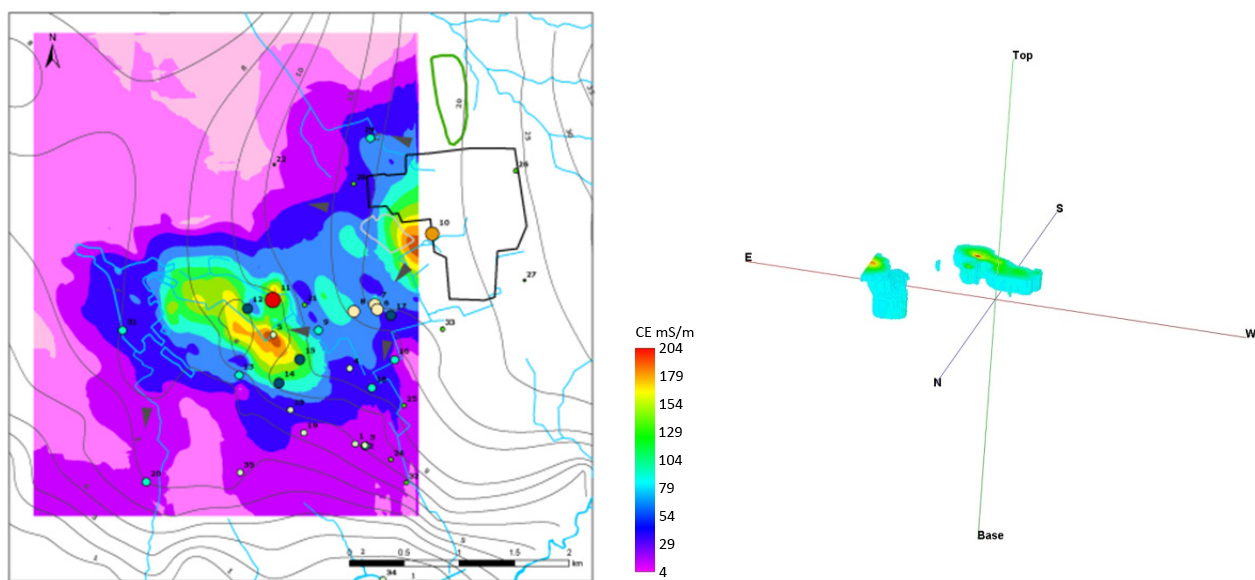


Figura 5.1- Pluma de contaminação identificada por métodos geofísicos. Destaca-se a existência de dois núcleos, um junto ao CQE com desenvolvimento em profundidade, e outro junto à vala do Canedo com maior extensão horizontal (Ordens, 2007).

Um dos núcleos localiza-se junto ao Parque de Lamas da CIRES, acompanha a secção inicial da vala de S. Filipe, e embora apresente extensão horizontal reduzida, apresenta desenvolvimento

em profundidade sugerindo que a pluma de contaminação poderá migrar para níveis mais profundos do sistema aquífero. O outro núcleo, localizado mais Oeste, acompanha a vala do Canedo, apresenta maior extensão horizontal mas pouco desenvolvimento em profundidade, estando aparentemente confinado à unidade aquífera superficial. Este núcleo poderá estar associado à fuga de efluentes de uma conduta identificada por Barradas *et al.* (1991) que, segundo os autores, teria origem provável no CQE e descarregava os efluentes na vala do Canedo em local não identificado.

5.1. Amostragem

A campanha de amostragem de águas subterrâneas realizada no âmbito da presente investigação teve como objectivo principal a recolha de dados para:

- caracterizar as águas subterrâneas das duas unidades aquíferas do ponto de vista hidroquímico;
- definir as concentrações naturais das águas subterrâneas do sistema aquífero;
- identificar os principais processos geoquímicos responsáveis pela evolução química das águas subterrâneas;
- avaliar as condições redox do sistema aquífero;
- identificar e caracterizar os processos de contaminação que afectam a unidade aquífera superficial, e potencialmente a unidade aquífera profunda;
- identificar as condições do meio ou processos que favorecem a atenuação e/ou degradação dos potenciais contaminantes;
- avaliar a qualidade das águas subterrâneas na zona de estudo.

A recolha de dados de hidroquímica envolveu uma metodologia, desde o dimensionamento da rede de amostragem, aos procedimentos de campo observados na recolha das amostras, que se encontra sintetizada no organigrama da Figura 5.2.

5. Quimismo e Contaminação das Águas Subterrâneas

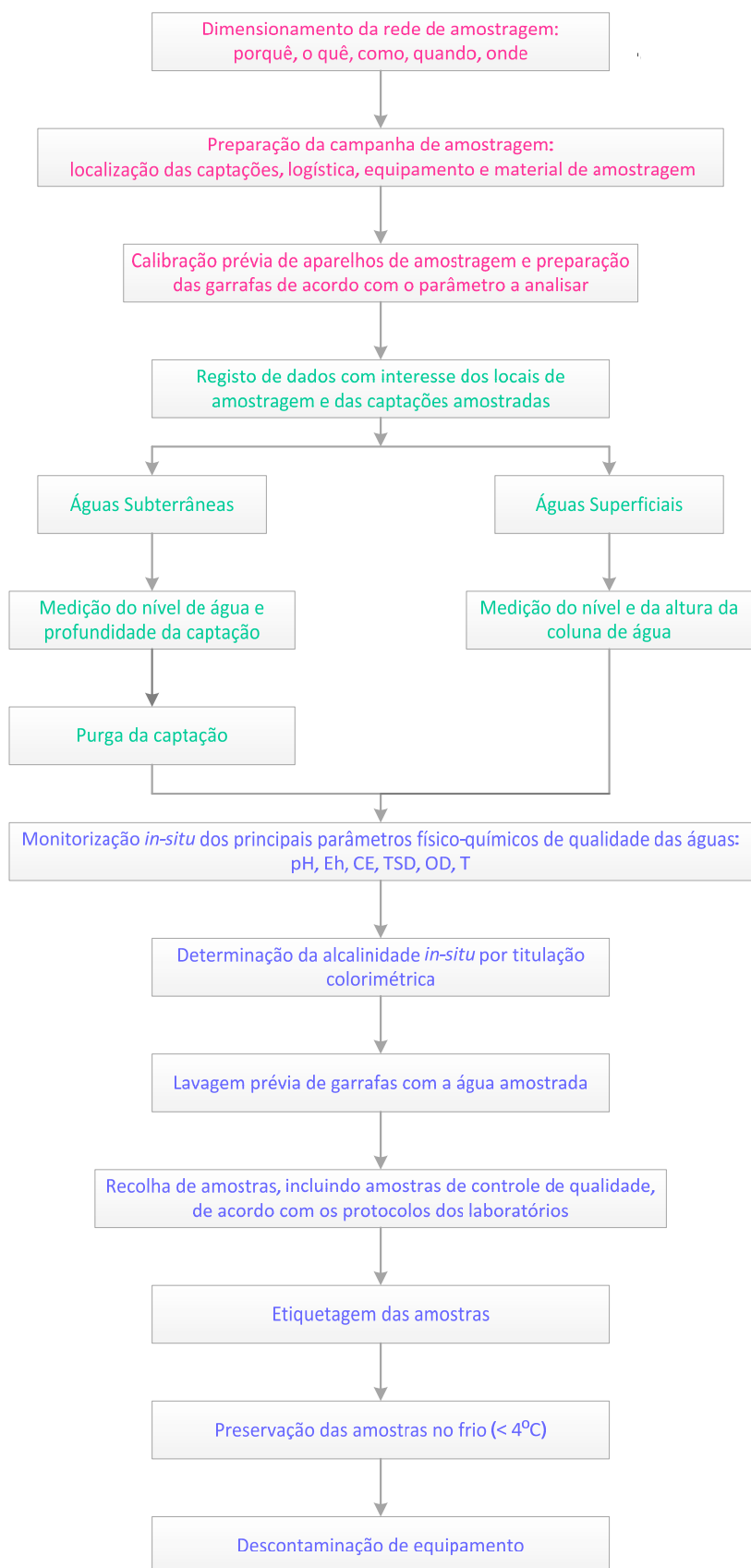


Figura 5.2- Etapas observadas na amostragem das águas subterrâneas e água superficial na zona de Estarreja.

Nesse sentido, após a inventariação de vários pontos de água foram previamente seleccionados os necessários para se dimensionar uma rede amostragem representativa e adequada aos objectivos delineados.

A rede de amostragem inicialmente prevista contemplava amostragem a 48 pontos de água: 31 do aquífero superficial, 16 do aquífero profundo, e ainda amostragem a um ponto de água superficial da lagoa de Veiros, local de descarga aquífera na zona de estudo (Figura 5.3).

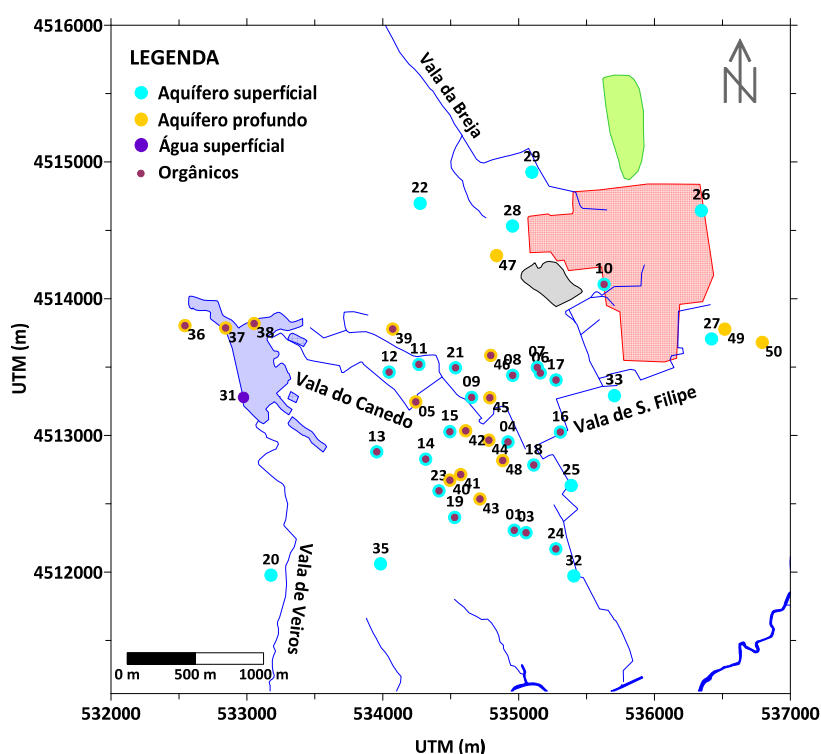


Figura 5.3- Rede de amostragem de águas subterrâneas inicialmente prevista.

Para caracterizar o quimismo e a contaminação das águas do aquífero superficial considerou-se que seria vantajoso seleccionar maior parte dos pontos de água que integraram a rede de amostragem no estudo realizado por Ordens (2007) na mesma área de estudo, uma vez que:

- a maioria se localiza na zona afectada pela pluma de contaminação,
- a rede integra um número restrito de captações que se localizam em zonas presumivelmente isentas de contaminação viabilizando, à partida, a determinação das concentrações naturais desta unidade aquífera;
- permite uma análise à evolução temporal do quimismo das águas.

Assim, dos 31 pontos de água da rede de Ordens (2007) foram seleccionados para integrarem a rede de 2010 os pontos 1, 3, 6, 7, 9, 10, 12, 14, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 32, 33, 35, 60.

Relativamente à rede de amostragem definida para caracterizar o aquífero profundo, diversos problemas inviabilizaram a amostragem dos pontos de água subterrânea inicialmente seleccionados:

- treze pontos de água subterrânea, propriedade da Quimigal e da CIRES e que correspondem a furos com acesso restrito, protegidos por vedações, necessitam de chave para aceder às captações. Foram desenvolvidos contactos com as empresas proprietárias no sentido de obter as devidas autorizações, no entanto sem qualquer sucesso. Refira-se que algumas das instalações apresentam um aspecto de abandono, tratando-se presumivelmente de captações que foram desactivadas no passado devido a problemas de qualidade da água;
- dois pontos de água subterrânea, propriedade da Câmara Municipal de Estarreja, terão sido desactivados;
- um ponto de água subterrânea, propriedade de um particular, embora em funcionamento tem tratamento, pelo que a água captada não é representativa do aquífero.

Esta limitação inviabilizou que se cumprissem alguns dos objectivos estabelecidos para esta investigação, nomeadamente, a adequada caracterização do quimismo desta unidade aquífera mais profunda, a avaliação do estado qualitativo das suas águas e a avaliação das relações que eventualmente se estabelecem com a unidade aquífera superior. Porém, durante a campanha de amostragem teve-se acesso a três pontos de água que captam esta unidade aquífera. No entanto, apenas dois deles apresentaram condições para serem amostrados, uma vez que a profundidade do nível de água no ponto 57 (11 m) não permitiu a recolha de água para análise devido a limitações associadas ao tipo de bomba de extracção utilizada (Figura 5.4).

Com efeito, grande parte das captações na zona de Estarreja corresponde a furos verticais de pequeno diâmetro (2" a 2,5"), localmente designados por sondas ou pontas filtrantes. O pequeno diâmetro da captação não admite a colocação de bombas submersíveis no seu interior, sendo a água extraída por aspiração. Por este motivo, a exploração da água

subterrânea só é viável quando o nível hidrodinâmico se situa a profundidades sensivelmente não superiores a 7 m (Figura 5.4).



Figura 5.4- À esquerda, piezômetro 57 que capta o aquífero profundo com nível a 11 m de profundidade. À direita ponta filtrante que capta o aquífero superficial, sendo possível observar a pequena profundidade a que se encontra o nível de água nesta unidade aquífera.

A rede de amostragem foi redefinida ficando reduzida a 35 pontos de água (Figura 5.5).

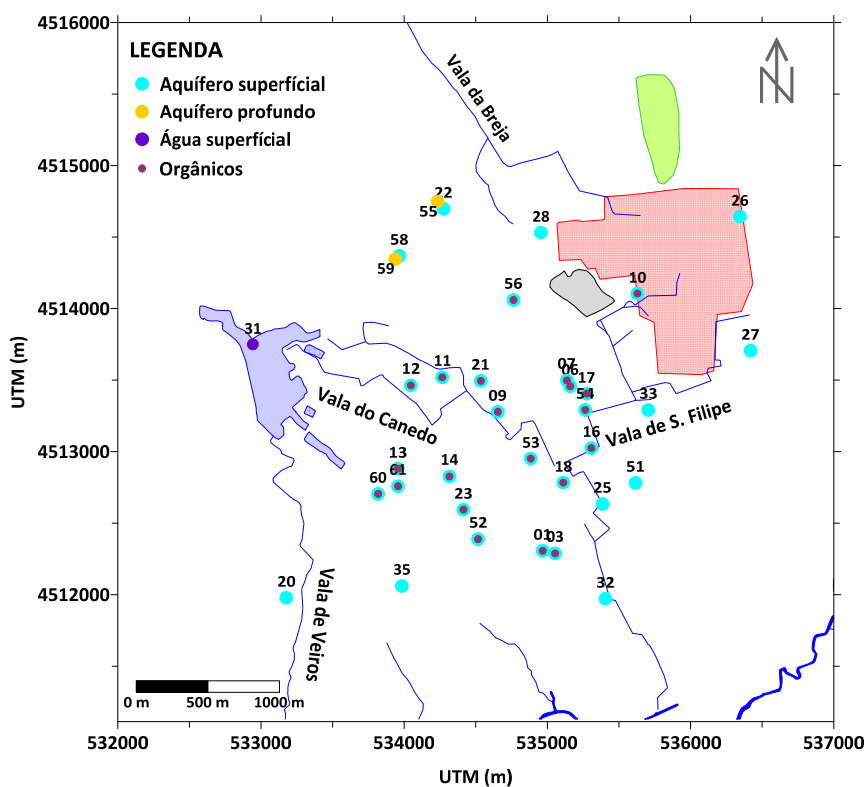


Figura 5.5- Rede de amostragem de águas subterrâneas executada.

5. Quimismo e Contaminação das Águas Subterrâneas

Dos 35 pontos seleccionados, 32 captam o aquífero superficial, dois o aquífero profundo e um corresponde à água da lagoa de Veiros. Os pontos de água subterrânea amostrados correspondem a furos (#14), pontas filtrantes (#9), piezómetros (#9) e poços de grande diâmetro (#2) (Figura 5.6)



Figura 5.6- Vários tipos de captações amostradas. Da direita para a esquerda, e de cima para baixo, furo, ponta filtrante, piezómetro e poço.

A campanha de amostragem de águas subterrâneas decorreu entre 6 e 16 de Julho de 2010, e foram recolhidas amostras para análise química multi-elementar, carbono orgânico total (COT) e ainda para análise a uma selecção de compostos orgânicos voláteis (tetracloroetileno, tricloroetileno, 1,1-dicloroetano, cis-1,2-dicloroetano, trans-1,2-dicloroetano, cloreto de vinil, clorofórmio, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, benzeno) e semi-voláteis (anilina e mononitrobenzeno).

A amostragem das águas subterrâneas obedeceu, tanto quanto possível, a uma série de procedimentos na sua recolha com a finalidade de garantir amostras representativas das

unidades aquíferas, que forneçam dados de qualidade para os fins a que se destinam, tendo-se procurado ter procedimentos consistentes durante toda a amostragem (Figura 5.2).

Assim, e sempre que possível, nos pontos de água amostrados procedeu-se ao registo da profundidade do nível de água e das profundidades das captações (Figura 5.7) antes de se iniciar a purga das mesmas com vista à renovação da água que se encontra no seu interior e obter água representativa do aquífero.



Figura 5.7- Medição da profundidade do nível de água e da captação.

Para verificar a representatividade da amostra monitorizaram-se os principais parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas (pH, potencial redox (Eh), condutividade eléctrica (CE), total de sólidos dissolvidos (TSD), oxigénio dissolvido (OD) e temperatura (T)) numa célula de fluxo até se alcançar a estabilização dos valores monitorizados (Figura 5.8).

Na monitorização dos parâmetros físico-químicos utilizaram-se eléctrodos *HANNA® Instruments* previamente calibrados com soluções-padrão. Os eléctrodos foram introduzidos numa célula de fluxo ligada directamente à água bombeada das captações, o que permitiu a monitorização em contínuo dos principais parâmetros físico-químicos sem contacto directo com a atmosfera (Figura 5.8). Os valores do potencial redox foram posteriormente corrigidos relativamente ao eléctrodo de hidrogénio de referência.



Figura 5.8- Monitorização dos parâmetros físico-químicos na célula de fluxo em ligação directa com a água bombeada da captação.

Após a estabilização dos parâmetros físico-químicos, procedeu-se à determinação da alcalinidade total (em mg/L CaCO_3) das águas amostradas através da titulação colorimétrica com solução indicadora verde de bromocresol de 100 ml de amostra com ácido sulfúrico 0,16 N (ou 1,6 N quando o $\text{pH} \geq 6.0$) até se atingir $\text{pH} \approx 4,5$ ou 8,3 (Figura 5.9). Em cada ponto amostrado realizaram-se três determinações de alcalinidade para controlar o erro associado às leituras, aceitando-se apenas aquelas com diferenças inferiores a 10 mg/L.



Figura 5.9- Determinação da alcalinidade por titulação colorimétrica das águas amostradas e *kit* HACH® utilizado nessas determinações.

Concluídos todos os procedimentos descritos, procedeu-se por fim à recolha das amostras de água (incluindo uma amostra duplicada para controle de qualidade) de acordo com os protocolos fornecidos pelos laboratórios de análises (Tabela 5.1):

- 60 ml de água filtrada *in-situ* para análise multi-elementar, acidificada a pH < 2 (1% v/v HNO₃ ultrapuro Aristar®) após a recolha;
- 60 ml de água filtrada *in-situ*, para análise dos aniões cloreto (Cl), fluoreto (F), brometo (Br), nitrato (NO₃), nitrito (NO₂), fosfato (PO₄) e sulfato (SO₄);
- 500 ml de água filtrada *in-situ* para análise de mercúrio, acidificada a pH < 2 (1% v/v HNO₃ ultrapuro sem Hg Aristar®) após a recolha;
- 50 ml de água para análise de COT, acidificada a pH < 2 (1% v/v H₂SO₄ ultrapuro Aristar®) após a recolha;
- 40 ml de água para análise de compostos orgânicos voláteis;
- 40 ml de água para análise de cloreto de vinil; amostra recolhida em triplicado;
- 1000 ml de água para análise de compostos orgânicos semi-voláteis.

Consoante as características específicas dos parâmetros a analisar, foram observados diferentes procedimentos de preservação das amostras a fim de garantir a estabilidade dos parâmetros mais instáveis (Tabela 5.1):

- as garrafas e *vials* destinados à recolha de amostras para análise de compostos orgânicos foram fornecidas pelos respectivos laboratórios analíticos já preparadas (Agência Portuguesa do Ambiente, I.P., e CESAB);
- as garrafas destinadas à recolha de amostras para análise dos restantes parâmetros foram previamente preparadas em laboratório para evitar a contaminação cruzada: as garrafas foram imersas em solução ácida durante 24 horas, e posteriormente lavadas com água desionizada;
- as amostras destinadas a análise de parâmetros susceptíveis de reacções fotoquímicas, como é o caso do Hg, COT e dos compostos semi-voláteis, foram recolhidas em frascos de vidro escuro, e as rolhas revestidas com folha de alumínio;

Tabela 5.1- Protocolo seguido na amostragem de águas subterrâneas e amostra de água superficial de acordo com os parâmetros a analisar.

# amostras	Parâmetros	Método analítico	Laboratório	Volume de amostra	Garrafa	Filtragem 0,45 µm	Preservação		Observações
							Química	Térmica	
1	Multi-elementar	ICP-MS (OES)	ACTLABS Canadá	60 ml	HDPE	Sim	HNO ₃ ultrapuro	—	Enxaguar o frasco 3 vezes com a amostra filtrada. Encher o frasco
1	F, Cl, NO ₂ _N, Br, NO ₃ _N, PO ₄ _P, SO ₄	IC	ACTLABS Canadá	60 ml	HDPE	Sim	—	—	Enxaguar o frasco 3 vezes com a amostra filtrada. Encher o frasco
1	Hg	AAE-CV	LRA-APA Lisboa	500 ml	Vidro escuro com rolha de vidro revestida com folha de alumínio	Sim	HNO ₃ ultrapuro sem Hg	< 4° C	Enxaguar o frasco 3 vezes com a amostra filtrada. Encher o frasco
1	COT	ISP	LRA-APA Lisboa	50 ml	Vidro escuro com rolha de teflon revestida com folha de alumínio	Não	H ₂ SO ₄ ultrapuro	< 4° C	Enxaguar o frasco 3 vezes com a amostra filtrada. Encher o frasco
1	COSVs	GC-MS	LRA-APA Lisboa	1000 ml	Vidro escuro com rolha de teflon revestida com folha de alumínio	Não	—	< 4° C	Enxaguar o frasco 3 vezes com a amostra filtrada. Encher o frasco
1	COVs	GC-MS	LRA-APA Lisboa	40 ml	Vials com septo de teflon e silicone	Não	—	< 4° C	Não enxaguar. Encher o vial completamente sem bolhas de ar
3	Cloreto de vinilo	GC-MS	CESAB LABS Mealhada	40 ml	Vials com septo de teflon e silicone	Não	—	< 4° C	Não enxaguar. Encher o vial completamente sem bolhas de ar

- as amostras destinadas a análise de compostos orgânicos voláteis foram recolhidas em *vials* com septo de teflon e silicone;
- nos restantes casos as amostras foram colhidas em garrafas de polietileno de elevada densidade (HDPE) com tampa de rosca;
- com excepção dos *vials* destinados a análise de compostos orgânicos, todas as outras garrafas, e respectivas tampas, foram enxaguadas três vezes com a água a ser amostrada antes da recolha. No caso das amostras filtradas, as garrafas foram enxaguados com água filtrada;
- as amostras destinadas a análise de espécies dissolvidas foram filtradas *in-situ* com filtros de membrana 0,45 µm Milipore®HA;
- as amostras destinadas a análise de compostos orgânicos foram recolhidas com luvas de nitrilo;
- os ácidos destinados à estabilização química das amostras foram adicionados *in-situ* após a recolha das mesmas para evitar a lixiviação/adsorção de metais à garrafa;
- para minimizar a perda de espécies químicas por volatilização, as garrafas foram completamente cheias, sem bolhas de ar no interior ou espaço vazio entre a amostra e a tampa;
- todas as amostras foram imediatamente preservadas no frio (< 4°C) em arca frigorífica portátil após a sua recolha;
- os *vials* destinados à análise de compostos orgânicos voláteis foram acondicionados numa grade para minimizar a perturbação das amostras durante o transporte.

Concluídos todos os procedimentos de amostragem em cada ponto amostrado, todo o material foi descontaminado com água destilada, e tomaram-se notas sobre o local, a captação ou qualquer aspecto particular da amostragem que se consideraram relevantes para a interpretação posterior dos dados.

Ao fim de cada dia de campanha os aparelhos utilizados na amostragem foram limpos e calibrados em laboratório.

Consoante os parâmetros a analisar, as amostras foram enviadas para os respectivos laboratórios respeitando os períodos que devem ser observados entre a sua recolha e a sua análise.

5.2. Métodos analíticos

As determinações analíticas efectuadas aos diversos parâmetros das águas amostradas foram realizadas em diversos laboratórios:

- *Activation Laboratories Ltd* (ACTLABS) (Ontário, Canadá), acreditado segundo as normas de qualidade internacional ISO/IEC 17025;
- Laboratório de Referência do Ambiente da Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. (LRA-APA) (Lisboa, Portugal), parceiro do projecto de investigação CRUDE (FCT), e acreditado segundo as normas de qualidade nacional NP EN ISO 17025;
- Laboratório do Centro de Serviços do Ambiente (CESAB) (Mealhada, Portugal), acreditado segundo as normas de qualidade nacional NP EN ISO 17025.

As determinações de elementos maiores, menores e vestigiários, foram realizadas no ACTLABS por espectrometria de massa com fonte induzida de plasma (ICP-MS) e por espectrometria de emissão óptica com fonte induzida de plasma (ICP-OES), e no caso específico dos aniões (cloretos, fluoretos, brometos, nitratos, nitritos, fosfatos e sulfatos) por cromatografia iónica (IC).

O LRA-APA recorreu a várias técnicas analíticas consoante os parâmetros a determinar. Assim, as determinações de mercúrio foram realizadas por espectrometria de absorção atómica na forma de vapor frio (AAS-CV), o carbono orgânico total foi determinado por combustão com detecção por radiação de infravermelhos (IR-C), e os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis determinados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

As análises foram corrigidas para os brancos e desvios inerentes aos equipamentos, observando-se verificações regulares com padrões de controlo. Na Tabela 5.2 apresentam-se os limites de detecção (mg/L e µg/L) e quantificação (µg/L) dos diversos métodos analíticos utilizados nas determinações químicas.

A condição de electroneutralidade (EN), expressa pela Equação [5.1] (dados em meq/L), foi usada no controle da qualidade das determinações analíticas e só foram considerados aceitáveis, os balanços iónicos com erros de fecho inferiores a $\pm 5\%$.

$$EN (\%) = \frac{\Sigma \text{catiões} + \Sigma \text{aniões}}{\Sigma \text{catiões} - \Sigma \text{aniões}} \cdot 100 \quad [5.1]$$

Os cálculos dos balanços de massa foram realizados recorrendo à aplicação informática de modelação hidroquímica PHREEQC-2[®] (Parkhurst & Appelo, 1999).

Tabela 5.2- Limites de detecção e de quantificação dos diversos métodos analíticos aplicados nas determinações químicas pelos laboratórios ACTLABS (Ontário, Canadá), LRA-APA (Lisboa, Portugal) e CESAB (Mealhada, Portugal). Salvo indicação contrária, os limites de detecção e quantificação encontram-se expressos em $\mu\text{g/L}$.

ACTLABS	ICP-MS	ICP-OES	ACTLABS	ICP-MS	ICP-OES	ACTLABS	ICP-MS	ICP-OES
<i>Ag</i>	0.2	—	<i>Ge</i>	0.01	—	<i>Re</i>	0.001	—
<i>Al</i>	2	0.1 †	<i>Hf</i>	0.001	—	<i>Ru</i>	0.01	—
<i>As</i>	0.03	30	<i>Hg</i>	0.2	—	<i>Sb</i>	0.01	—
<i>Au</i>	0.002	—	<i>Ho</i>	0.001	—	<i>Sc</i>	1	—
<i>B</i>	3	—	<i>I</i>	1	—	<i>Se</i>	0.2	—
<i>Ba</i>	0.1	—	<i>In</i>	0.001	—	<i>Si</i>	200	—
<i>Be</i>	0.1	—	<i>K</i>	30	0.1 †	<i>Sm</i>	0.001	—
<i>Bi</i>	0.3	—	<i>La</i>	0.001	—	<i>Sn</i>	0.1	—
<i>Br</i>	3	—	<i>Li</i>	1	—	<i>Sr</i>	0.04	10
<i>Ca</i>	700	0.1 †	<i>Lu</i>	0.001	—	<i>Ta-Tb</i>	0.001	—
<i>Cd</i>	0.01	—	<i>Mg</i>	1	—	<i>Te</i>	0.1	—
<i>Ce</i>	0.001	—	<i>Mn</i>	0.1	—	<i>Th</i>	0.001	—
<i>Co</i>	0.005	—	<i>Mo</i>	0.1	—	<i>Ti</i>	0.1	—
<i>Cr</i>	0.5	—	<i>Na</i>	5	0.1 †	<i>Tl</i>	0.001	10
<i>Cs</i>	0.001	—	<i>Nb</i>	0.005	—	<i>Tm</i>	0.001	—
<i>Cu</i>	0.2	2	<i>Nd</i>	0.001	—	<i>U</i>	0.001	—
<i>Dy</i>	0.001	—	<i>Ni</i>	0.3	—	<i>V</i>	0.1	—
<i>Er</i>	0.001	—	<i>Os</i>	0.002	—	<i>W</i>	0.02	—
<i>Eu</i>	0.001	—	<i>Pb</i>	0.01	—	<i>Y</i>	0.003	—
<i>Fe</i>	10	0.01 †	<i>Pd</i>	0.01	—	<i>Yb</i>	0.001	—
<i>Ga</i>	0.01	—	<i>Pr</i>	0.001	—	<i>Zn</i>	0.5	5
<i>Gd</i>	0.001	—	<i>Pt</i>	0.3	—	<i>Zr</i>	0.01	—
ACTLABS	IC		ACTLABS	IC		ACTLABS	IC	
<i>Br</i>	0.03 †	—	<i>NO2_N</i>	0.01 †	—	<i>PO4_P</i>	0.02 †	—
<i>Cl</i>	0.03 †	—	<i>NO3_N</i>	0.01 †	—	<i>SO4</i>	0.03 †	—
<i>F</i>	0.01 †	—	—	—	—	—	—	—
LRA-APA	Outros métodos *		LRA-APA	GC-MS		CESAB	GC-MS	
<i>Hg</i>	0.1 ‡	—	<i>COVs</i>	1—5 ‡	—	<i>VOCs</i>	0.5 ‡	—
<i>COT</i>	—	—	<i>COSVs</i>	—	—	—	—	—

† limites de detecção em mg/L

‡ limite de quantificação

*os outros métodos incluem a espectrometria de absorção atómica na forma de vapor frio (*Hg*), e a combustão com detecção por radiação de infravermelhos

Todas as amostras apresentaram erros de fecho inferiores a $\pm 5\%$, com exceção da amostra 61, que apresenta um erro de $-6,35\%$, e do duplicado de campo, colhido no mesmo ponto de água, cujo erro analítico é $-8,09\%$. Tratando-se de duas amostras do mesmo ponto de água, compararam-se as determinações analíticas dos constituintes majoritários e de alguns constituintes minoritários, tendo-se detectado diferenças significativas nalguns parâmetros químicos analisados por ICP-MS e ICP-OES. A análise das leituras dos padrões utilizados na calibração do aparelho sugere que estas diferenças poderão estar associadas a desvios de leitura. A amostra 61 foi incluída nos gráficos mas não foi utilizada na interpretação de tendências quando se apresenta isoladamente.

5.3. Análise exploratória de dados

5.3.1. Análise estatística descritiva

Na maior parte das vezes a análise exploratória de dados constitui a primeira caracterização do conjunto dos dados analíticos, evidenciando não só a forma como estes se distribuem, mas sobretudo realçando as características, tendências e padrões das distribuições, a partir dos quais se inferem posteriormente conclusões sobre o conjunto observado. Desta maneira maximiza-se a obtenção de informação contida nos dados e testa-se simultaneamente a sua qualidade.

A análise exploratória de dados foi aplicada à série de dados do aquífero superficial na zona de estudo, mais concretamente a 84 variáveis que incluem 6 parâmetros físico-químicos (pH, Eh, CE, TSD, OD, T), 8 elementos maiores (Na, K, Ca, Mg, HCO_3 , SO_4 , Cl, $\text{NO}_3\text{-N}$), 55 elementos menores e vestigiários (Al, As, B, Ba, Be, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, I, Li, Mn, Ni, Pb, Pd, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Zn e Zr), 14 elementos das terras raras (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y e Yb) e COT.

Todos os dados foram sujeitos a uma análise crítica, tendo-se excluído do tratamento estatístico os elementos cujas análises se apresentaram com mais de 60% de valores abaixo do limite de detecção: Ag, Au, Bi, F, In, Mo, Nb, $\text{NO}_2\text{-N}$, Os, $\text{PO}_4\text{-P}$, Pt, Ru, Te, e W. Assinala-se uma

excepção neste critério relativamente ao Hg dada a importância que este elemento assume na zona de Estarreja. O Hg apresenta 77% de análises abaixo do limite de detecção quando analisado por ICP-MS, e 86% quando analisado por AAS-CV.

Com excepção do COT, não se considerou adequado aplicar um tratamento estatístico aos dados analíticos dos compostos orgânicos, à semelhança do realizado aos dados dos parâmetros inorgânicos e físico-químicos, devido ao carácter extremamente descontínuo daqueles dados na maior parte das variáveis analisadas. Com efeito, a maior parte dos compostos orgânicos apresenta um elevado número de análises abaixo dos limites de quantificação, com excepção dos compostos orgânicos semi-voláteis que apresentam concentrações com distribuições contínuas. Porém considerou-se que seria mais consistente aplicar a estes compostos a mesma análise aplicada aos demais compostos orgânicos.

Para cada uma das variáveis consideradas para análise estatística determinaram-se uma série de medidas estatísticas descritivas que representam de forma global o conjunto dos dados de cada variável considerada, e a maneira como se distribuem. Os dados de hidroquímica apresentam, normalmente, distribuições assimétricas positivas, caracterizadas pela presença de valores atípicos ou discrepantes (*outliers*) elevados. Estes valores atípicos vão exercer grande influência nos parâmetros descritivos clássicos (média aritmética, desvio-padrão e coeficiente de assimetria), realçando o peso que exercem na distribuição dos dados e mascarando as características da maior parte da população. Como tal, o uso exclusivo destes parâmetros não será o mais adequado para descrever convenientemente este tipo de distribuições, sendo aconselhável recorrer também a parâmetros mais robustos (média geométrica, o intervalo interquartil e o coeficiente de assimetria interquartil) que, não sendo influenciados pelos valores extremos, fazem realçar as características da maior parte da população. Assim, a distribuição dos dados de cada variável foi caracterizada por um conjunto de medidas descritivas mais robustas (que enfatizam as características da maior parte da população), aliadas a um conjunto de medidas clássicas (que realçam a influência dos valores atípicos no conjunto dos dados), nomeadamente:

- valores extremos, máximo (MAX) e mínimo (MIN), e amplitude total dos dados (A_t);
- coeficiente de assimetria de *Pearson* (CAP);

- coeficiente de assimetria interquartil (CAIQ);
- média aritmética ($\bar{x}$) e desvio-padrão (s);
- média geométrica ($\bar{x}_g$) e intervalo interquartil (IIQ);
- percentis 5 (P_5), 10 (P_{10}), 25 (P_{25}), 50 (P_{50}), 75 (P_{75}), 90 (P_{90}) e 95 (P_{95});

obtendo-se desta forma uma selecção de valores extremos e de tendência central representativos da composição química da água subterrânea na zona de estudo, e uma avaliação da dispersão e do grau de simetria do conjunto dos dados. Os valores obtidos encontram-se sumariados na Tabela 5.3. Para efeitos de cálculos estatísticos, quando as análises são inferiores ao limite de detecção (LD) estabeleceu-se que as concentrações assumem valores iguais a metade desse limite.

Tal como previsto, constata-se que os dados não seguem uma distribuição normal para qualquer uma das variáveis observadas. A presença de valores anómalos elevados vai induzir assimetrias positivas pronunciadas nas distribuições da maior parte das variáveis. Variáveis como HCO_3 , NO_3 , Al e Zn, registam elevada dispersão de dados com médias aritméticas claramente superiores às medianas, observando-se inclusivamente casos (OD, Cl, Na, Fe, Cd, Cu e Ni) onde a média se localiza fora do intervalo interquartil. Estes casos correspondem a variáveis cujas médias geométricas se encontram muito mais próximas das medianas das distribuições.

Eh, pH, Mg, Mn, B e I encontram-se entre as variáveis cujas médias aritméticas se encontram próximas das medianas, denunciando dispersões mais contidas dentro do intervalo interquartil.

Tabela 5.3- Valores extremos e medidas de tendência central, dispersão e assimetria dos dados de hidroquímica das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja.

	T (°C)	pH	Eh (mV)	OD (mg/L)	CE (µS/cm)	TSD (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	COT (mg/L)	Si (mg/L)	Al
n	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	21	32
n < LD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
Max	21.22	8.87	588.71	10.89	24960.00	12476.00	195.68	7860.00	784.00	186.80	130.00	5250.00	103.00	15.00	54.00	7.70	4600.00
Min	16.30	4.57	-30.37	0.00	70.30	35.16	0.00	10.03	17.17	0.00	2.80	6.00	0.52	0.47	2.30	1.40	57.00
Amplitude	4.92	4.30	619.07	10.89	24889.70	12440.84	195.68	7849.97	766.83	186.80	127.20	5244.00	102.48	14.53	51.70	6.30	4543.00
Coefficiente de Assimetria	1.25	2.36	-0.82	2.76	2.87	2.80	2.13	3.91	2.23	1.55	1.36	3.98	4.27	1.22	2.05	0.45	1.97
Coefficiente de Assimetria Quartil	0.25	0.21	36.0	0.25	846.63	425.24	7.51	146.84	32.96	8.9	6.63	97.46	1.83	0.63	0.83	0.56	106.17
Média aritmética	17.99	5.48	359.74	1.61	3730.34	1884.55	757.91	162.16	39.70	44.63	496.65	12.12	5.06	12.71	4.01	874.28	
Desvio-padrão	1.31	0.83	133.49	2.25	4816.77	2424.58	50.41	1457.11	156.56	49.26	31.67	968.59	18.08	3.15	12.46	1.64	1220.41
Média geométrica	17.94	5.43	—	—	1561.16	787.59	—	223.54	107.80	11.41	34.54	141.34	6.98	4.07	8.82	3.67	387.74
Intervalo interquartil P ₇₅ -P ₅₀	1.38	0.83	151.95	1.03	4388.75	2193.50	38.76	587.36	135.82	52.47	29.70	389.86	8.22	2.60	10.80	2.30	734.00
P ₅	16.65	4.65	114.38	0.13	213.58	107.50	0.00	33.36	22.22	0.50	11.13	14.71	0.78	1.11	3.70	1.80	69.55
P ₁₀	16.76	4.73	203.79	0.20	236.13	118.50	0.00	37.87	30.62	0.67	14.97	18.53	2.53	1.77	4.10	2.03	103.40
P ₂₅	17.19	4.90	306.70	0.35	450.00	230.88	3.96	49.64	59.19	3.75	24.60	29.33	4.74	3.35	5.20	2.73	163.25
P ₅₀	17.52	5.35	365.50	0.82	3693.00	1847.33	14.14	343.50	115.50	15.07	34.60	225.50	7.48	4.42	6.10	3.70	292.00
P ₇₅	18.57	5.74	458.65	1.38	4838.75	2424.38	42.72	637.00	195.00	56.22	54.30	419.18	12.95	5.95	16.00	5.03	897.25
P ₉₀	20.38	6.13	480.34	4.80	7450.00	4209.67	74.25	1702.00	375.10	103.76	98.59	1125.23	17.21	9.25	30.00	6.39	2700.00
P ₉₅	20.86	6.61	560.23	5.66	10594.88	5317.00	162.73	2697.50	393.60	140.20	114.90	1769.00	29.53	10.44	31.00	6.85	3640.00
	As	B	Ba	Be	Br	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Hg	I	Li
n	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
n < LD	1	0	0	13	0	1	0	4	0	0	0	0	0	0	0	27	0
Max	2550.00	157.00	194.00	2.60	3310.00	14.80	55.50	7.90	4.77	373.00	13100.00	0.42	0.29	0.15	473.00	59.00	51.00
Min	0.02	9.00	18.00	0.05	94.00	0.01	0.13	0.25	0.03	0.90	10.00	0.01	0.01	0.00	0.10	2.00	8.00
Amplitude	2549.99	148.00	176.00	2.55	3216.00	14.80	55.37	7.65	4.74	372.10	13090.00	0.41	0.28	0.15	472.90	57.00	43.00
Coefficiente de Assimetria	3.90	0.41	1.77	2.13	2.46	2.63	2.24	-0.59	1.55	4.21	2.62	2.36	2.29	2.56	5.66	0.45	2.57
Coefficiente de Assimetria Quartil	0.54	12.39	7.09	0.07	110.79	0.19	2.26	0.18	0.19	2.42	44.51	0.02	0.01	0.00	0.00	4.72	0.88
Média aritmética	178.19	68.28	56.30	0.46	695.38	1.82	8.73	3.89	1.04	29.28	1499.69	0.09	0.06	0.02	15.06	26.72	16.25
Desvio-padrão	493.54	35.36	40.35	0.70	789.03	3.56	11.98	1.91	1.22	69.37	3205.48	0.10	0.07	0.03	82.25	13.64	9.54
Média geométrica	2.77	57.31	46.10	0.18	456.67	0.27	2.71	2.90	0.48	8.53	205.56	0.06	0.04	0.01	0.20	22.53	14.58
Intervalo interquartil P ₇₅ -P ₅₀	8.96	51.50	34.20	0.38	444.50	1.46	14.15	2.25	1.27	9.93	755.00	0.08	0.07	0.02	0.03	20.75	4.25
P ₅	0.18	16.75	21.71	0.05	156.50	0.01	0.16	0.25	0.06	1.20	20.00	0.02	0.01	0.00	0.10	9.10	9.55
P ₁₀	0.22	23.30	23.27	0.05	180.00	0.01	0.26	0.35	0.08	1.84	30.00	0.02	0.01	0.00	0.10	12.10	10.00
P ₂₅	0.34	43.75	30.88	0.05	225.00	0.07	0.55	2.75	0.18	3.08	57.50	0.03	0.02	0.01	0.10	16.25	11.75
P ₅₀	0.92	64.50	40.90	0.15	435.00	0.29	3.38	4.80	0.41	7.25	105.00	0.06	0.04	0.01	0.10	23.50	13.00
P ₇₅	9.30	95.25	65.08	0.43	669.50	1.53	14.70	5.00	1.45	13.00	812.50	0.11	0.09	0.03	0.13	37.00	16.00
P ₉₀	527.00	110.30	107.80	1.64	1374.00	6.24	20.23	5.69	3.01	67.49	4619.00	0.20	0.13	0.06	0.98	43.80	27.20
P ₉₅	857.50	123.35	127.20	2.17	2684.50	10.20	28.12	5.79	3.57	118.32	9552.00	0.31	0.19	0.08	1.60	49.80	37.30
	Mn	Ni	Pb	Pd	Rb	Re	Sb	Se	Sn	Sr	Th	Ti	Ti	U	V	Zn	Zr
n	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
n < LD	0	0	0	12	0	3	3	6	13	2	0	0	0	0	0	8	0
Max	549.00	606.00	3.85	0.21	78.10	0.05	79.20	8.00	2.40	1080.00	1.64	80.00	50.00	3.82	15.70	6970.00	5.38
Min	3.60	0.80	0.13	0.01	3.36	0.00	0.01	0.10	0.05	0.02	0.00	0.40	0.02	0.02	0.05	23.00	0.02
Amplitude	545.40	605.20	3.72	0.21	74.74	0.04	79.20	7.90	2.35	1079.98	1.64	79.60	49.98	3.80	15.65	6947.00	5.36
Coefficiente de Assimetria	0.59	2.83	1.84	2.15	1.20	2.26	4.80	1.78	5.62	1.85	4.68	5.58	5.56	3.39	3.48	3.81	4.24
Coefficiente de Assimetria Quartil	47.89	4.86	0.20	0.00	4.69	0.00	0.05	0.29	0.00	48.64	0.01	0.18	0.09	0.02	0.22	81.24	0.04
Média aritmética	210.77	65.50	1.11	0.04	26.10	0.01	3.99	1.70	0.15	245.49	0.11	4.14	2.12	0.35	1.61	644.68	0.44
Desvio-padrão	159.31	140.56	0.90	0.05	18.37	0.01	14.40	1.97	0.40	229.72	0.29	13.68	8.65	0.88	3.58	1319.15	1.00
Média geométrica	123.23	11.52	0.83	0.02	19.92	0.01	0.14	0.82	0.08	103.80	0.03	1.57	0.25	0.10	0.44	177.05	0.15
Intervalo interquartil P ₇₅ -P ₅₀	211.58	32.55	0.85	0.03	19.23	0.01	0.25	1.73	0.05	215.25	0.05	0.93	0.50	0.11	1.10	571.33	0.27
P ₅	7.82	1.02	0.24	0.01	5.04	0.00	0.01	0.10	0.05	14.42	0.01	0.60	0.03	0.02	0.05	25.12	0.04
P ₁₀	14.40	1.24	0.28	0.01	6.53	0.00	0.01	0.10	0.05	30.09	0.01	0.71	0.04	0.03	0.05	29.36	0.04
P ₂₅	67.18	3.00	0.54	0.01	13.55	0.00											

Estas características podem ser facilmente visualizadas através da representação gráfica das distribuições dos dados das variáveis, que foram incluídas juntos dos mapas de distribuição espacial das variáveis mais significativas no conjunto dos dados, e que constam no Anexo B2. As representações gráficas adoptadas foram:

▪ **diagramas de extremos e quartis** – vulgarmente conhecidos como *box plots*, estes diagramas além de resumirem a informação contida nos dados de cada variável, têm a vantagem de realçar as características mais importantes do conjunto de valores, uma vez que consideram simultaneamente as medidas de localização e de dispersão, sendo por isso particularmente úteis na representação de dados com distribuições assimétricas. Estes diagramas são ainda muito úteis para comparar as características essenciais de várias séries de dados.

Nos diagramas de extremos e quartis (Figura 5.10) os percentis 25 e 75 (correspondentes respectivamente aos quartis inferior e superior) definem os limites esquerdo e direito do rectângulo ou “caixa”, e os segmentos de recta no interior do rectângulo representam a média e a mediana. Os dois segmentos de recta verticais, exteriores ao rectângulo, representam o percentil 10 e o percentil 90.

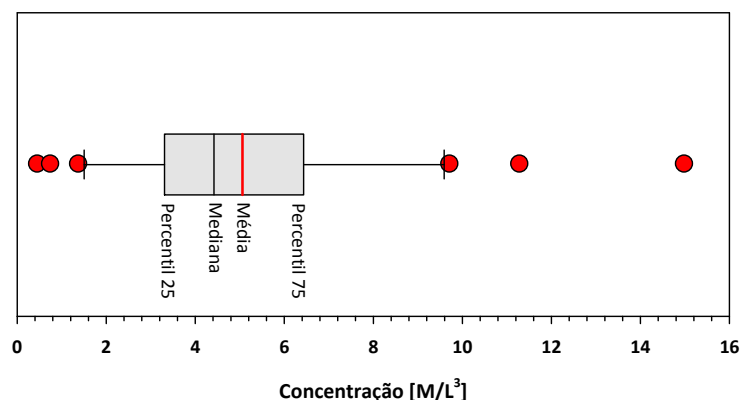


Figura 5.10- Diagrama de extremos e quartis das distribuições das variáveis.

Os valores atípicos ou discrepantes exteriores a estes limites representam-se por pontos isolados. Estes valores podem corresponder a erros nas medições ou no registo das leituras, a observações pontualmente anómalas, ou a observações efectivamente anómalas. Atendendo à elevada mineralização que caracteriza de uma maneira geral as águas subterrâneas estudadas, o mais provável é que os pontos isolados correspondam a dados fidedignos, pelo que se optou

por incluí-los no tratamento estatístico, pese embora o facto de afectarem a média e a dispersão da distribuição.

▪ **histogramas** – constituem representações gráficas que comprovam por excelência a assimetria das distribuições dos dados experimentais. Os histogramas representam a distribuição das frequências das observações de variáveis contínuas com os dados agrupados num determinado número de classes, o qual é função do número total de observações. Contudo, apresentam a desvantagem da descrição visual dos dados depender do número de classes considerado, o que poderá mascarar algumas características importantes da distribuição. Por isso, independentemente do critério utilizado para estabelecer o número de classes em que os dados serão agrupados, uma escolha adequada deverá ter sempre subjacente a natureza dos dados e a unidade de medida. Os dados das variáveis em estudo foram divididos em 8 classes de igual amplitude. Os histogramas demonstram que as variáveis observadas não seguem uma distribuição normal, registando-se frequentemente a presença de classes nulas, em muitos casos entre o P_{90} e o máximo da distribuição, o que comprova o carácter efectivamente anómalo dos valores atípicos.

5.3.2. Mapas de distribuição das variáveis analisadas

A distribuição dos valores dos parâmetros químicos mais significativos, analisados na população de águas subterrâneas do aquífero superficial, encontra-se representada em mapas de distribuição espacial (Anexo B2). Os valores dos parâmetros físico-químicos, parâmetros inorgânicos seleccionados, COT e também dureza das águas e índice SAR foram agrupados em 8 classes. Os limites que definem os intervalos das classes correspondem ao valor mínimo, percentis 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95 e valor máximo das distribuições.

Na legenda dos mapas de distribuição espacial dos parâmetros químicos seleccionados, foram ainda incluídos os valores paramétricos (VP)⁽⁵⁾ das águas destinadas ao consumo humano, fixados no Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, e os valores máximos recomendados

⁽⁵⁾ Valor paramétrico (VP) é o valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar na qualidade da água destinada ao consumo humano, definido pelo Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto.

(VMR)⁶ nas águas destinadas à irrigação, fixados no Decreto-Lei nº 236/1998 de 1 de Agosto enquanto valores de referência da qualidade das águas.

Os mapas de distribuição espacial das concentrações dos compostos orgânicos foram incluídos na secção correspondente. Perante o carácter extremamente descontínuo da distribuição dos dados destas variáveis, os limites que definem os intervalos das concentrações foram estabelecidos com base nos limites de quantificação analíticos e nas normas de qualidade de águas destinadas ao consumo humano disponíveis, quer na legislação nacional, quer na legislação norte americana, quer ainda nos valores de referência para a saúde humana, calculados no âmbito desta investigação.

5.4. Grau e extensão da contaminação

A composição e evolução química das águas subterrâneas decorrem de inúmeras reacções que se estabelecem entre a água, as contribuições atmosféricas, os minerais, a matéria orgânica e os gases do solo, zona não saturada e saturada do sistema aquífero. Num contexto de contaminação as características químicas das águas reflectem ainda os impactos decorrentes das actividades antrópicas que, dependendo da sua intensidade, frequência e duração, podem introduzir alterações significativas nas características naturais das águas subterrâneas, modificando consideravelmente a sua composição química. Neste contexto, as concentrações naturais das águas subterrâneas constituem uma referência de grande importância na identificação da natureza e quantificação dos impactos decorrentes dos processos de contaminação passados e/ou actuais, assim como na definição de medidas ou programas de remediação que se considerem necessários aplicar para proteger a qualidade das águas subterrâneas, conforme previsto pela legislação da União Europeia (Directiva 2006/118/CE do Parlamento e do Conselho de 12 de Dezembro, transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei nº 208/2008 de 28 de Outubro de Outubro).

Não existem dados de qualidade das águas subterrâneas na zona de estudo que reportem a períodos anteriores ao desenvolvimento industrial, que facilitariam a definição da sua

⁶ Valor máximo recomendado (VMR) corresponde ao valor da norma de qualidade que, de preferência, deve ser respeitado ou não excedido, definido pelo Decreto-Lei nº 236/1998 de 1 de Agosto.

composição natural. Uma vez que a legislação nacional não prevê qualquer metodologia para definir as concentrações naturais das águas subterrâneas em zonas contaminadas, um dos grandes objectivos desta investigação será apresentar e testar uma metodologia para esse efeito na zona de estudo. Estabelecida a composição natural das águas subterrâneas, a contaminação que afecta as águas subterrâneas na zona industrial de Estarreja poderá ser convenientemente caracterizada.

As análises químicas às águas subterrâneas, a definição das concentrações naturais, e a informação disponível relativamente à composição média da água da chuva da região, à mineralogia das formações aquíferas e à caracterização dos efluentes industriais, constituíram o suporte da investigação desenvolvida na identificação das fontes de solutos e processos geoquímicos responsáveis pela composição e evolução química das águas subterrâneas em condições naturais e em contexto de contaminação. A abordagem adoptada foi complementada com o cálculo de vários índices hidrogeoquímicos e razões molares.

A análise do quimismo das águas subterrâneas apresentada irá incidir fundamentalmente nas águas subterrâneas do aquífero superficial, uma vez que se dispõe de apenas duas amostras de água do aquífero profundo. Optou-se contudo por representar, tanto nos gráficos, como nos mapas, as amostras de água do aquífero profundo e a amostra de água superficial da lagoa de Veiros, o que permite comparar os parâmetros químicos analisados nas águas dos dois aquíferos e na água da principal zona de descarga da área de estudo. Motivos idênticos levaram a que, relativamente ao aquífero superficial, se discriminassem graficamente as amostras contaminadas das amostras que reflectem composições naturais. Na Tabela 5.4 apresenta-se a simbologia adoptada para representar os quatro tipos de águas considerados neste estudo.

Tabela 5.4- Simbologia adoptada para as águas amostradas nas representações gráficas

Símbolo	Tipo de amostra de água
	Amostras de água do aquífero superficial com composição natural
	Amostras de água do aquífero superficial sem composição natural
	Amostras de água do aquífero profundo
	Amostra de água da lagoa de Veiros

As águas subterrâneas amostradas na zona industrial de Estarreja são predominantemente cloretadas sódicas (Figura 5.11) embora com uma componente sulfatada importante.

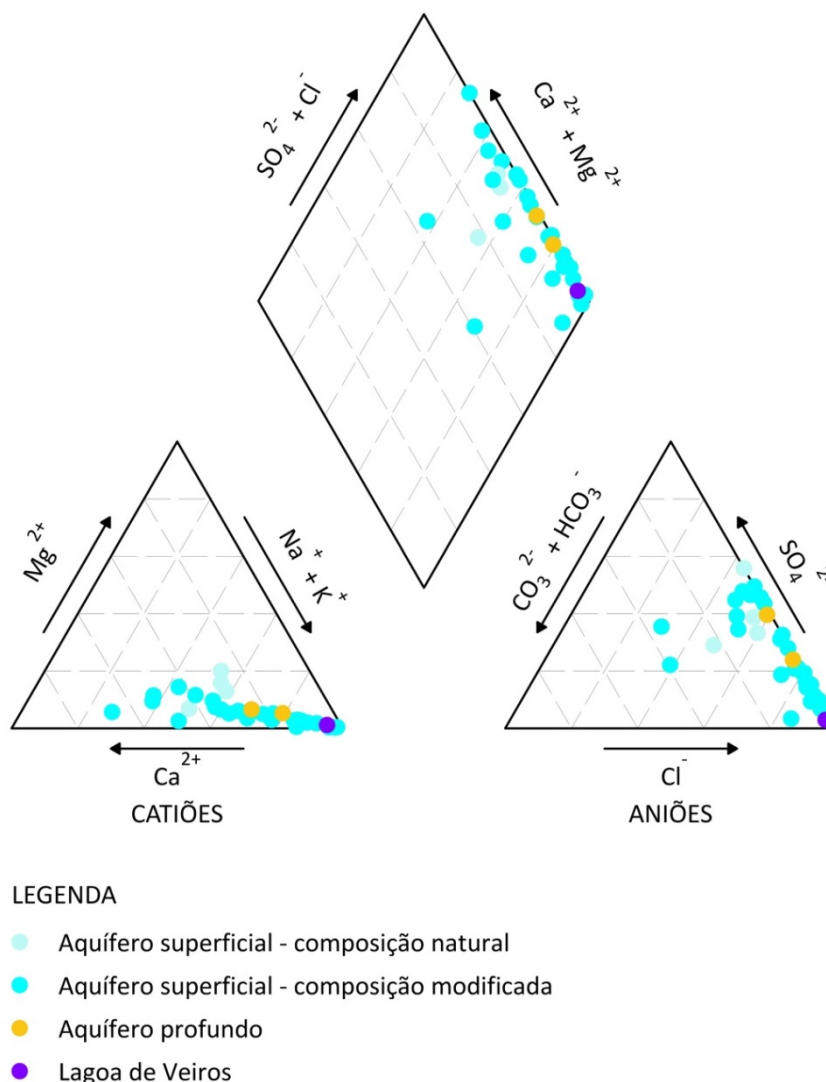


Figura 5.11- Fácies hidroquímica das águas subterrâneas amostradas e da água da lagoa de Veiros. As águas revelam uma composição predominantemente cloretada a sulfatada sodo-cálcica.

Uma das características que mais se destaca nas águas amostradas é a sua elevada mineralização. As condutividades eléctricas das águas na zona de estudo variam entre 70 e 24 960 $\mu\text{S}/\text{cm}$, registando um valor mediano de 3680 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 5.12).

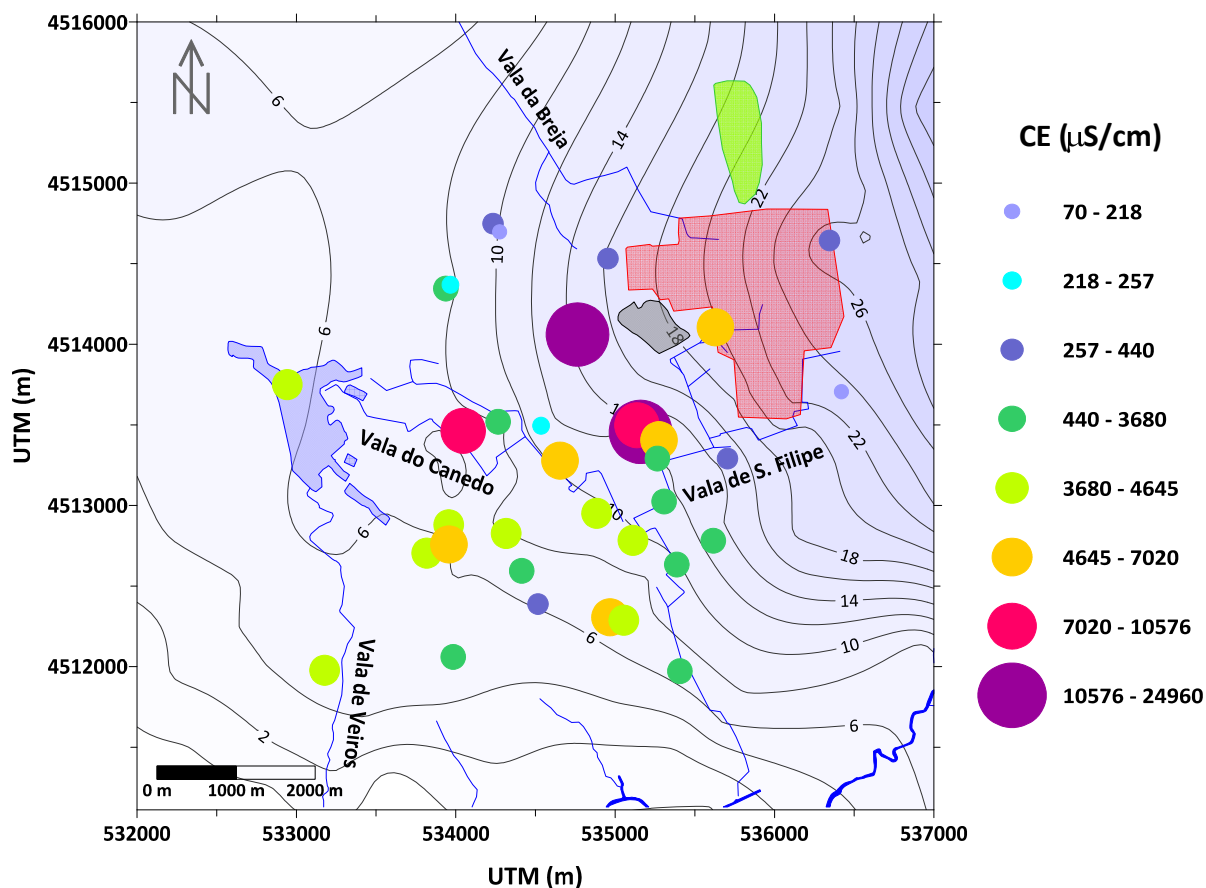


Figura 5.12- Distribuição espacial das condutividades eléctricas nas águas amostradas. Este parâmetro regista valores muito elevados nas captações localizadas junto ao parque de lamas da CIRES, valas de S. Filipe e Canedo, e ainda na lagoa de Veiros.

Observa-se que as águas mais mineralizadas se encontram associadas a captações localizadas junto dos principais focos de contaminação da zona (parque de lamas da CIRES, valas de S. Filipe e Canedo) mas também à água da lagoa de Veiros, principal zona de descarga de água subterrânea na zona de estudo (Figura 5.12). Estas águas apresentam um elevado total de sais dissolvidos ($TSD_{\text{mediano}} = 1837 \text{ mg/L}$) certamente associados à contaminação de que são alvo.

De uma maneira geral, as águas apresentam ainda alcalinidades baixas, que apesar de variarem entre 0 e 196 mg/L CaCO_3 registam valores medianos da ordem dos 14 mg/L CaCO_3 , denunciando baixa capacidade de reacção e neutralização de ácidos, comprovada pelo carácter predominantemente ácido das águas ($pH_{\text{mediano}} = 5,3$). São águas que normalmente circulam em ambientes com baixos teores de oxigénio dissolvido ($[OD]_{\text{mediano}} = 0,8 \text{ mg/L}$), embora os valores de potencial redox variem entre -30 mV a 589 mV (Figura 5.13).

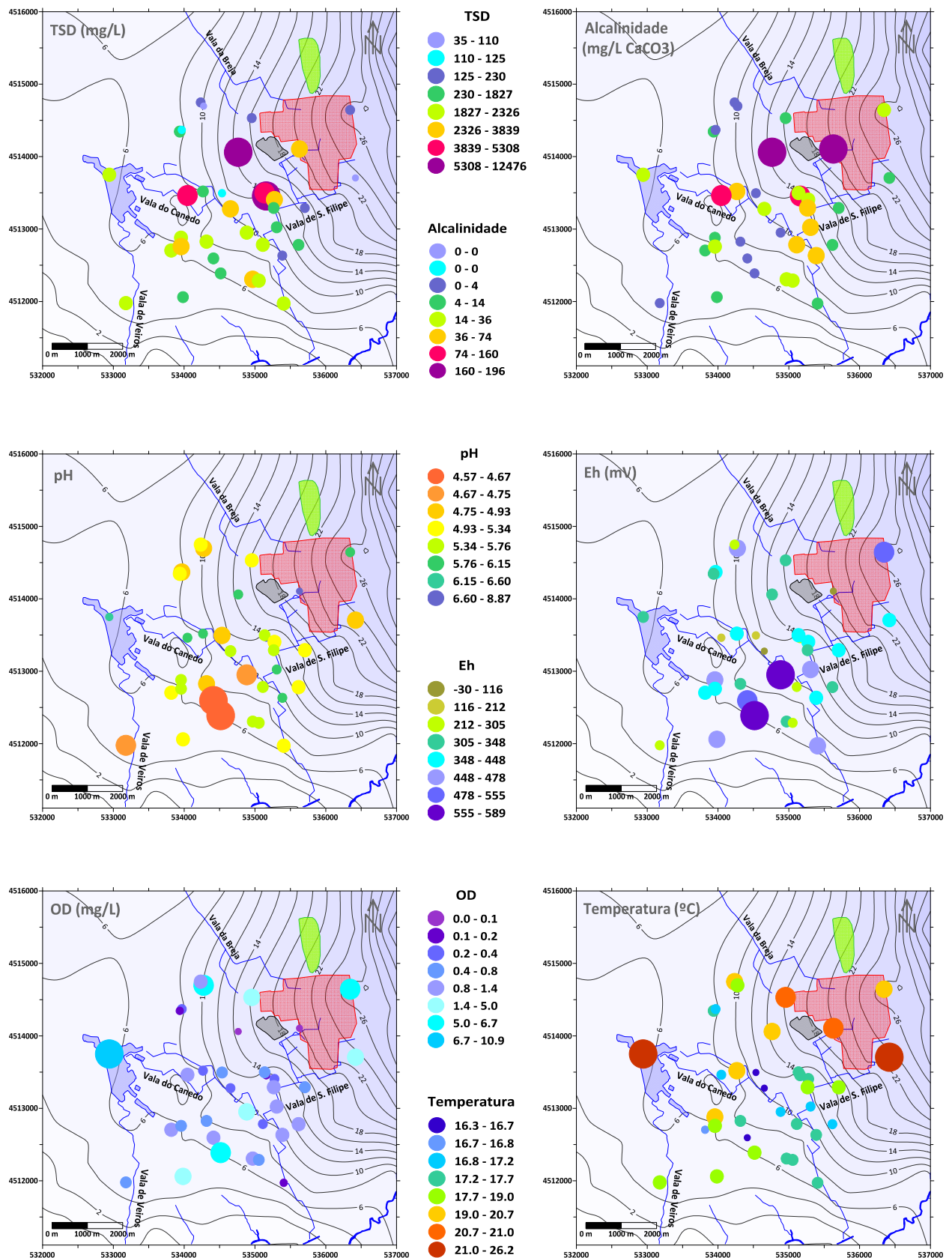


Figura 5.13- Distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos das águas amostradas.

Os parâmetros físico químicos determinam e/ou reflectem o comportamento geral das águas, e foram representados graficamente em função do total de sólidos dissolvidos (Figura 5.14), com o objectivo de determinar eventuais padrões de variação relacionados com o maior ou menor total de sais em solução. Contudo, a análise aos gráficos da Figura 5.14 permite concluir que a variação dos parâmetros físico-químicos é independente do TSD. No entanto, as representações gráficas realçam a existência de duas populações distintas, uma com valores de TDS inferiores a 500 mg/L e outra com valores de TSD superiores a 500 mg/L.

Tanto os mapas da Figura 5.13 como as representações gráficas da Figura 5.14 colocam em evidência a grande variabilidade dos resultados obtidos numa área com apenas 25 km², num conjunto de pontos de amostragem localizados a pouca distancia uns dos outros. A variabilidade observada é indiciadora de processos de contaminação uma vez que:

- 53% das águas amostradas do aquífero superficial e a amostra de água da lagoa de Veiros apresentam $CE > 1000 \mu S/cm$. As duas amostras do aquífero profundo apresentam $CE < 1000 \mu S/cm$;
- das 32 amostras de água do aquífero superficial, 16 correspondem a águas salobras ($TSD > 1000 \text{ mg/L}$) e uma amostra apresenta inclusivamente características salinas ($TSD > 10\,000 \text{ mg/L}$). A amostra de água da lagoa de Veiros apresenta características salobras, e as amostras de água do aquífero profundo correspondem a águas doces com $TSD < 500 \text{ mg/L}$;
- as alcalinidades dos três tipos de águas analisadas são normalmente baixas: 7 amostras de água do aquífero superficial apresentam alcalinidades nulas e outras 7 amostras alcalinidades muito baixas ($< 10 \text{ mg/L CaCO}_3$), à semelhança do que se verifica com as duas amostras de água do aquífero profundo. A amostra de água da lagoa de Veiros regista uma alcalinidade inferior a 30 mg/L CaCO_3 ;
- os valores de pH revelam um aquífero com características ácidas. Todas as amostras de água analisadas apresentam valores de pH inferiores a 6,5 com excepção de duas amostras de água do aquífero superficial, uma com $pH = 7,2$ e outra com $pH = 8,9$;

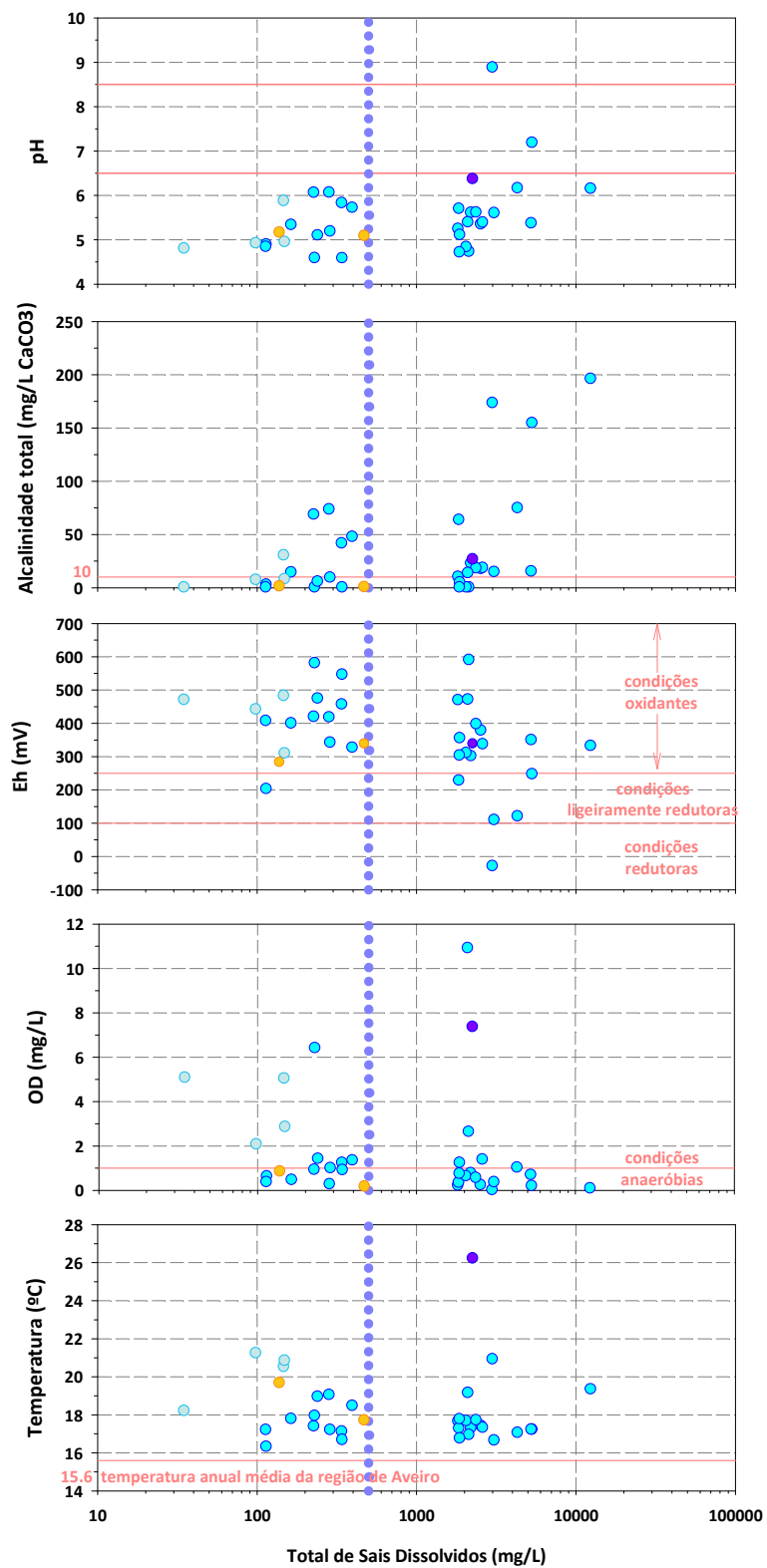


Figura 5.14- Variação dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas amostradas na zona industrial de Estarreja em função do total de sólidos dissolvidos.

■ os valores de Eh medidos no campo, e corrigidos relativamente ao eléctrodo de hidrogénio de referência, indicam que as águas subterrâneas do aquífero superficial apresentam, regra geral, carácter oxidante ($Eh \geq 250$ mV) apesar de registarem teores de oxigénio dissolvido muito variáveis (0 – 10,9 mg/L), em muitos pontos inferiores aos esperados para este tipo de aquíferos: freáticos, com o nível hidráulico a cerca de 2 m da superfície do terreno, muito permeáveis, e com taxas médias de recarga elevadas. Porém, os níveis de oxigénio dissolvido podem-se encontrar reduzidos pela presença de contaminantes orgânicos. Dos 32 pontos amostrados, 5 apresentam águas com carácter ligeiramente redutor (100 – 250 mV) e um ponto apresenta inclusivamente água com carácter claramente redutor ($Eh = -30$ mV). As duas amostras de água do aquífero profundo apresentam carácter oxidante apesar de ambas registarem condições anaeróbias ($OD < 1$ mg/L) (Figura 5.14).

Vários autores (Apello & Postman, 2005; Drever, 1997, Christensen *et al.*, 2000) têm feito advertências relativamente à representatividade dos valores de Eh obtidos no campo com o eléctrodo de platina, alegando que as medições realizadas podem não ser representativas das reais condições redox do aquífero devido à presença de múltiplos pares redox ou a uma situação de desequilíbrio geral motivada por factores como as condições do fluxo subterrâneo ou a actividade microbiológica. A falta de representatividade das medições de Eh pode também ser imputada a dificuldades analíticas inerentes ao eléctrodo de platina. As condições redox do sistema aquífero serão abordadas detalhadamente na secção 5.4.3 deste capítulo;

■ considerando a proximidade dos pontos amostrados, as duas unidades aquíferas registam grande variabilidade nas temperaturas das águas subterrâneas, compreendidas entre 16,3°C e 21,2°C. A dispersão observada nas temperaturas pode ser motivada por factores externos como a infiltração de águas das valas de drenagem ou a influência da temperatura atmosférica nas captações mais superficiais. Lamentavelmente não se dispõem de dados actualizados de monitorização da temperatura do ar na região, para poder comparar a temperatura anual média da zona com a temperatura das águas subterrâneas, e assim inferir se as águas são de infiltração recente. A temperatura das águas foi comparada com a temperatura anual média de Aveiro (15,6°C), presumindo que não será muito diferente da observada em Estarreja, apesar da distância à linha de costa poder exercer alguma diferença (Figura 5.14).

A análise realizada indica que os parâmetros físico-químicos das águas amostradas em geral, e das águas subterrâneas em particular, apresentam grande variabilidade espacial (Figura 5.13) e grande dispersão de valores (Figura 5.14) indiciando claramente sinais de contaminação de origem antrópica. A identificação das amostras que evidenciam sinais de contaminação e o estudo do impacto da própria contaminação nas águas subterrâneas requer a definição da sua qualidade natural (*background*) e a identificação do intervalo de valores que podem caracterizar as condições naturais no quimismo do aquífero. Na secção seguinte apresenta-se uma metodologia que foi aplicada e testada para definir as concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja.

5.4.1. Qualidade natural das águas subterrâneas do aquífero superficial

As concentrações naturais constituem uma referência na definição do estado químico de uma massa de águas subterrâneas, sendo por isso fundamentais na avaliação do seu grau de contaminação, mas também na definição de qualquer programa de remediação que se considere necessário aplicar com vista à reposição do bom estado químico, de acordo com o Decreto-Lei 208/2008 de 28 de Outubro, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração.

As concentrações naturais de uma determinada espécie química correspondem a um intervalo de valores e não a um valor individual (Edmunds *et al.*, 2008). Para cada constituinte químico das águas, este intervalo de valores representa as concentrações que decorrem exclusivamente de processos naturais geogénicos, biológicos e atmosféricos, ou seja, representa concentrações correspondentes à ausência de modificações antropogénicas, ou concentrações com modificações antropogénicas diminutas relativamente às condições inalteradas.

A análise das concentrações das substâncias químicas em águas pristinas, a análise de séries históricas, amostragem a montante e transversalmente a áreas contaminadas, a extrapolação das concentrações naturais de uma determinada massa de água a partir de outra com ambiente geoquímico semelhante, a datação de águas subterrâneas, a avaliação das alterações químicas de uma massa de águas subterrâneas ao longo das direcções de fluxo, a modelação

geoquímica e os métodos estatísticos, encontram-se entre as metodologias referidas na literatura para se definirem as concentrações naturais das águas subterrâneas (Edmunds *et al*, 2008; Hinsby *et al*, 2008; Griffioen *et al*, 2008; Condesso Melo & Marques da Silva, 2008; Shand *et al*, 2007). Qualquer uma destas metodologias apresenta vantagens e limitações na sua aplicação, pelo que a selecção da metodologia a aplicar na determinação das concentrações naturais das águas subterrâneas deverá ser feita em função dos dados e condições disponíveis.

5.4.1.1. Metodologia para determinação de concentrações naturais em zonas contaminadas

Em condições ideais, as concentrações naturais das massas de água subterrâneas devem ser determinadas à escala regional, e em zonas isentas de contaminação ou com impactos diminutos, condições que não se observam na zona de estudo: trata-se de uma zona com apenas 25 km² e que se encontra referenciada pelo Instituto Nacional de Resíduos (2006) como uma das mais contaminadas do território nacional.

Os condicionalismos inerentes à zona acima mencionados, a inexistência de séries históricas de dados de qualidade, o limitado número de pontos de água que captam zonas pristinas ou muito pouco impactadas do aquífero e a inexistência de qualquer metodologia prevista na legislação nacional para a definição das concentrações naturais das massas de água subterrânea em zonas contaminadas, levaram a que, no caso de Estarreja, se adaptassem as metodologias adoptadas para este fim em estudos e projectos europeus, desenvolvidos no âmbito da implementação da Directiva Quadro da Água (DQA) e da Directiva das Águas Subterrâneas (DAS). Constituem referências a este nível o *Projecto Baseline* (1999-2005), que visou estabelecer critérios para definir a qualidade de *baseline* natural das águas subterrâneas em 14 aquíferos europeus de diferentes tipologias, e o *Projecto BRIDGE* (2005-2006), cujo objectivo foi o de estabelecer uma metodologia para definir os limiares de concentrações para elementos potencialmente contaminantes das águas subterrâneas.

Também o Instituto Nacional da Água (INAG), em 2009, publicou os limiares de diversas substâncias químicas nas massas de água subterrânea a nível nacional (Jesus & Lopes), que foram recentemente revistos no âmbito dos Planos de Gestão de Região Hidrográfica (PGRH). No caso dos PGRH das regiões Norte (Região hidrográfica 1, 2 e 3) e Centro (Região hidrográfica

4) de Portugal, a definição dos limiares de concentração para os principais poluentes das águas subterrâneas teve por base a definição dos seus valores de *background*.

As metodologias seleccionadas nestes projectos recorreram a uma série de critérios de pré-selecção das amostras sobre as quais se aplicaram métodos estatísticos para definir as concentrações naturais das águas subterrâneas em estudo. Porém as metodologias foram aplicadas em estudos que decorreram à escala regional, privilegiando a amostragem das massas de águas subterrâneas em zonas isentas de contaminação ou ligeiramente impactadas e com redes de amostragem com dados de evolução temporal do quimismo das águas subterrâneas.

Os métodos estatísticos encontram-se entre os mais eficazes na definição de concentrações naturais porque facilmente distinguem composições anómalas de composições naturais, sendo por isso bastante utilizados. Estes métodos recorrem frequentemente aos percentis de uma distribuição para se estabelecerem os limites superiores das concentrações naturais uma vez que aqueles parâmetros asseguram a exclusão dos valores marginais mais significativos. Identificam-se contudo duas limitações na aplicação destes métodos:

- a escolha do percentil é um pouco arbitrária uma vez que dependendo do número e qualidade dos dados, os limites superiores das concentrações naturais podem ser definidos pelos percentis 97,7 ou 90 das distribuições; o percentil 97,7 ($P_{97,7}$) pode ser aplicado a séries com elevado número de dados ($> \sim 60$) onde cada dado corresponde a água subterrânea com composição natural, enquanto o percentil 90 (P_{90}) é aplicado a séries com pequeno número de dados ($< \sim 60$), ou quando não é possível excluir o impacto humano das séries (Müller *et al*, 2006, Hinsby & Condesso de Melo, 2006);
- dependendo do tipo de distribuição que os dados apresentem, nem sempre o percentil funciona como indicador do limite superior das concentrações naturais.

Na verdade, não existe nenhuma razão fundamentada que consiga justificar a inclusão de todas as concentrações não naturais nos 2,3 ou 10% correspondentes ao extremo superior da distribuição dos dados, podendo existir valores superiores ao valor de corte representativos das concentrações naturais. Da mesma maneira que não é forçoso que os valores inferiores ao valor de corte ($P_{97,7}$ ou P_{90}) sejam, todos eles, representativos de uma concentração natural.

Contudo, os $P_{97,7}$ e P_{90} representam, por definição, concentrações que são excedidas apenas por 2,3 ou 10% das amostras, e como tal, definem concentrações que muito provavelmente não serão excedidas em análises posteriores, a menos que as condições se alterem. Mesmo no caso das populações polimodais, estes percentis constituem, enquanto valores de corte, uma primeira aproximação muito útil uma vez que excluem os valores marginais mais significativos (Shand *et al.*, 2007).

Perante todas as limitações enunciadas, é recomendável que a metodologia adoptada para definir a composição natural de águas subterrâneas em zonas contaminadas contemple:

- pré-selecção de amostras através da aplicação de um conjunto de critérios às series de dados que permitam eliminar amostras contaminadas, e identificar as que potencialmente melhor reflectem a composição natural do aquífero;
- aplicação de métodos estatísticos para definir o limite superior das concentrações naturais em articulação com a análise aos processos hidrogeoquímicos responsáveis pela composição das águas subterrâneas, tendo sempre presente que composições anómalas tanto podem decorrer de processos naturais como de processos poluidores.

A composição química da água da chuva, a deposição seca, os processos de evaporação e reconcentração de sais da deposição atmosférica, a mineralogia aquífera, o ambiente geoquímico, as direcções de fluxo subterrâneo e os tempos de residência são factores que determinam a composição química das águas subterrâneas.

5.4.1.2. Critérios de selecção de amostras

Para se definirem as concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial partiu-se de um conjunto de três séries de dados de qualidade, correspondentes a anos de amostragem distintos: 2003, 2006 e 2010.

Qualquer ano de amostragem obedeceu aos mesmos procedimentos observados nas medições dos parâmetros físico-químicos e na recolha e conservação de amostras, e que correspondem aos procedimentos descritos na secção 5.1 deste capítulo.

A cada série de dados foram aplicados critérios de selecção definidos para a zona de estudo, para eliminar amostras contaminadas, e identificar as amostras que potencialmente melhor reflectem a composição natural do sistema aquífero:

- amostras com balanços iónicos superiores a 5% em módulo foram excluídas;
- amostras que registem a presença de compostos orgânicos, ainda que em concentrações baixas, foram excluídas pois encontram-se naturalmente contaminadas;
- amostras com $[\text{Cl}^-] > 100 \text{ mg/L}$ foram excluídas. O critério seleccionado corresponde ao limite superior das concentrações naturais de Cl estabelecidas a nível regional para todo o sistema aquífero Quaternário de Aveiro;
- amostras com $[\text{NO}_3^-] > 10 \text{ mg/L}$ foram excluídas por se considerar que apresentam influência antrópica. Verdadeiramente, em zonas totalmente isentas de contaminação as concentrações deste ião deveriam ser nulas. Porém, é extremamente difícil obter amostras totalmente isentas de nitratos e como tal adoptou-se o critério recomendado pelo *projecto BRIDGE* para excluir amostras com influência antrópica;
- nas amostras reveladoras de condições anaeróbias ($[\text{OD}] < 1 \text{ mg/L}$) as concentrações de nitratos podem não ser bons indicadores para a identificação da influência antrópica devido aos processos de desnitrificação. Nestes casos as concentrações de sulfatos foram adoptas enquanto critérios adicionais para a exclusão de amostras, tendo-se excluído amostras com $[\text{SO}_4^{2-}] > 42 \text{ mg/L}$, valor correspondente à mediana das concentrações naturais deste ião estabelecidas a nível regional para todo o sistema aquífero Quaternário de Aveiro;
- teve-se ainda em consideração a localização dos pontos de água relativamente ao CQE e valas de drenagem, enquanto focos de contaminação ou estruturas que promovem a dispersão dos contaminantes na área em estudo.

Das três séries de dados analisadas, apenas as séries de 2006 e 2010 apresentam amostras que potencialmente reflectem composições naturais. São amostras do aquífero superficial e provêm dos mesmos pontos de água, pelo que as amostras foram agrupadas em dois conjuntos, cada um correspondente a um ano de amostragem específico. Sobre cada conjunto foram determinados os valores extremos, máximo (Max) e mínimo (Min), a mediana (Med), o

5. Quimismo e Contaminação das Águas Subterrâneas

percentil 90 (P_{90}) e o percentil 97,7 ($P_{97,7}$) dos constituintes fundamentais das águas subterrâneas, nitratos, sílica, condutividade eléctrica e pH. Na Tabela 5.5 apresenta-se o resumo estatístico dos dados seleccionados.

Tabela 5.5- Resumo estatístico dos parâmetros químicos das amostras de água subterrânea do aquífero superficial na zona de Estarreja que potencialmente reflectem composições naturais.

Parâmetro	Unidades	2010					2006				
		Min	Max	Med	P_{90}	$P_{97,7}$	Min	Max	Med	P_{90}	$P_{97,7}$
CE	$\mu S/cm$	70	300	248	299	299	50	295	236	287	293
pH	—	4,79	5,86	4,93	5,59	5,80	4,56	6,27	5,33	6,01	6,21
Cl	mg/L	10,1	43,8	35,4	41,9	43,4	8,5	48,4	31,2	43,3	47,2
SO ₄	mg/L	17,4	41,3	27,9	38,0	40,5	15,1	38,1	27,7	36,3	37,7
HCO ₃	mg/L	0,0	30,0	7,3	23,3	28,4	0,0	44,0	13,4	36,0	42,2
N_NO ₃	mg/L	0,2	3,5	1,8	3,0	3,4	0,8	1,9	0,9	1,6	1,8
Na	mg/L	6,1	27,3	20,3	25,8	27,0	6,1	34,6	22,6	32,1	34,0
Ca	mg/L	3,0	18,8	10,9	17,1	18,4	1,1	19,3	12,4	17,8	19,0
Mg	mg/L	0,8	4,4	2,9	4,2	4,4	0,7	5,8	2,3	4,9	5,6
K	mg/L	0,9	4,9	2,7	4,3	4,7	0,3	3,2	2,8	3,1	3,2
Si	mg/L	2,4	3,2	2,9	3,1	3,2	2,8	3,4	3,4	3,4	3,4

5.4.1.3. Cálculo das concentrações naturais

Em cada conjunto de dados, os valores correspondentes ao P_{90} e ao $P_{97,7}$ de cada parâmetro não registam diferenças significativas. Atendendo contudo ao número muito limitado de pontos seleccionados, optou-se por recorrer ao P_{90} das distribuições para definir o limite superior das concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial. Por outro lado, numa zona tão fortemente impactada como é a zona de Estarreja torna-se difícil garantir que as amostras seleccionadas são representativas de águas subterrâneas totalmente isentas de impacto humano, nomeadamente dos *inputs* atmosféricos decorrentes das emissões gasosas do CQE, o que reforça a escolha deste parâmetro para definir o limite superior das concentrações naturais. Dado que os P_{90} dos parâmetros de cada série não registam diferenças significativas, o limite superior das concentrações naturais de cada parâmetro químico foi definido pelo P_{90} que regista o valor mais elevado.

Na Figura 5.15 encontram-se representadas as curvas de probabilidades cumuladas dos parâmetros químicos seleccionados, com excepção do pH, e assinalados os respectivos P_{90} e $P_{97,7}$ das distribuições.

A análise do gráfico permite constatar que, em cada parâmetro, as diferenças entre os níveis correspondentes ao P_{90} e ao $P_{97,7}$ são mínimas. Com efeito, as curvas representadas não apresentam assimetrias positivas indicadoras de concentrações elevadas e/ou fontes de contaminação. Porém, é de assinalar que à excepção da sílica (Si), cerca de 20% dos dados de todas as distribuições registam assimetrias negativas, motivadas pelos níveis relativamente baixos de um dos pontos amostrados.

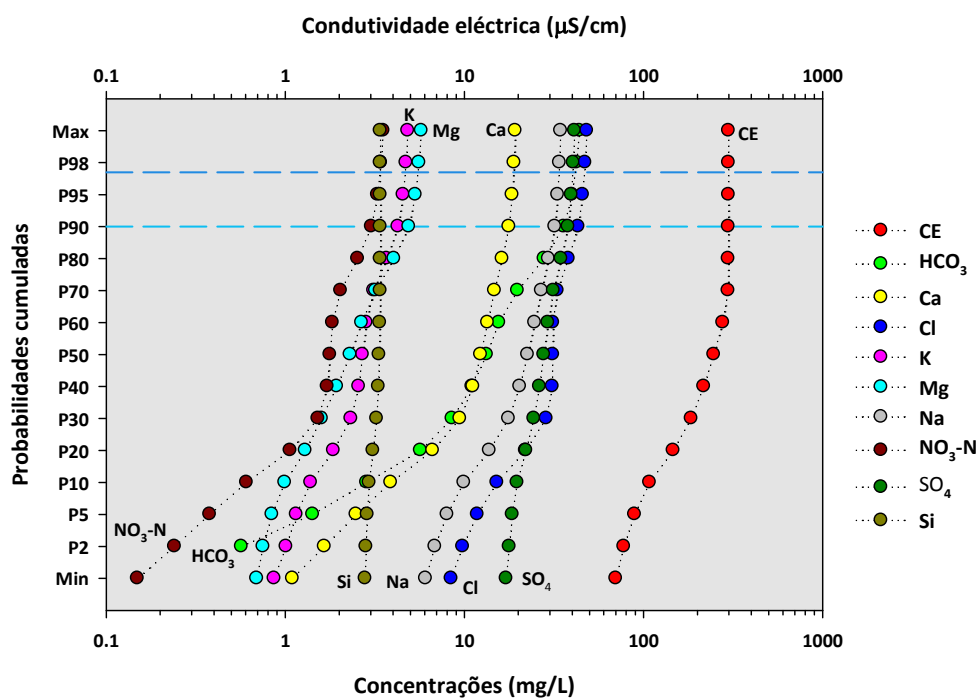


Figura 5.15- Curvas de probabilidades cumuladas da CE e das concentrações dos constituintes maioritários, nitrato e sílica nas águas subterrâneas com concentrações naturais na zona de Estarreja. Nas representações gráficas encontram-se assinalados os P_{90} e $P_{97,7}$ das distribuições.

Na Tabela 5.6 apresentam-se os limites superiores propostos para as concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona de Estarreja.

Tabela 5.6 – Limites superiores propostos para as concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona de Estarreja.

lões	Cl	SO4	HCO3	Na	Ca	Mg	K
Concentrações naturais (mg/L)	43,3	38,0	36,0	32,1	17,8	4,9	4,3

Para validar estes limites definidos pelos P_{90} , compararam-se estes valores com os P_{90} e os valores da mediana (P_{50}), definidos no aquífero superficial a nível regional no âmbito do projecto *Baseline* (Figura 5.16).

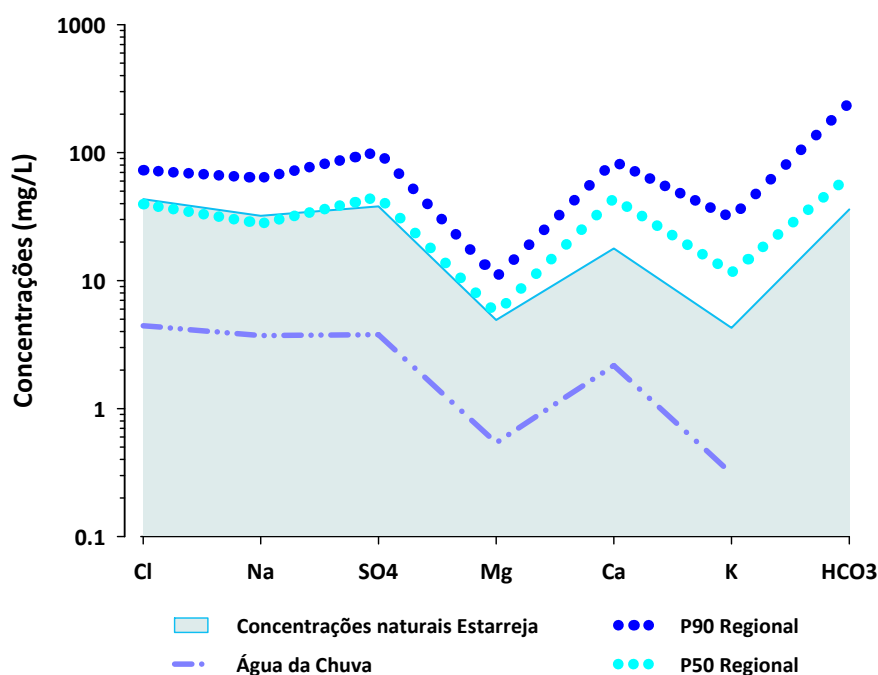


Figura 5.16- Comparação das concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona de Estarreja com a composição média da água da chuva na região, e com os P_{90} e P_{50} estabelecidos para o aquífero superficial a nível regional.

Verifica-se que a gama de concentrações naturais definida para a zona de estudo é significativamente mais baixa em comparação com os P_{90} definidos a nível regional para todo o aquífero superficial, aproximando-se mais dos valores medianos definidos no mesmo âmbito. Por outro lado, observa-se ainda que esta gama de concentrações naturais reflecte de maneira muito aproximada a composição média da água da chuva da região, com os valores máximos naturais a corresponderem a concentrações aproximadamente 10 vezes superior às observadas na água da chuva.

5.4.1.4. Interpretação do quimismo natural das águas subterrâneas

Os aportes iniciais da água da chuva são muito importantes para alguns solutos, como é o caso do ião cloreto, que devido ao seu carácter conservativo constitui um excelente traçador que permite aferir factores de concentração para a recarga das águas subterrâneas. Dados correspondentes a cinco anos de monitorização da água da chuva nas estações de Aveiro e Albergaria-a-Velha (Condesso de Melo, 2002) permitiram obter uma aproximação da composição média da água da chuva para a região (Tabela 5.7).

Tabela 5.7- Composição média da água da chuva assumida para a região de Estarreja

Parâmetros	Cl	SO ₄	NO ₃ _N	Br	Na	K	Ca	Mg	Si	pH
Valores médios	4.43	3.77	0.11	0.02	3.71	0.31	2.17	0.54	0.21	5.76
<i>dados em mg/L com excepção do pH</i>										

Na zona de Estarreja as águas subterrâneas com concentrações naturais apresentam, relativamente a esta composição média da água da chuva, um factor de concentração para o ião cloreto aproximadamente 10 vezes superior. As concentrações dos restantes iões, normalizadas para este factor, reproduzem muito aproximadamente o limite superior das concentrações naturais (Figura 5.17), indiciando que os restantes iões apresentam um comportamento semelhante ao do ião cloreto. Assinala-se uma pequena excepção com o ião K, cujo limite superior das concentrações naturais é ligeiramente superior à respectiva concentração normalizada, o que poderá indicar a presença de uma fonte adicional deste ião nas águas subterrâneas.

Em condições naturais a composição das águas subterrâneas reflecte a composição da água da chuva local (fonte de recarga), a deposição atmosférica de aerossóis e poeiras transportadas pelos ventos, e a adsorção de gases atmosféricos (NO_x e SO₂) às superfícies do coberto vegetal e às superfícies minerais dos solos. Quando a água da chuva atinge estas superfícies, as espécies decorrentes da deposição seca dissolvem-se aumentando a concentração de solutos nas águas que se irão infiltrar nos solos.

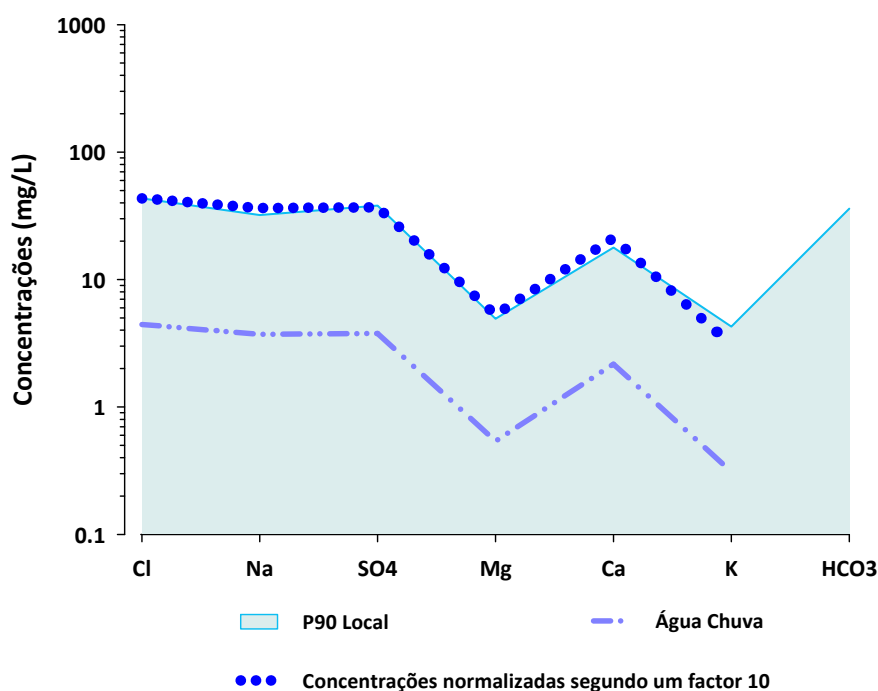
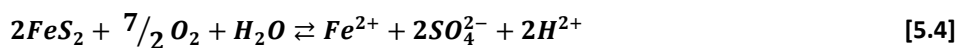
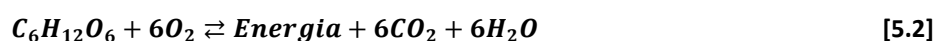


Figura 5.17- Concentrações naturais recalculadas a partir da composição da água da chuva considerando um factor de reconcentração calculado com base no ião cloreto.

A água infiltrada ao circular pela zona de solo vê as suas características iniciais modificadas: a respiração das raízes das plantas (Equação [5.2]), a oxidação da matéria orgânica (Equação [5.3]) e nalguns casos, a oxidação de sulfuretos (Equação [5.4]), consomem oxigénio e geram acidez com a libertação de CO_2 ou de iões H^+ , de acordo com as respectivas equações:



Ao incorporar o CO_2 do solo libertado por estes processos, o carácter ácido da água vai-se acentuar, favorecendo a meteorização e a dissolução de minerais dos solos e das zonas não saturada e saturada do aquífero. Estes processos de meteorização e dissolução mineral viabilizam o aporte de solutos às águas subterrâneas e conjuntamente com o tempo de residência das águas no aquífero, são os principais condicionadores da sua evolução química.

Porém, na zona industrial de Estarreja as formações aquíferas são pouco reactivas do ponto de vista químico. São formações predominantemente siliciosas e as reacções água-rocha apresentam cinéticas extremamente lentas, não sendo previsível que estes processos constituam uma fonte significativa de solutos. Por outro lado, as características freáticas do aquífero superficial e a localização dos pontos de água com concentrações naturais, não deixam antever águas subterrâneas com tempos de residência longos. De facto, as águas subterrâneas com características naturais apresentam razões molares $[Br]/[Cl]$ próximas à da água da chuva (Figura 5.18) indiciando infiltração recente.

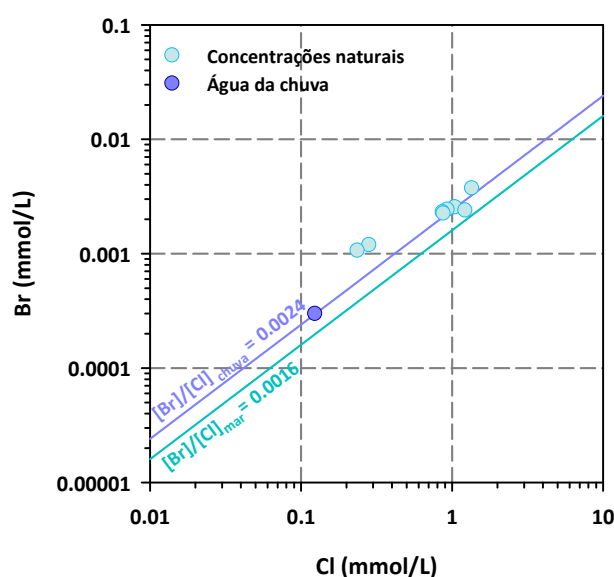


Figura 5.18- Projecção das razões molares $[Br]/[Cl]$ das águas com composição natural relativamente às rectas da água da chuva e da água do mar.

Com efeito, a infiltração encontra-se favorecida pela elevada permeabilidade das areias e pela reduzida espessura da zona não saturada. Estas características favorecem a rápida percolação da água infiltrada até à zona saturada do aquífero, não se prevendo que durante a percolação ocorram interacções significativas com a matriz geológica, tratando-se portanto de água pouco modificada.

Num contexto onde a mineralogia aquífera é pouco reactiva e as águas subterrâneas têm tempos de residência relativamente curtos, os processos de evaporação da deposição atmosférica podem assumir um papel determinante na composição natural das águas subterrâneas. Tal como mencionado anteriormente, os processos de evaporação promovem o

aumento da concentração de espécies decorrentes da deposição seca (aerossóis, poeiras e gases), as quais se dissolvem quando a chuva atinge as superfícies onde se depositaram, aumentando a concentração de solutos nas águas que se vão infiltrar nos solos, e também nas soluções de solo. Toda a água que não for retida pelos solos irá percolar até à zona saturada convertendo-se em recarga subterrânea.

A metodologia seleccionada e testada na zona industrial de Estarreja para determinar a qualidade natural das águas subterrâneas do aquífero superficial indica que estas águas são predominantemente cloretadas sódicas (Figura 5.19), pouco a moderadamente mineralizadas ($70 < CE < 300 \mu S/cm$), e ácidas a moderadamente ácidas ($4,6 < pH < 6,3$), reflectindo a composição da água da chuva na região.

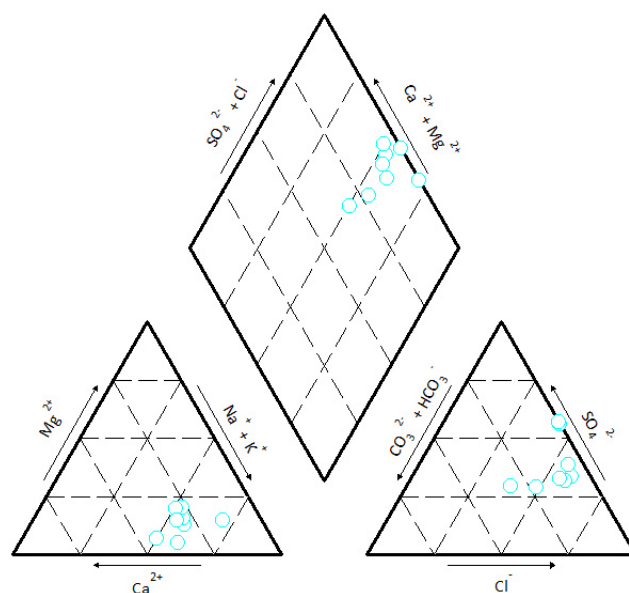


Figura 5.19- Fácies hidroquímicas das águas subterrâneas com concentrações naturais.

A natureza siliciosa das formações aquíferas, a reduzida espessura da zona não saturada do aquífero e os baixos tempos de residência das águas subterrâneas no aquífero, são factores que limitam a possibilidade de outros processos geoquímicos terem contribuições mais significativas, configurando à infiltração da água da chuva e aos processos de evaporação e reconcentração da deposição atmosférica as principais fonte de solutos das águas subterrâneas no aquífero superficial na zona de Estarreja, em condições naturais. Os processos de interacção água-rocha constituem igualmente fonte de solutos, porém só são significativos em águas com longos tempos de residência.

5.4.2. Processos condicionadores da composição das águas subterrâneas

Nas águas subterrâneas da zona de estudo identificam-se duas populações com mineralizações e salinidades muito distintas, destacando-se uma população de águas salobras onde se inclui uma amostra de água salina com mineralizações elevadas e um TSD > 1000 mg/L, e uma população de águas doces com mineralizações muito variáveis e um TSD compreendido entre 35 e 500 mg/L. Estas duas populações de águas encontram-se representadas nas Figura 5.20 onde, por uma questão de definição, os polígonos de Stiff foram representados com escalas distintas, consoante o total de sais dissolvidos nas águas.

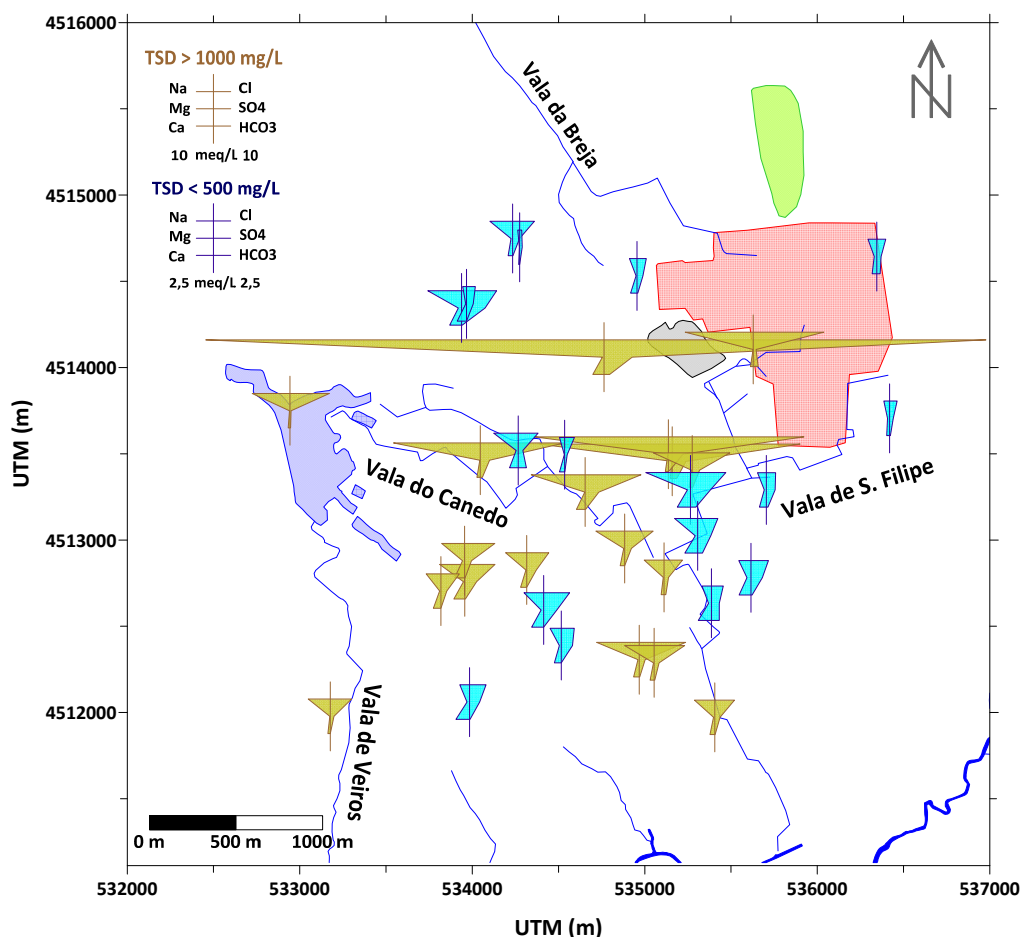


Figura 5.20- Representação da composição química das águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja com diagramas de Stiff. Por uma questão de escala na definição dos polígonos, as águas foram representadas em dois grupos distintos, consoante a sua salinidade.

A população de águas salobras apresenta mineralizações claramente dominadas pelos iões Cl e Na, apresentando igualmente uma contribuição apreciável de SO_4 (Figura 5.21). Esta população afecta sobretudo pontos de água que se localizam junto do CQE, parque de lamas da CIRES e valas de S. Filipe e Canedo, afectando também a água da lagoa de Veiros.

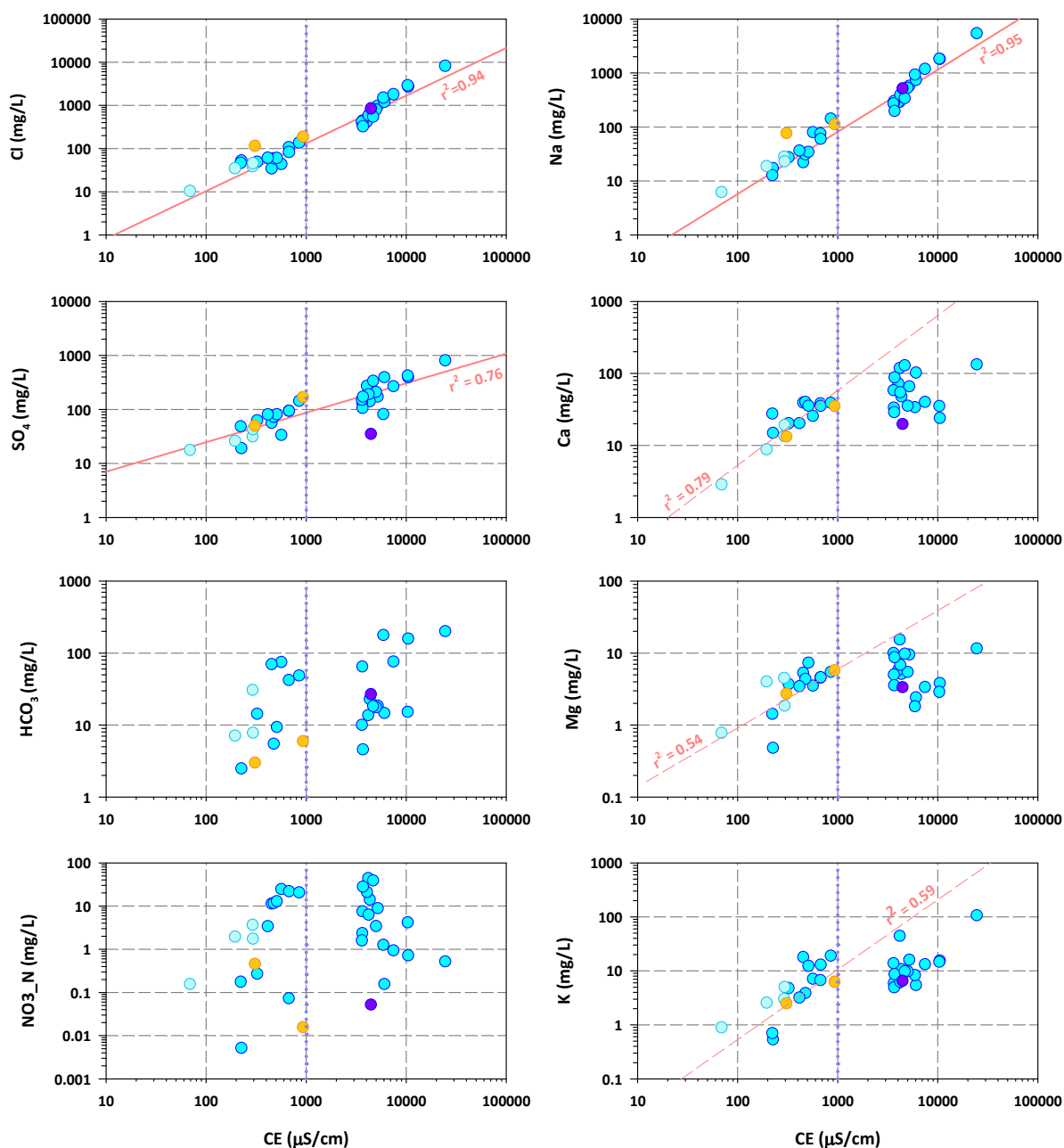


Figura 5.21- Correlações entre os iões maioritários e nitratos e a condutividade eléctrica das águas amostradas. Os iões Cl, Na e SO_4 apresentam índices de correlação muito elevados com a CE, denunciando o forte contributo na mineralização das águas amostradas. Ca, Mg e K contribuem para a mineralização das águas com menores condutividades.

Na população de águas doces todos os constituintes fundamentais contribuem para a mineralização observada, com excepção do HCO_3 conforme se pode constatar pela análise dos diagramas de dispersão da Figura 5.21. Esta população de águas encontra-se sobretudo associada a pontos de água localizados a montante dos focos de contaminação, embora se observe que alguns pontos de água com águas doces se localizam junto de pontos de água que captam águas muito mineralizadas (Figura 5.20). Provavelmente aqueles pontos de água podem captar águas de níveis menos profundos do aquífero que não se encontram tão afectados pela contaminação ou encontrarem-se desviados da linha central das plumas de contaminação onde a composição das águas se encontra afectada por processos de diluição e dispersão hidrodinâmica.

As distribuições das concentrações de Cl, Na e SO_4 , nas águas amostradas do aquífero superficial registam grande dispersão de valores, com níveis claramente superiores às respectivas concentrações naturais calculadas para esta unidade aquífera (Figura 5.22).

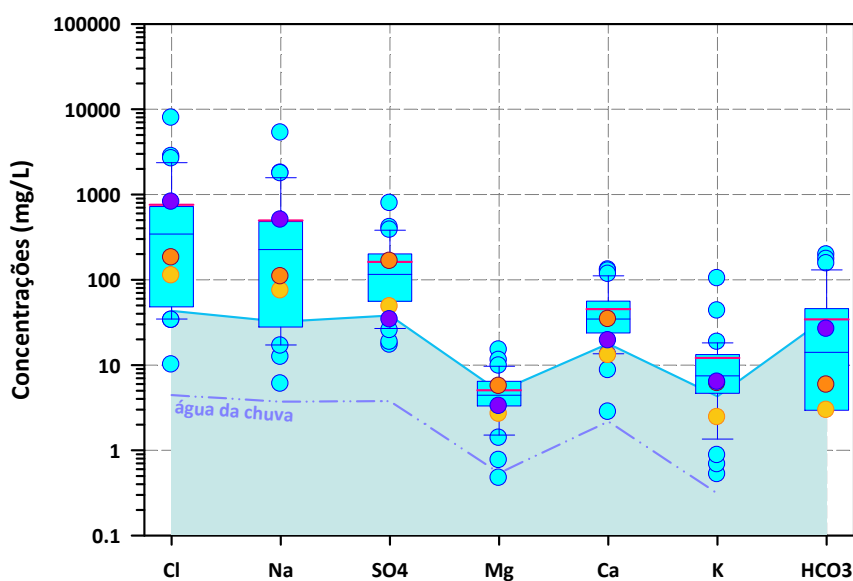


Figura 5.22- Distribuição das concentrações dos constituintes maioritários nas águas amostradas relativamente às concentrações naturais do aquífero superficial. No gráfico encontra-se ainda representada a composição média da água da chuva da região de Aveiro.

Ca e K registam também níveis muito superiores às respectivas concentrações naturais, embora com dispersões muito menores. Mg e HCO_3 apresentam distribuições que se encontram, na maior parte dos pontos amostrados, dentro da gama das concentrações naturais sugerindo que as fontes destes iões são predominantemente naturais.

As duas amostras do aquífero profundo apresentam níveis de Cl, Na, Ca, K e HCO_3 inferiores ao valor médio das concentrações observadas na população de águas do aquífero superficial (Figura 5.22) e registam entre elas uma diferença apreciável nos níveis de sulfatos. Na lagoa de Veiros destacam-se as concentrações muito elevadas de Cl e Na, com os restantes constituintes maioritários a registarem níveis semelhantes às concentrações naturais do aquífero superficial (Figura 5.22).

A grande amplitude e dispersão de concentrações dos constituintes fundamentais que caracterizam a mineralização das águas na zona de estudo indiciam que a composição química das águas subterrâneas é muito heterogénea e que nalguns pontos se encontra bastante modificada e influenciada por uma complexidade de fontes de contaminação e processos geoquímicos que mascaram de maneira muito acentuada a composição natural destas águas.

De acordo com a síntese apresentada na Tabela 1.1, observa-se que Cl, Na, SO_4 , Ca, mas também uma série de metais pesados, se encontram na composição de vários efluentes e lamas industriais. Apesar de actualmente as lamas se encontrarem confinadas em aterro impermeabilizado (com excepção das lamas da CIRES) e dos efluentes serem enviados para a SIMRIA após tratamento (com excepção dos efluentes da UNITECA), as práticas de rejeição adoptadas no passado podem ser responsáveis pelos níveis de contaminantes actualmente observados no aquífero, particularmente os mais conservativos, como é o caso do Cl e do Na que uma vez em solução tendem a manter-se nesse estado. Por outro lado, a acidez dos efluentes eliminados pelas condutas subterrâneas (Tabela 1.1) pode ser responsável pela deterioração destas estruturas, a partir das quais os contaminantes deram, ou dão, entrada no aquífero.

Processos como a dissolução de halite, oxidação de pirite e dissolução de gesso (Figura 5.23) associados aos resíduos e efluentes industriais estarão na origem das elevadas concentrações de Cl, Na, SO_4 e Ca detectadas em vários pontos de água na zona de estudo.

Na Figura 5.23-A observa-se que as razões molares $[\text{Br}]/[\text{Cl}]$ das águas amostradas evoluem do valor característico da água da chuva da região ($[\text{Br}]/[\text{Cl}]_{\text{chuva}} \approx 0,0024$) em direcção ao valor característico da halite ($[\text{Br}]/[\text{Cl}]_{\text{halite}} \approx 0,000049$), e que na maior parte dos casos se afastam da razão característica da água do mar ($[\text{Br}]/[\text{Cl}]_{\text{mar}} \approx 0,0016$), sugerindo composições que se encontram influenciada pela dissolução de halite.

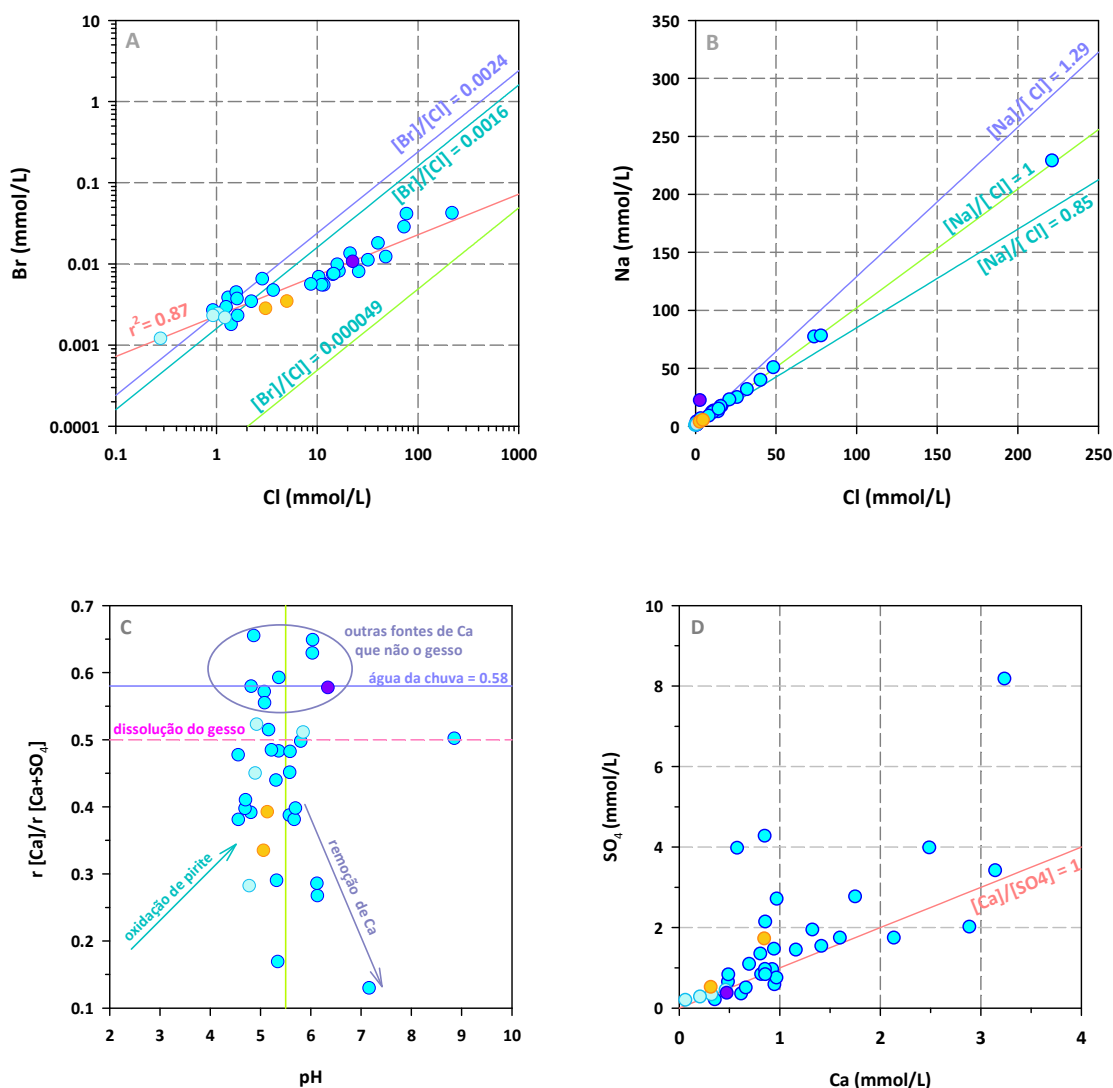


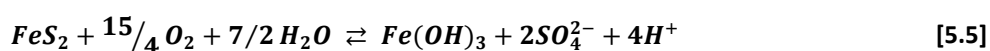
Figura 5.23- Razões molares e índices hidrogeoquímicos das amostras de água indicadores dos principais processos responsáveis pelas elevadas concentrações de Cl, Na, SO₄ e Ca. (A) e (B) dissolução de halite. (C) oxidação de pirite e dissolução de gesso. (D) dissolução de gesso.

Estas águas apresentam razões $[Br]/[Cl] < 0,0016$, denunciando um enriquecimento em cloreto presumivelmente decorrente de fontes antrópicas associadas aos processos industriais. A infiltração dos efluentes industriais ricos em cloro e dos lixiviados gerados pelas lamas ricas em cloreto de sódio (Tabela 1.1), poderão ter aportado este ião, assim como o Na, ao aquífero (Figura 5.23-B). Com efeito as razões molares $[Na]/[Cl]$ das amostras, particularmente das que apresentam maiores concentrações destes dois iões, assumem valores muito próximos da relação característica da halite ($[Na]/[Cl]_{\text{halite}} = 1$). Dado o carácter conservativo destes iões, uma vez em solução têm tendência para permanecer nesse estado, não se conhecendo

reações de precipitação importantes que remetam as suas concentrações para níveis baixos (Hem, 1985).

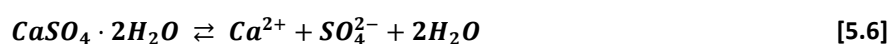
A projecção das razões equivalentes $r[\text{Ca}]/r[\text{Ca}+\text{SO}_4]$ em função do pH (Figura 5.23-C) e as razões molares $[\text{Ca}]/[\text{SO}_4]$ (Figura 5.23-D), sugerem que SO_4 presente nas águas se encontra associado aos processos de oxidação da pirite e a dissolução de gesso, além de indicarem também fontes de Ca associadas à dissolução do gesso.

A pirite é utilizada na síntese de ácido sulfúrico com produção de rejeitos (cinzas de pirite) que durante décadas estiveram directamente depositados nos solos, sem qualquer impermeabilização, e permaneceram expostos às condições atmosféricas sem qualquer tipo de confinamento (Tabela 1.1). Esta prática terá conduzido à oxidação dos sulfuretos, gerando lixiviados ácidos, ricos em sulfatos (e metais pesados), de acordo com a equação [5.5]:



As precipitações atmosféricas e a elevada permeabilidade das formações arenosas terá favorecido a percolação destes lixiviados até à zona saturada do aquífero, que assim terão aportado SO_4 às águas subterrâneas. O SO_4 pode ainda ter dado, ou continuar a dar, entrada no aquífero a partir dos efluentes líquidos ricos em H_2SO_4 . O pH ácido das águas e a fraca expressão de minerais carbonatados na matriz aquífera favorecem a manutenção deste ião em solução, porém as condições redox do meio podem condicionar as suas concentrações nas águas subterrâneas, nomeadamente condições sulfato-redutoras.

As razões molares $[\text{Ca}]/[\text{SO}_4]$ das águas (Figura 5.23-D), sugerem que a dissolução de gesso constitui outro processo que pode aportar às águas subterrâneas não só SO_4 , mas também de Ca. Gesso (CaSO_4), mas também carbonato de cálcio (CaCO_3) e Ca, foram identificados nas lamas industriais da UNITECA (Tabela 1.1). A dissolução das fases minerais processa-se de acordo com as equações [5.6] e [5.7]:



À semelhança dos lixiviados das pirites, também os lixiviados destas lamas facilmente terão percolado até à zona saturada do aquífero dando entrada em solução. O pH ácido das águas vai limitar a precipitação de Ca em fases carbonatadas ou em fases sulfatadas, conforme demonstram os índices de saturação das águas relativamente à calcite e ao gesso (Figura 5.24).

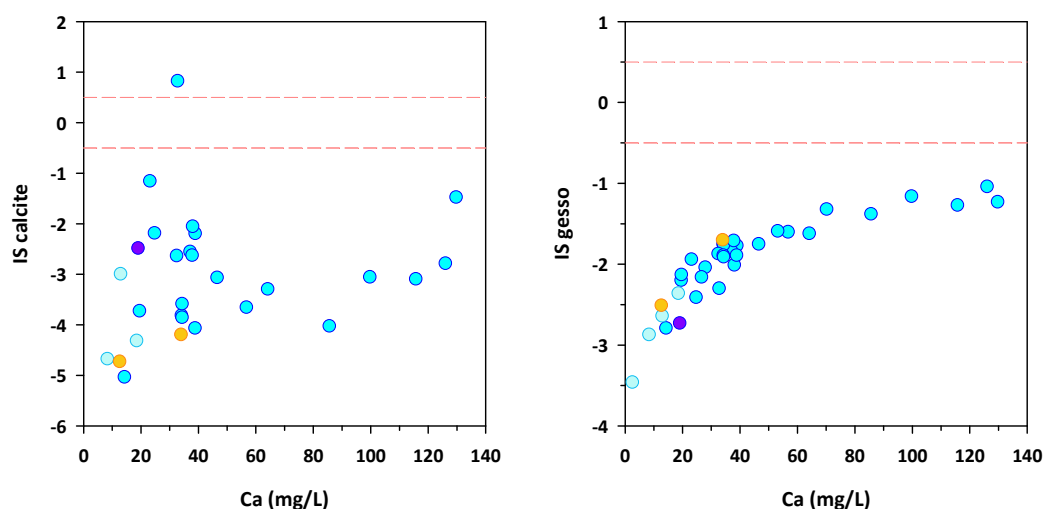


Figura 5.24- Índices de saturação das águas amostradas relativamente à calcite e ao gesso. Os índices demonstram que as águas se encontram muito subsaturadas relativamente a estas duas fases minerais.

As concentrações de Ca podem ainda ser condicionadas pelos processos de intercâmbio catiónico, onde o Ca é removido à solução, preferencialmente, por intercâmbio com o Na. Contudo, de acordo com a Figura 5.23-C, estes processos parecem estar limitados na zona de estudo, presumivelmente pela natureza siliciosa da matriz aquífera.

Neste contexto, onde os principais mecanismos condicionadores das concentrações de Ca em solução se encontram limitados, este ião tende a manter-se em solução.

Nas águas subterrâneas da zona de estudo destacam-se ainda níveis de nitratos muito elevados, que tanto podem ter origem nos resíduos e efluentes industriais (Tabela 1.1), como podem decorrer das actividades agrícolas e agro-pecuárias desenvolvidas na região. A manutenção deste ião em solução encontra-se sobretudo condicionada pelas condições redox do meio, nomeadamente condições nitrato-redutoras.

As concentrações dos constituintes maioritários e de nitratos das águas amostradas foram representadas em função da distância ao CQE (Figura 5.25). Os gráficos assinalam ainda as concentrações naturais determinadas para o aquífero superficial através da metodologia

apresentada na secção 5.4.1. A distribuição espacial destas concentrações encontra-se representada na Figura 5.26.

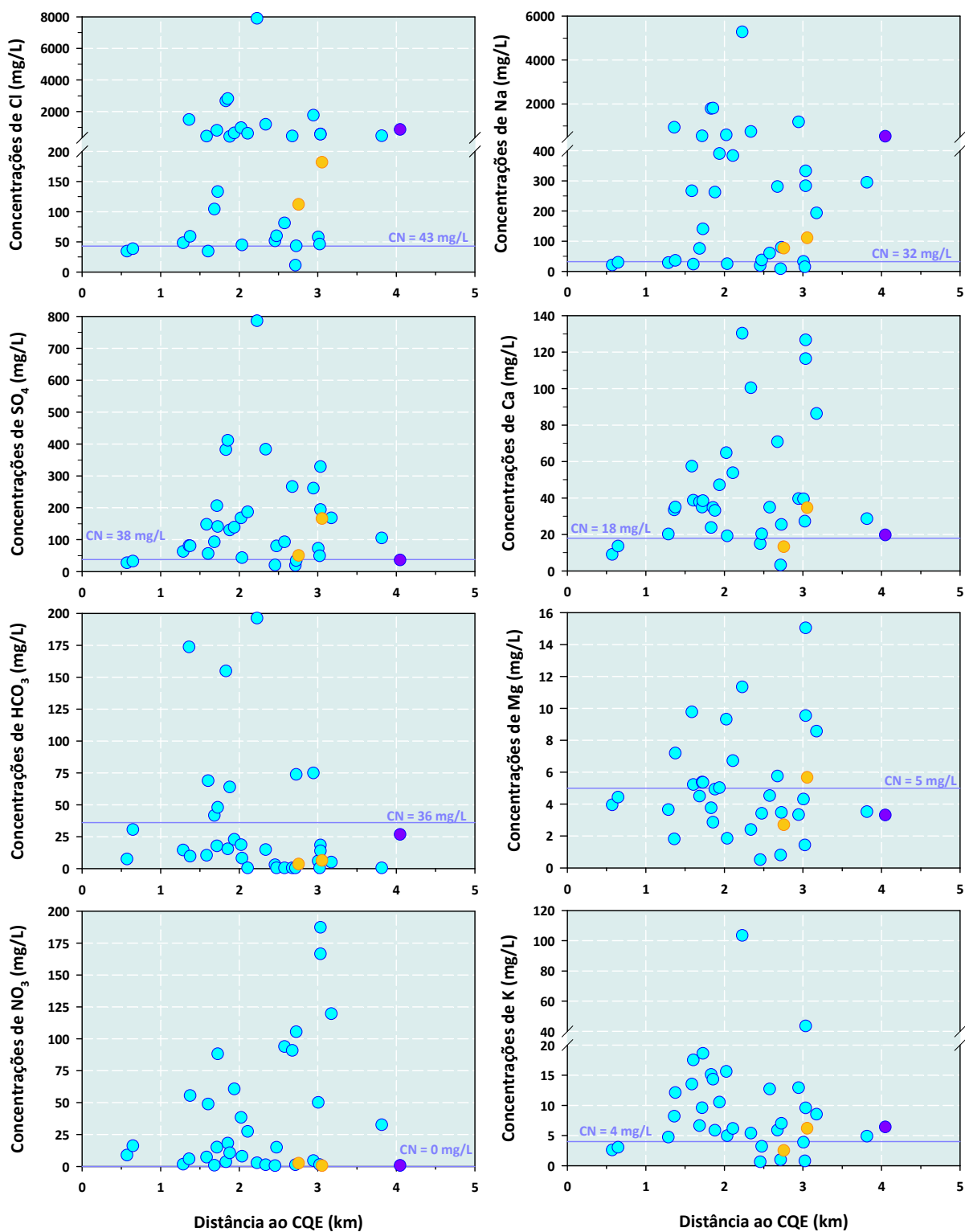


Figura 5.25- Comparação das concentrações dos constituintes maioritários e nitratos nas águas amostradas com as concentrações naturais definidas para o aquífero superficial em função da distância ao CQE.

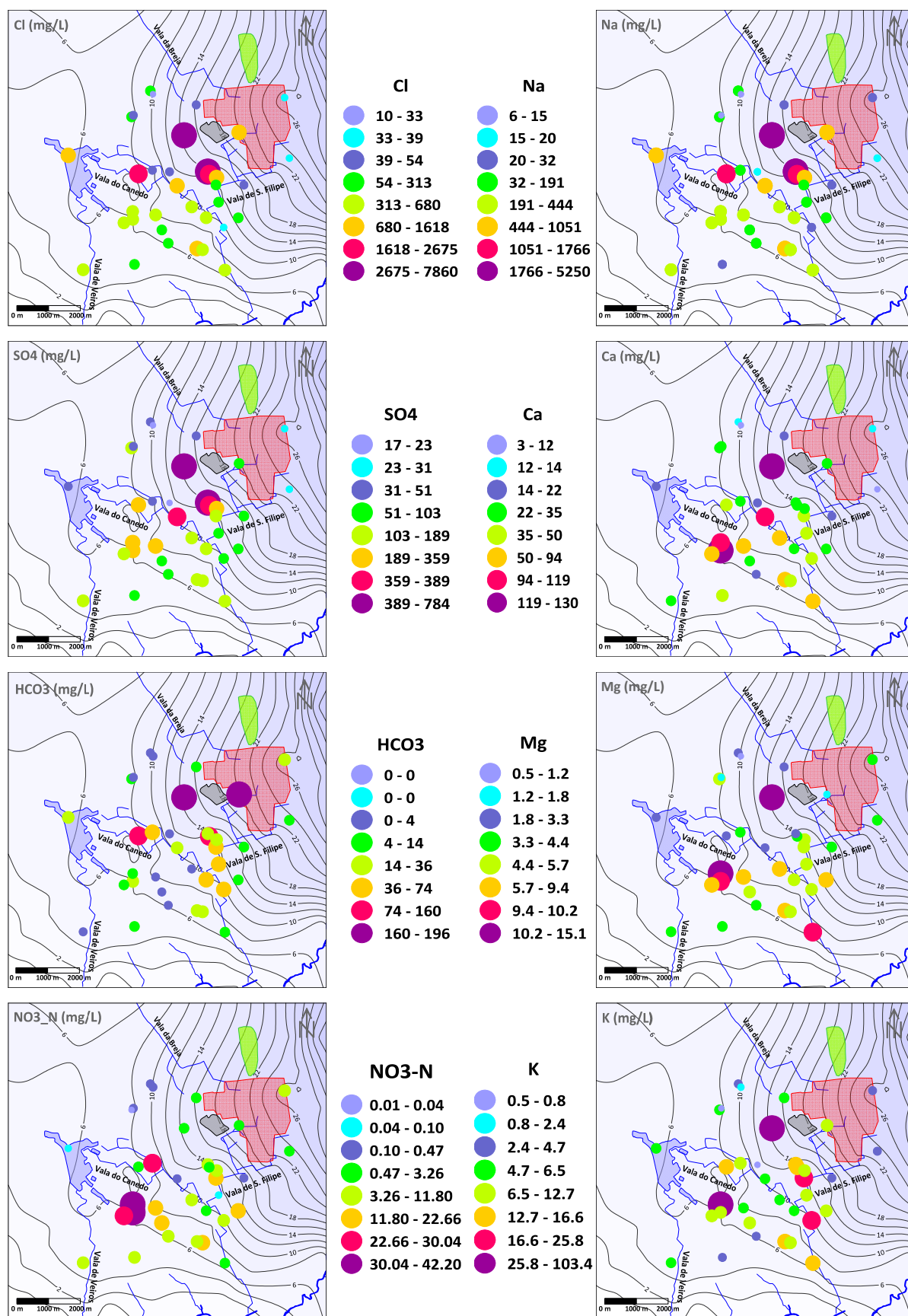


Figura 5.26- Distribuição espacial de concentrações (mg/L) dos constituintes maioritários e nitratos nas águas amostradas.

A análise aos gráficos da Figura 5.25 permite constatar que a contaminação das águas subterrâneas afecta um elevado número de captações da rede de amostragem, e que nalguns casos as águas apresentam concentrações iónicas que excedem as concentrações naturais em muitas ordens de grandeza. As concentrações máximas de NO_3 , Cl, Na, K, SO_4 , Ca, HCO_3 e Mg são, respectivamente, 187, 183, 164, 24, 21, 7, 5 e 3 vezes superiores às correspondentes concentrações naturais, destacando-se os valores excessivamente elevados de NO_3 , Cl e Na, mas também de K e SO_4 nalguns pontos de água. Observa-se ainda que as concentrações naturais de NO_3 , Cl, SO_4 , K, Na, Ca, Mg, e HCO_3 são excedidas em 97, 84, 84, 78, 72, 56, 38 e 28% dos pontos amostrados, respectivamente, o que não é surpreendente dado que a rede de amostragem foi concebida fundamentalmente para caracterizar a contaminação que afecta as águas subterrâneas na zona industrial de Estarreja.

Os mapas da Figura 5.26 identificam os pontos de água mais seriamente afectados pela contaminação, observando-se que os pontos 56, 12, 13, 61, 60, 10, 7, 6, 1, 3, 32 e 9 registam frequentemente concentrações elevadas de vários iões. Com excepção dos pontos 9 e 32, os restantes pontos definem dois alinhamentos segundo duas linhas de fluxo distintas, de acordo com a piezometria obtida (Figura 5.27):

- um alinhamento é definido pelos pontos 10, 56, 12, 13, 61⁽⁷⁾ e 60, e encontra-se associado ao CQE, parque de lamas das CIRES, vala do Canedo e zona SE da lagoa de Veiros;
- o outro alinhamento é definido pelos pontos 10, 7, 6, 1 e 3, e encontra-se associado ao CQE, vala de S. Filipe e esteiro de Estarreja. Embora o ponto 32 siga este alinhamento, encontra-se desviado da linha de fluxo onde se localizam os outros pontos.

Aparentemente as elevadas concentrações de contaminantes que definem cada um destes alinhamentos encontram-se associadas a diferentes focos de contaminação:

- as concentrações detectadas nos pontos 56, 12, 13, 61 e 60, parecem decorrer essencialmente do parque de lamas da CIRES, podendo nalguns casos encontrarem-se também associadas a contaminação de origem agrícola;

⁽⁷⁾ Apesar das análises deste ponto se encontrarem afectadas de erro superior a 5% em módulo, optou-se por incluí-lo nas representações gráficas.

- as concentrações detectadas nos pontos 10, 7, 6, 1 e 3, parecem estar associadas à vala de S. Filipe e esteiro de Estarreja, mas também às condutas subterrâneas de eliminação de efluentes industriais, de acordo com a localização destas estruturas apresentada em Ferreira da Silva (1989) e que se encontra representada de maneira aproximada na Figura 5.27.

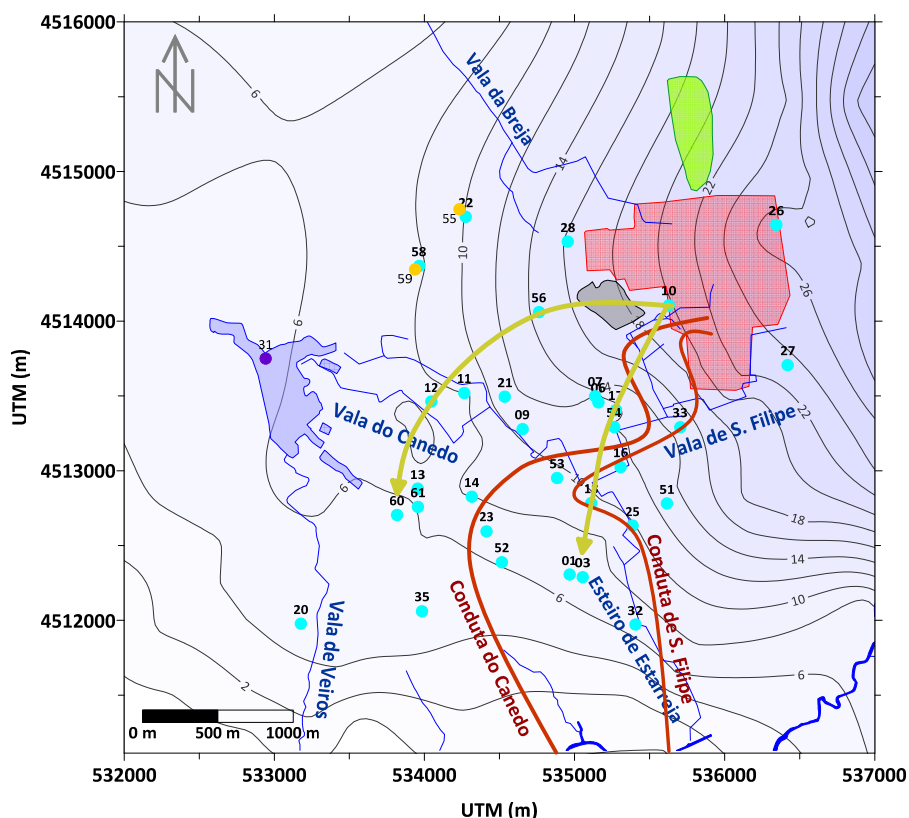


Figura 5.27- Alinhamento dos pontos de água onde se detectam as concentrações mais elevadas de diversos contaminantes. Os alinhamentos esboçados seguem aproximadamente as linhas de fluxo definidas pela piezometria. No mapa representa-se ainda a localização aproximada das condutas de eliminação de efluentes industriais a partir de Ferreira da Silva (1989).

Recorde-se que a UNITECA envia os seus efluentes após tratamento para o esteiro de Estarreja em condução manilhada subterrânea e que a Quimigal, em tempos, também descartou os seus efluentes líquidos por esta via. O carácter ácido e sulfatado dos efluentes que circulam por estas estruturas favorece a sua corrosão. Por outro lado, a longevidade das condutas (anteriores a 1989) aliada a questões estruturais (material de que são feitas, o tipo e material utilizado na união das manilhas, tipo de amarração se existir) são outros factores que contribuem para a deterioração destas estruturas, sendo muito provável que existam rupturas ao longo da sua extensão pelas quais podem ocorrer fugas de contaminantes para o aquífero. Com efeito, Ferreira da Silva (1989) refere a existência de uma ruptura numa das condutas

junto ao esteiro de Estarreja e Barradas *et al.* (1991) referem a existência de uma conduta com proveniência provável no CQE, que lançaria efluentes na vala do Canedo, em local não identificado.

No conjunto dos pontos mais seriamente afectados pela contaminação, destaca-se o ponto 56 localizado a jusante do parque de lamas da CIRES. Este ponto é o mais contaminado de toda a rede de amostragem ($CE = 24\,960\ \mu S/cm$), apresenta elevados níveis de Cl, Na, SO_4 e Ca, mas também de HCO_3 , Mg e K, iões que normalmente apresentam concentrações baixas na maior parte dos pontos amostrados (Figura 5.26). Observa-se ainda que o ponto 10, localizado a montante do parque de lamas da CIRES, apresenta concentrações de K, SO_4 , Mg, Na, Cl e Ca, 13, 10, 6, 6, 5, e 4 vezes inferiores às registadas no ponto 56, o que constitui um forte indício de que os resíduos do parque de lamas constituem uma fonte de contaminação importante e preocupante na zona de estudo.

Na Figura 5.28 e na Figura 5.29 representou-se a evolução de alguns constituintes maioritários das águas e dos parâmetros de campo ao longo de cada uma das linhas de fluxo representadas na Figura 5.27.

Ao longo da linha de fluxo representada na Figura 5.28 destaca-se a elevada CE das águas no ponto imediatamente a jusante do parque de lamas da CIRES, decorrente das elevadas concentrações de Cl, Na, SO_4 , HCO_3 . À medida que o fluxo se processa em direcção a Sul, regista-se um decréscimo acentuado nas concentrações destes iões, e consequentemente na CE das águas, presumivelmente motivado pelos efeitos da dispersão e diluição, mas também pelas alterações nas condições de pH. Com efeito observa-se, por exemplo, que a variação de HCO_3 se encontra muito condicionada pelo pH do meio, registando decréscimos nas concentrações à medida que o pH das águas diminui. É também notório o papel deste parâmetro na alteração das concentrações de SO_4 observadas do ponto 10 para o ponto 56. Uma transição de pH alcalino no ponto 10 ($pH = 8,87$) para um pH ligeiramente ácido no ponto 56 ($pH = 6,14$) corresponde a uma alteração na concentração de SO_4 de 78,9 mg/L para 784 mg/L. De acordo com os dados de Eh medidos com o eléctrodo de platina, estas alterações nas concentrações de SO_4 encontram-se ainda influenciadas pelo ambiente redox do meio aquífero, redutor no ponto 10 e oxidante no ponto 56. Porém, como se terá oportunidade de

constatar na secção 5.4.3, dificilmente as leituras de Eh obtidas desta maneira reproduzem com rigor os ambientes redox efectivamente observados no meio.

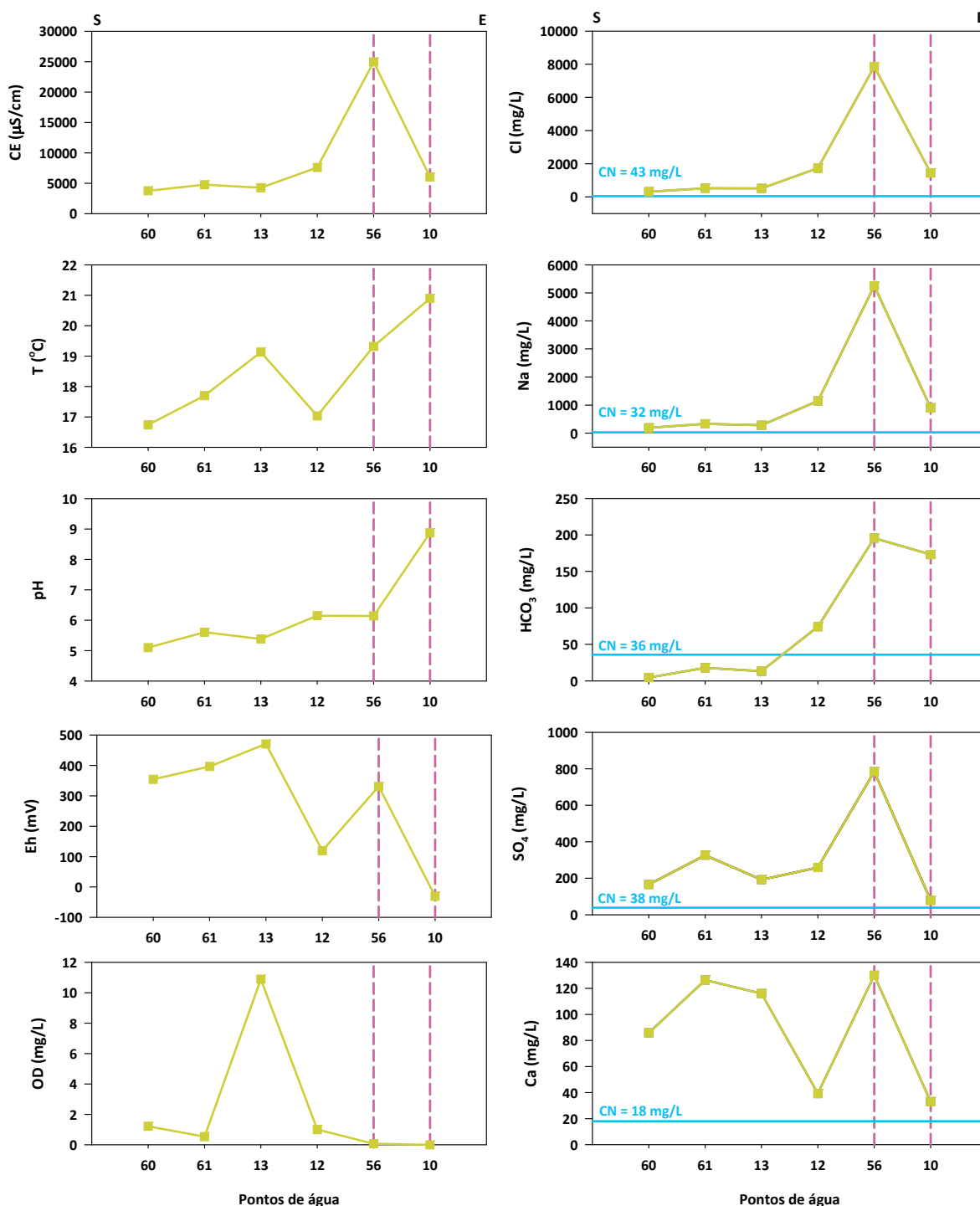


Figura 5.28- Variação de alguns constituintes maioritários e parâmetros de campo ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo. Nos gráficos encontram-se assinaladas as concentrações naturais (CN) de Cl, Na, HCO₃ e SO₄ (recta azul) e a zona do parque de lamas da CIRES (linhas a tracejado).

Porém, as elevadas concentrações iónicas registadas a jusante do parque de lamas não decorrem apenas de alterações directas no pH e, eventualmente, do ambiente redox, do meio. Constituintes como Cl e Na não são espécies sensíveis à acidez ou às condições redox do meio, e observa-se que as concentrações destes iões registam aumentos muito significativos do ponto 10 para o ponto 56. Aliás, são notórios os níveis excessivamente elevados dos constituintes maioritários neste ponto, relativamente às concentrações naturais do aquífero.

Na Figura 5.28 destaca-se ainda a variação das concentrações de Ca ao longo da linha de fluxo. Este elemento apresenta concentrações muito elevadas no ponto 56, presumivelmente associadas aos lixiviados das lamas de Ca(OH)_2 depositadas no parque da CIRES, que decrescem substancialmente no ponto 12. Contudo, à medida que o fluxo se processa para Sul, observa-se um grande aumento das concentrações deste ião nos pontos 13, 61, e também 60. Estes três pontos localizam-se em zona agrícola e provavelmente as concentrações de Ca observadas encontram-se associadas à prática dos agricultores locais, referida por Ferreira da Silva (1989), de utilização de calcário e cal para a correcção de pH dos solos. As elevadas concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ nestes três pontos (Figura 5.26) testemunham a existência de contaminação de origem agrícola nesta zona particular.

Os padrões de variação dos constituintes maioritários em análise, detectados na linha de fluxo da Figura 5.28, repetem-se ao longo da linha de fluxo representada na Figura 5.29. A alteração das condições de pH e redox observadas a jusante do ponto 10 corresponde a aumentos nas concentrações de SO_4 e a decréscimos nas concentrações de HCO_3 . Também nesta linha de fluxo se registam aumentos nas concentrações de Cl e Na a jusante do ponto 10, que decrescem, de uma maneira geral, à medida que o fluxo se processa para Sul. À semelhança do observado na outra linha de fluxo, os níveis de Cl, Na e SO_4 , registados fundamentalmente nos pontos 6 e 7, excedem em muito as concentrações naturais do aquífero. Estes níveis extremamente elevados detectados nos pontos 6 e 7, mas também no ponto 9, podem estar influenciados por fugas de efluentes das condutas industriais. As referências a rupturas nestas estruturas (Ferreira da Silva, 1989; Barradas *et al.*, 1991) e a localização aproximada das condutas relativamente aos pontos de água mais seriamente afectados por concentrações elevadas de diversos constituintes das águas sustentam esta hipótese.

Os processos de difusão e a dispersão hidrodinâmicas contribuem para a distribuição espacial das concentrações observadas nas águas subterrâneas, nalguns casos a par com as condições redox e de pH do aquífero.

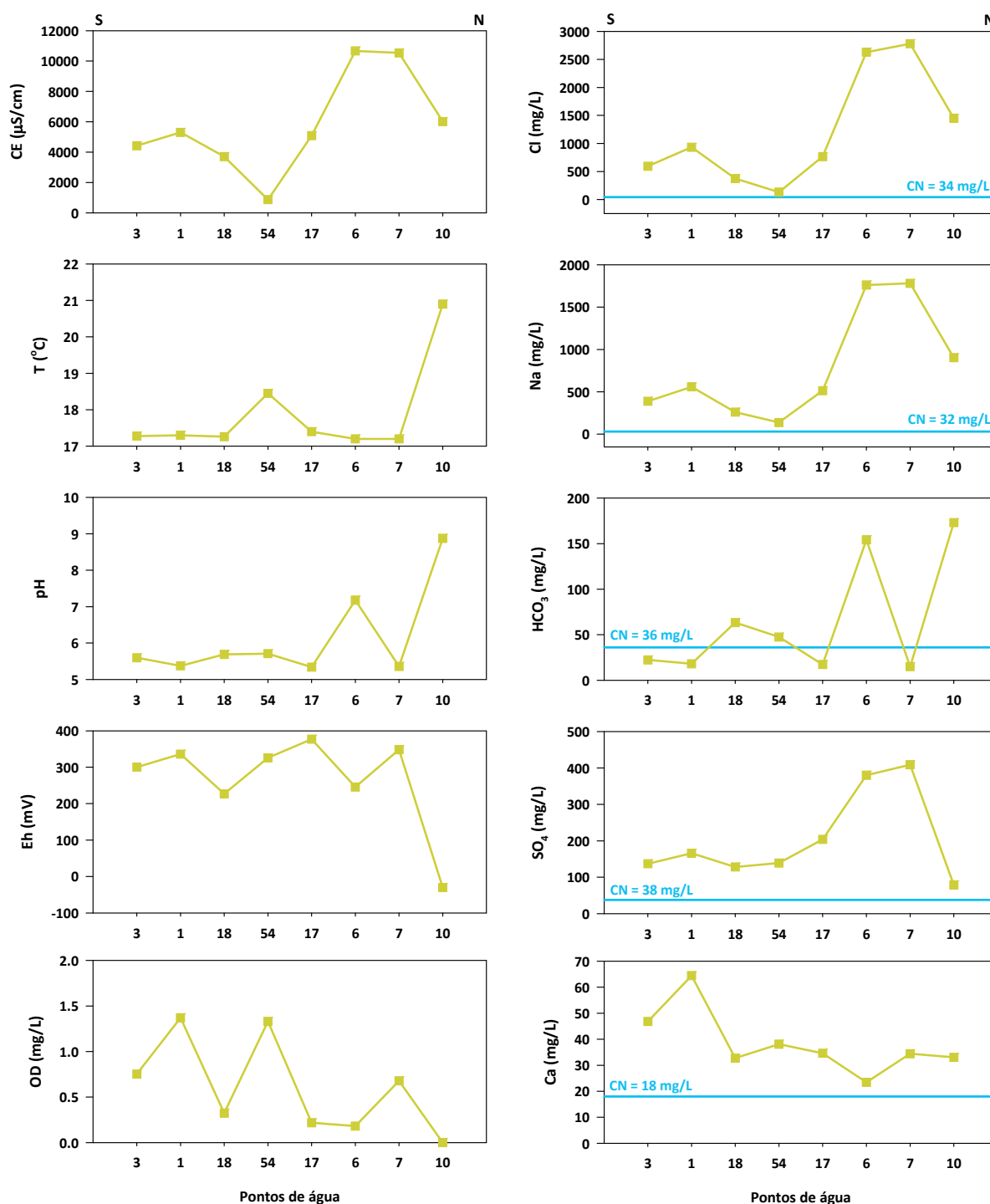


Figura 5.29- Variação de alguns constituintes maioritários e parâmetros de campo ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE e vala de S. Filipe. Nos gráficos encontram-se assinaladas as concentrações naturais (CN) de Cl, Na, HCO₃ e SO₄ (recta azul).

5.4.3. Condições redox do sistema aquífero Quaternário de Aveiro

De acordo com os valores de Eh medidos no campo, e corrigidos para o eléctrodo de hidrogénio padrão de referência, as condições redox observadas no aquífero superficial na zona de Estarreja são predominantemente oxidantes (Figura 5.30), como seria de esperar de um aquífero freático, com reduzida espessura da zona não saturada, permeável, com elevadas taxas de recarga, cuja matriz é predominantemente siliciosa e pobre em minerais reactivos, e com águas que apresentam presumivelmente tempos de residência curtos. A maioria destes factores favorece, em conjunto, a infiltração da água da chuva e a reposição de oxigénio na zona saturada.

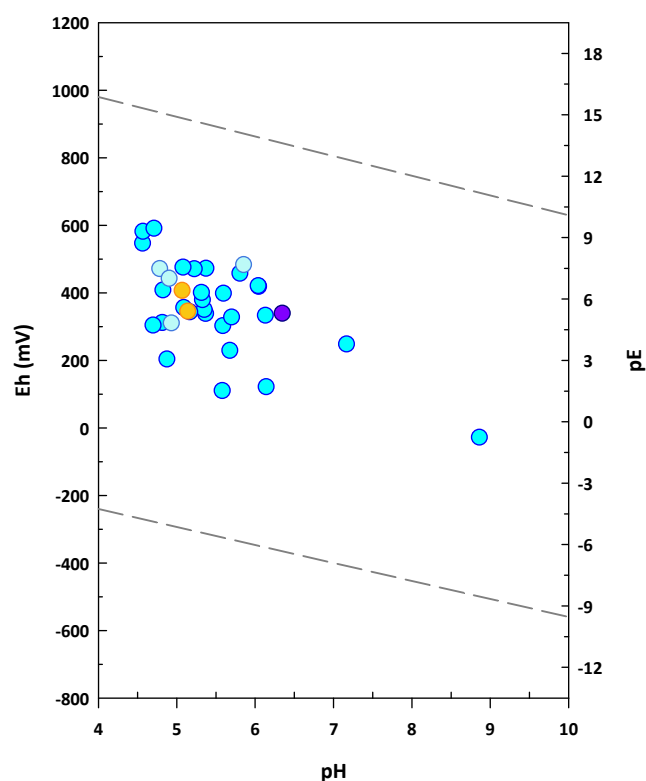


Figura 5.30- Relações pH-Eh das amostras de água segundo os tipos de águas amostrados.

Normalmente, os potenciais redox das águas subterrâneas são obtidos no campo e são expressos em valores de Eh correspondentes ao potencial gerado entre o eléctrodo de platina da sonda e o eléctrodo de hidrogénio padrão de referência. Considera-se que condições oxidantes registam valores de $Eh \geq 250$ mV, enquanto condições redutoras correspondem a

valores de $Eh \leq 100$ mV. Porém, vários autores (Apello & Postman, 2005; Christensen *et al.*, 2000; Drever, 1997) sustentam que é muito difícil obter uma interpretação quantitativa dos valores medidos com significado por dois motivos:

- por um lado, na natureza muitas espécies químicas não se encontram em equilíbrio termodinâmico, particularmente em águas contaminadas;
- por outro, existem dificuldades analíticas inerentes ao eléctrodo de platina que contribuem para a discrepância detectada entre os valores medidos e os valores observados, nomeadamente, falta de electronegatividade na superfície do eléctrodo de platina, e contaminação do eléctrodo.

Os ambientes redox podem ser definidos pelo processo redox dominante através de indicadores geoquímicos da água. McMahon & Chapelle (2008) desenvolveram uma metodologia para identificar os processos redox nas águas subterrâneas com base nas concentrações dissolvidas de cinco parâmetros de qualidade da água: O_2 , NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} . Em 2009 o método foi melhorado com a introdução das razões de massa Fe^{2+}/H_2S como meio de distinguir as reduções de ferro (Fe^{3+}) das reduções de sulfato (SO_4^{2-}) (Chapelle *et al.*, 2009). Esta metodologia foi aplicada para avaliar as condições redox em quinze sistemas aquíferos dos EUA (USGS, 2009), e encontra-se resumida na Tabela 5.8.

Tabela 5.8- Limiares nas concentrações das espécies químicas dadoras de electrões para identificação de processos redox nas águas subterrâneas (modificado a partir de McMahon & Chapelle, 2008; Chapelle *et al.*, 2009)

Categoria redox genérica	Processo redox predominante	Distinção entre redução de Fe (III) e de SO_4^{2-}	Critérios químicos das águas (mg/L)					Fe^{2+}/H_2S
			O_2	NO_3^- _N	Mn^{2+}	Fe^{2+}	SO_4^{2-}	
Óxico	Redução de O_2	—	$\geq 0,5$	—	$< 0,05$	$< 0,1$	—	—
Subóxico	—	—	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,05$	$< 0,1$	—	—
Anóxico	Redução de NO_3^-	—	$< 0,5$	$\geq 0,5$	$< 0,05$	$< 0,1$	—	—
	Redução de Mn (IV)	—	$< 0,5$	$< 0,5$	$> 0,05$	$< 0,1$	—	—
	Redução Fe (III) / SO_4^{2-}	—	$< 0,5$	$< 0,5$	—	$\geq 0,1$	$\geq 0,5$	—
	—	Redução de Fe (III)	$< 0,5$	$< 0,5$	—	$\geq 0,1$	$\geq 0,5$	> 10
	—	Redução mista Fe (III)/ SO_4^{2-}	$< 0,5$	$< 0,5$	—	$\geq 0,1$	$\geq 0,5$	$\geq 0,3$ e ≤ 10
	—	Redução de SO_4^{2-}	$< 0,5$	$< 0,5$	—	$\geq 0,1$	$\geq 0,5$	$< 0,3$
	Metanogénese	—	$< 0,5$	$< 0,5$	—	$\geq 0,1$	$< 0,5$	—
Mista [†]	—	—	—	—	—	—	—	—

[†] São satisfeitos critérios para mais de que um processo redox

As espécies químicas seleccionadas definem uma sucessão ecológica de receptores de electrões (Figura 5.31), e os limiares definidos para cada uma delas correspondem a concentrações mínimas necessárias para sustentarem o metabolismo microbológico.

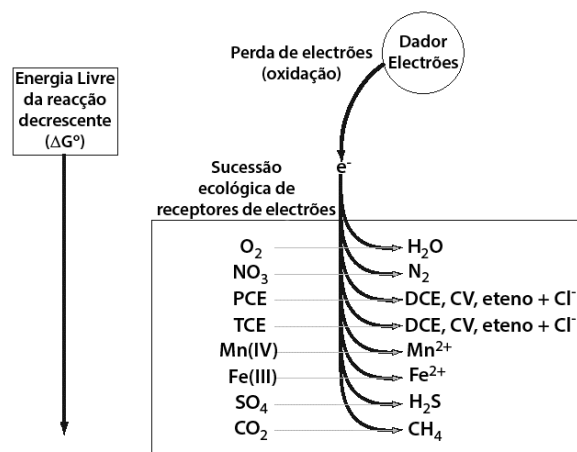


Figura 5.31- Sucessão ecológica de receptores de electrões nos processos de oxi-redução. PCE-tetracloroeteno; TCE-tricloroeteno; DCE-dicloroeteno; CV-cloreto de vinil. (adaptado de McMahon & Chapelle, 2008).

Esta metodologia foi aplicada às águas amostradas na zona industrial de Estarreja para obter uma caracterização mais rigorosa dos processos redox predominantes em cada ponto amostrado. O facto de não se dispor de análises de especiação de manganês, ferro e enxôfre, limita a aplicação do método, nomeadamente na distinção entre os processos de redução de Fe (III) e de SO_4^{2-} . Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 5.9, confirmando a falta de consistência das leituras de campo de Eh.

Apesar de 24 amostras apresentarem $[\text{OD}] \geq 0,5 \text{ mg/L}$, surpreendentemente apenas dois pontos de água apresentam condições puramente óxicas. Um destes pontos faz parte do conjunto de pontos seleccionados para definir a qualidade natural das águas do aquífero superficial. Os outros três pontos seleccionados para o mesmo fim excedem ligeiramente os limiares propostos, nomeadamente, $[\text{Fe}]_{26} = 0,1 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}]_{28} = 0,3 \text{ mg/L}$, e $[\text{Mn}]_{27} = 0,06 \text{ mg/L}$. De acordo com a metodologia apresentada, a redução de O_2 não constitui o processo redox dominante, prevalecendo nestes pontos ambientes redox mistos.

As restantes amostras com $[\text{OD}] \geq 0,5 \text{ mg/L}$, apresentam características redox mistas dado que são satisfeitos critérios para mais do que um processo redox. A maioria das amostras apresenta

concentrações de manganês que excedem claramente o limiar de 0,05 mg/L, o mesmo se verificando nalgumas amostras que excedem o limiar proposto para o ferro. Presumivelmente, as concentrações destes dois iões correspondem às suas formas reduzidas [Mn (II) e Fe (II)] dado que as formas oxidadas [Mn (IV) e Fe (III)] são bastante insolúveis na gama de pH observada nestas amostras.

Tabela 5.9- Processos redox dominantes nas águas amostradas de acordo com a metodologia proposta por McMahon & Chapelle (2008).

Categoria redox	Processo redox dominante	# amostras	Eh campo corrigido (mV)	Massa de água
óxica				
	redução de O ₂	2	419 < Eh < 469	Aquífero superficial
mista ([OD] ≥ 0,5 mg/L)				
	—	20	119 < Eh < 589	Aquífero superficial
		1	281	Aquífero profundo
		1	337	Lagoa de Veiros
anóxica				
	redução Fe (III)/SO ₄ ²⁻	4	108 < Eh < 406	Aquífero superficial
		1	337	Aquífero profundo
mista ([OD] < 0,5 mg/L)				
	—	6	-30 < Eh < 468	Aquífero superficial
[†] não é possível distinguir entre redução de ferro e redução de sulfato por falta de análises de especiação de S				

A existência de algumas condições específicas nos aquíferos podem favorecer a ocorrência de mais de um processo redox nas águas que apresentam [OD] ≥ 0,5 mg/L (22 amostras). Segundo McMahon & Chapelle (2008), os processos redox mistos são típicos próximo das interfaces aquífero/aquitardo, em zonas dos aquíferos onde se registre um enriquecimento localizado de dadores de electrões, e em contextos hidrológicos onde coexistam elevadas concentrações de dadores de electrões e velocidades de fluxo lentas. O aumento da heterogeneidade redox nos sedimentos pode ser acompanhado de um aumento de fluxo de electrões devido à diversidade de receptores e dadores de electrões nesses ambientes. Além da heterogeneidade redox dos sedimentos, também a contaminação pode promover condições redox mistas.

Estas condições poderão explicar o carácter redox misto associado à água da lagoa de Veiros onde, à partida, se esperariam ambientes redox puramente óxicos, e a uma das amostras do aquífero profundo onde seria de esperar ambientes redox anóxicos:

■ a amostra de água da lagoa de Veiros apresenta $[OD]_{31} = 7,34 \text{ mg/L}$. Porém tendo a amostragem decorrido na primeira quinzena de Julho, a lagoa apresentava-se seca, aflorando a água apenas junto à margem Norte e Oeste, onde a topografia do fundo se encontra mais deprimida e a altura da coluna de água é maior (Figura 5.32).



Figura 5.32- Aspecto e perspectivas da lagoa de Veiros em Julho de 2010 vista da margem norte. Da esquerda para a direita, e de cima para baixo: lagoa a este do ponto de amostragem; lagoa a oeste do ponto de amostragem; lagoa em frente ao ponto de amostragem; bomba captando água para análise.

A lagoa de Veiros constitui um afloramento do nível freático do aquífero superficial, sujeito às oscilações sazonais do nível de água. O rebaixamento do nível freático, observado durante o período seco, faz-se sentir na lagoa de Veiros de Julho a Setembro. Em Outubro, com o início do período húmido, o nível volta a aflorar mantendo-se sensivelmente até Junho. Esta dinâmica sazonal do nível freático promove o desenvolvimento de condições redox distintas no fundo da lagoa que são predominantemente redutoras no período húmido e mais oxidantes no período seco.

Durante o período húmido o fundo da lagoa encontra-se imerso. As condições anóxicas desenvolvidas na zona hiporreica mantêm ferro e manganês em solução. Porém, quando ocorre o rebaixamento do nível freático, o leito da lagoa fica exposto às condições atmosféricas que vão promover a oxidação e a precipitação destes iões. São visíveis à superfície do leito emerso da lagoa finas películas de oxi e hidróxidos de ferro e manganês nas zonas húmidas e lodosas, como demonstra a primeira fotografia, em cima e à esquerda, da Figura 5.33.



Figura 5.33- Vários aspectos do fundo emerso da lagoa de Veiros, rico em matéria orgânica e materiais finos. Durante o período seco são visíveis à superfície finas películas de oxihidróxidos de ferro e manganês nas zonas húmidas e lodosas (fotografia em cima e à esquerda).

Com efeito, o leito da lagoa de Veiros é rico em matéria orgânica e em materiais finos (Figura 5.33), substratos que, por excelência, promovem fenómenos de complexação e adsorção de ferro e manganês. Constituem, por isso, meios particularmente ricos em dadores e receptores de electrões que viabilizam mais do que um processo redox.

Por outro lado, é provável que quando a altura da coluna de água é reduzida (< 1 m), possa existir, no momento da colheita da amostra, uma maior influência do ambiente mais anóxico

dos sedimentos de fundo, que induzem características redox mistas na água da lagoa comparativamente a quando a altura da coluna de água é maior (> 1 m). Nesta situação, a água da zona mais superficial não sofre tanta influência do quimismo dos sedimentos de fundo, podendo por isso apresentar características óxicas mais expressivas.

▪ no segundo caso, a concentração de oxigénio dissolvido excede ligeiramente o limiar estabelecido ($[\text{OD}]_{55} = 0,83$ mg/L), e vários factores indicam que neste ponto a água terá sido captada dos primeiros níveis do aquífero profundo, junto à camada de argilas confinantes. Trata-se de uma captação que se encontra ranhurada ao longo de toda a espessura aquífera (IDAD, 2007b), e onde a profundidade do nível piezométrico ($h = 9,62$ m), associada ao comprimento limitado do tubo de aspiração da bomba, colocou alguns obstáculos na captação de água deste ponto. Pressupostamente a concentração de dadores e receptores de electrões nesta zona do aquífero será elevada uma vez que as argilas apresentam superfícies com elevada concentração de cargas electrostáticas, o que por excelência promove processos de adsorção, a que ferro e manganês são particularmente susceptíveis. Estes dois factores coexistem com velocidades de fluxo presumivelmente lentas, calculadas, segundo Ferreira (1995), em 36 m/ano (10 cm/dia);

Nas restantes amostras com $[\text{OD}] \geq 0,5$ mg/L, as características redox mistas podem estar associadas à heterogeneidade redox dos sedimentos, e nos pontos com elevada mineralização, à elevada concentração de contaminantes no meio aquífero.

Existem ainda seis pontos de água com características redox mistas mas com $[\text{OD}] < 0,5$ mg/L. Estes seis pontos de água apresentam concentrações de nitratos superiores ao limiar estabelecido para esta espécie química. Com excepção de um ponto, todos os outros cinco pontos de água apresentam mineralizações muito elevadas, compreendidas entre 3680 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 10665 $\mu\text{S}/\text{cm}$, denotando o elevado grau de contaminação associado. À semelhança do que é observado nos pontos de água com características redox mistas mas com $[\text{OD}] \geq 0,5$ mg/L, estes ambientes redox podem estar associados à heterogeneidade redox dos sedimentos, e nos pontos com elevada mineralização, à elevada concentração de contaminantes no meio aquífero.

As restantes cinco amostras de água que apresentam $[\text{OD}] < 0,5$ mg/L, apresentam características puramente anóxicas, onde a redução de $\text{Fe(III)}/\text{SO}_4^{2-}$ é o processo redox

dominante. A falta de dados analíticos de especiação de sulfuretos (H_2S , HS^- , S^{2-}) e de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) não permite aplicar o critério que possibilita distinguir especificamente se o processo dominante é a redução de ferro, a redução de sulfato ou a redução mista de ferro e sulfato (Tabela 5.8).

Dos cinco pontos de água com características anóxicas, um capta o aquífero profundo e os outros quatro captam o aquífero superficial. Estes quatro pontos de água do aquífero superficial apresentam, dois a dois, características químicas bastante distintas. Dois pontos registam mineralizações moderadas ($\text{CE}_{33} = 329 \mu\text{S/cm}$ e $\text{CE}_{58} = 226 \mu\text{S/cm}$) e concentrações de sulfatos baixas ($[\text{SO}_4^{2-}]_{33} = 60,8 \text{ mg/L}$ e $[\text{SO}_4^{2-}]_{58} = 47,0 \text{ mg/L}$), comparativamente aos outros dois pontos com mineralizações bastante elevadas ($\text{CE}_9 = 6160 \mu\text{S/cm}$ e $\text{CE}_{56} = 24960 \mu\text{S/cm}$) e concentrações elevadas de sulfatos ($[\text{SO}_4^{2-}]_9 = 381,0 \text{ mg/L}$ e $[\text{SO}_4^{2-}]_{56} = 784,0 \text{ mg/L}$). Estes dois últimos pontos (9 e 56) encontram-se entre os mais contaminados de toda a rede de amostragem. Durante a amostragem destes pontos detectou-se cheiro a ovos podres no ponto 9 (indicador de condições redutoras), e cheiro a medicamentos no ponto 56 (presumivelmente indicador da presença de compostos orgânicos). Apesar das elevadas concentrações de sulfatos observadas, a redução de sulfatos poderá dominar o ambiente redox nestes pontos. As condições anóxicas detectadas nestes pontos podem corresponder a pequenas “bolsas” sulfato-redutoras que se podem formar no aquífero devido à presença de contaminantes, mas também em resposta às variações sazonais do nível de água.

Na Figura 5.34 apresenta-se a distribuição espacial dos ambientes redox e respectivos processos dominantes em cada ponto de água amostrado.

Observa-se que os ambientes anóxicos e mistos com $[\text{OD}] < 0,5 \text{ mg/L}$ são observados nas captações mais afectadas pela contaminação (secção 5.4.2), concentrando-se preferencialmente na zona definida pelo parque de lamas da CIRES, vala de S. Filipe junto ao CQE, e vala do Canedo.

Na Figura 5.35 representa-se o zonamento redox do aquífero superficial, obtido por *krigagem* linear das categorias e processos redox dominantes nos pontos de água amostrados que captam esta unidade aquífera. Destaca-se na zona central da zona de estudo uma área tendencialmente anóxico-redutora em estreita ligação com os principais focos poluentes identificados: parque de lamas da CIRES, vala de S. Filipe e vala do Canedo.

A presença de contaminantes no meio, nomeadamente compostos orgânicos, pode promover a actividade bacteriana e induzir o zonamento redox observado. Efectivamente, as bactérias consomem oxigénio, e outros receptores de electrões (nitratos, manganês, ferro e sulfatos), na oxidação da matéria orgânica, fonte de carbono essencial ao metabolismo destes microorganismos.

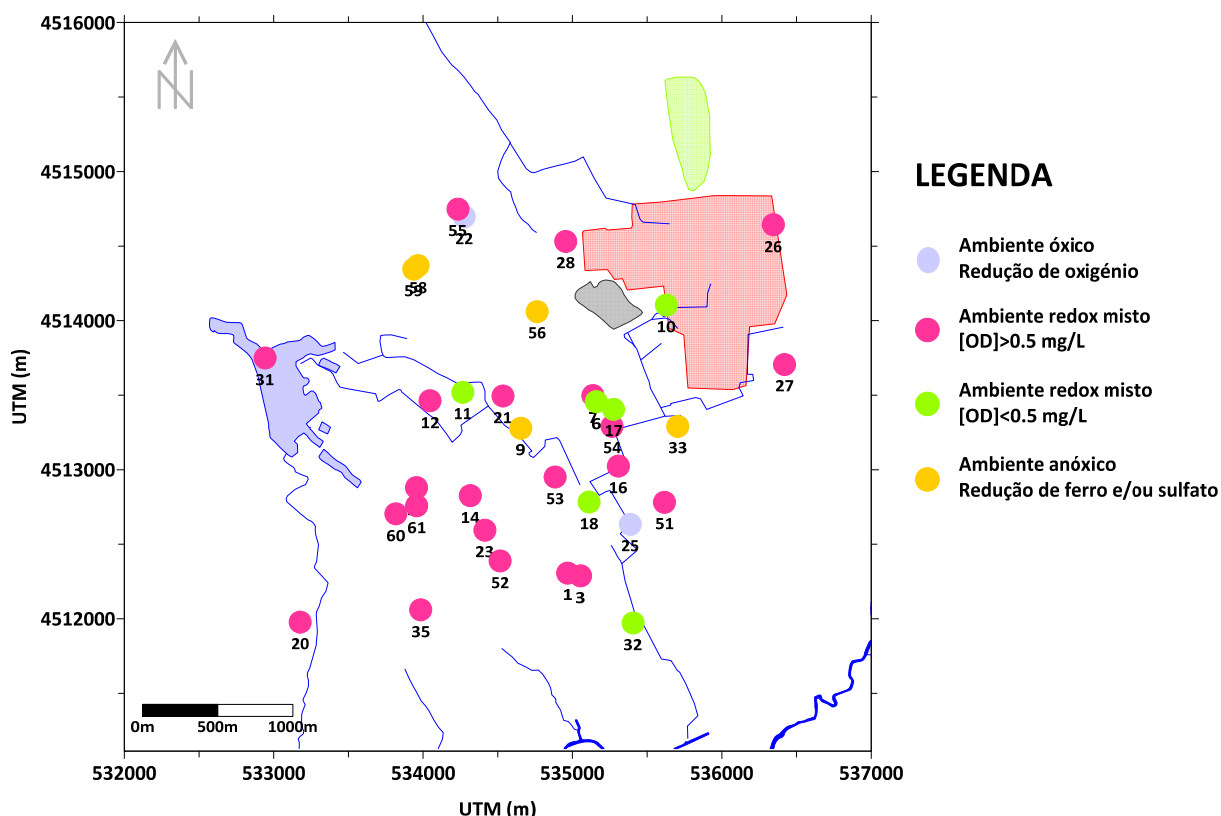


Figura 5.34- Distribuição dos processos redox nos pontos de água amostrados. Embora maior parte dos pontos apresente concentrações de oxigénio dissolvido superiores a 0,5 mg/L, as características redox predominantes são mistas.

Segundo Drever (1997), os níveis redox nas águas subterrâneas são essencialmente determinados pelas taxas relativas de entrada e circulação de oxigénio nos sistemas aquíferos e pelo consumo de oxigénio pelas bactérias mediadoras da decomposição da matéria orgânica (ou, ocasionalmente, de sulfuretos, silicatos ferrosos ou carbonatos). Contudo, variáveis como a concentração de oxigénio dissolvido nas águas de recarga, a distribuição e reactividade da matéria orgânica e de outros dadores de electrões no aquífero, assim como a distribuição de tampões redox ($\text{MnO}_2\text{-Mn}^{2+}$, $\text{Fe(OH)}_3\text{-Fe}^{2+}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}^{2+}$), e a velocidade de circulação das águas subterrâneas, são determinantes nas características redox dos aquíferos.

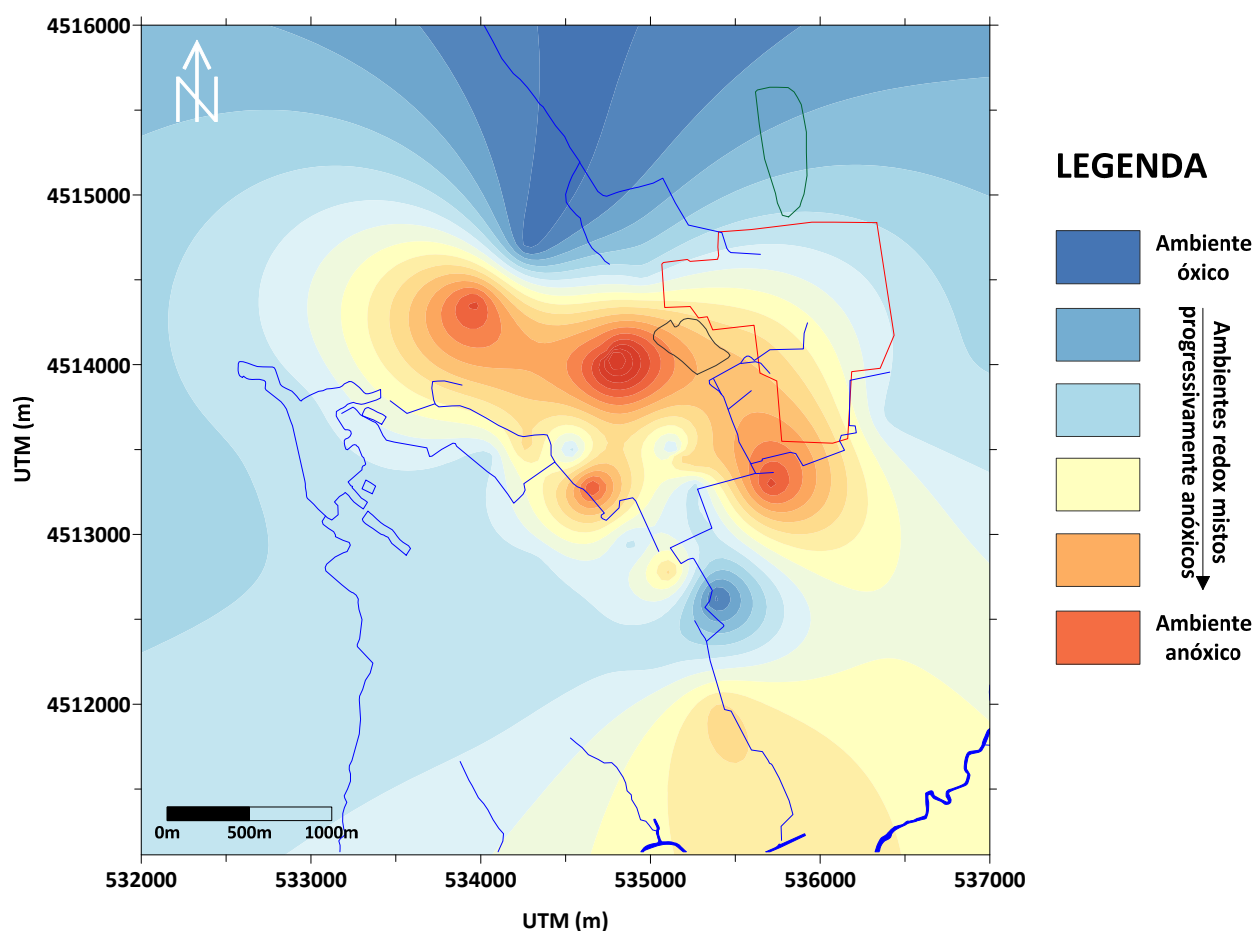


Figura 5.35- Zonamento redox do aquífero superficial. Na zona central da área de estudo destaca-se uma área com características redutoras, associada ao parque de lamas da CIRES, à secção norte da vala de S. Filipe e à secção inicial da vala do Canedo.

Na Figura 5.36 representaram-se as distribuições espacial das concentrações de COT (principal dador de electrões) e das principais espécies químicas receptoras de electrões (OD, NO_3 , Mn, Fe, SO_4) sobre o zonamento dos ambientes redox do aquífero superficial. O COT não foi amostrado em todos os pontos do aquífero superficial.

A análise aos mapas da Figura 5.36 permite constatar que as águas com características mais anóxicas registam níveis elevados de COT, e níveis baixos de OD e NO_3 . Os níveis de Mn são razoáveis, talvez mais baixos do que seria de esperar em ambientes anóxicos, e os níveis de Fe e SO_4 são variáveis, apresentando concentrações expressivas nalguns pontos. Os padrões esboçados pela distribuição de concentrações das espécies químicas em ambiente anóxico são favoráveis à redução de nitratos, mas parecem não privilegiar a redução de Mn, Fe ou SO_4 , que poderão ocorrer mas não constituírem processos redox dominantes.

5. Quimismo e Contaminação das Águas Subterrâneas

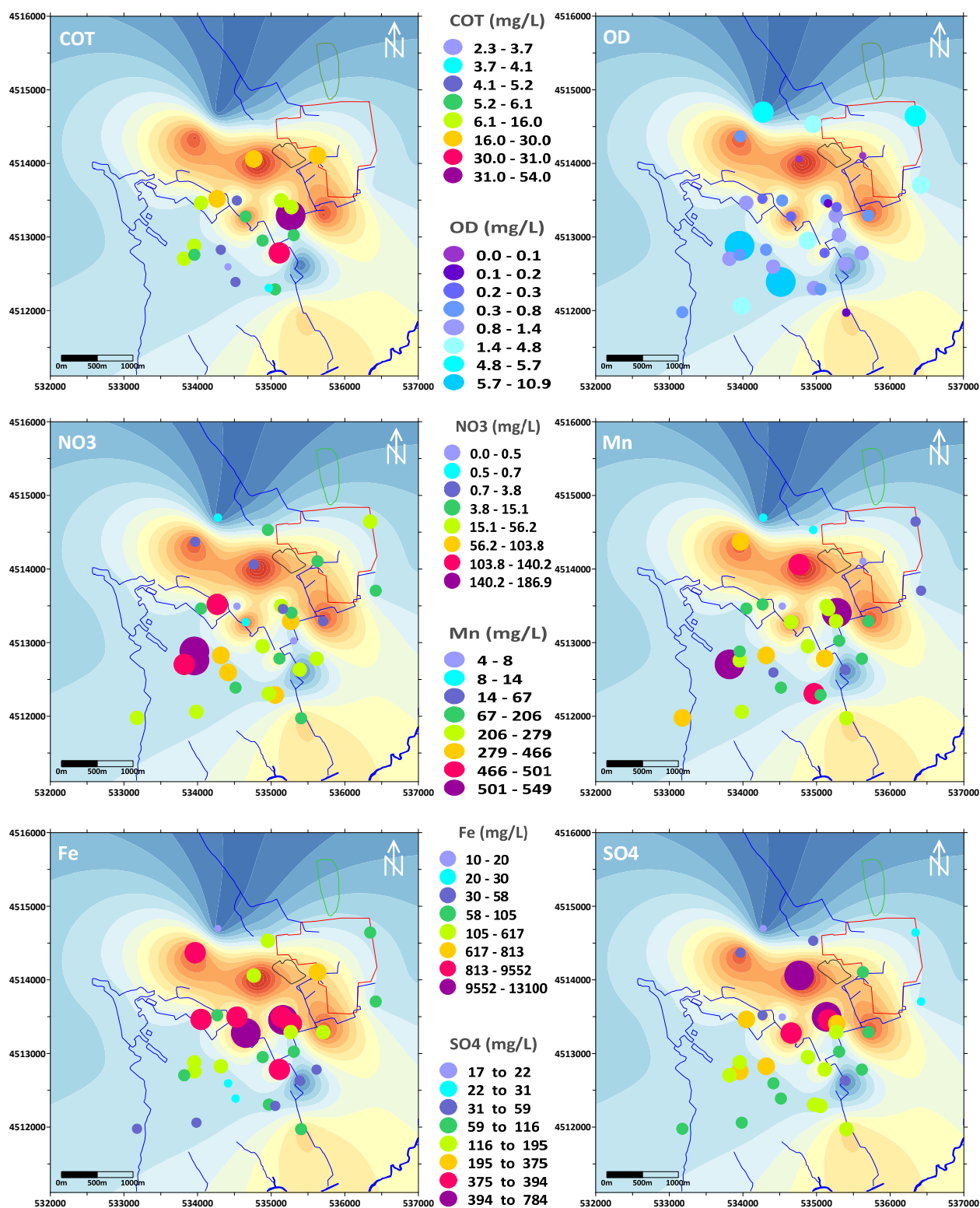


Figura 5.36- Distribuição espacial das concentrações de COT (principal dador de electrões) e de OD, NO₃, Mn, Fe, e SO₄ (principais receptores de electrões) inseridas no ambiente redox do aquífero superficial.

Em águas subterrâneas contaminadas existe maior variedade e concentração de receptores de electrões que vão competir entre si nos processos de oxi-redução. De acordo com a sequência ecológica de receptores apresentada na Figura 5.31, observa-se que, por exemplo, tetracloroetileno (PCE) e tricloroetileno (TCE) apresentam vantagem competitiva enquanto receptores de electrões relativamente ao Mn (IV), Fe (III), SO_4 e CO_2 , pelo que a sua presença no aquífero poderá inviabilizar, ou interferir, nos processos de redução das espécies químicas inorgânicas mencionadas. Talvez por este motivo se detectem os níveis de Mn, Fe e SO_4 observados na zona anóxica do aquífero superficial, uma vez que foi detectado tetracloroetileno nalgumas captações localizadas nessa zona (secção 5.4.6.1).

Os processos redox afectam a qualidade da água subterrânea uma vez que podem mobilizar ou imobilizar metais potencialmente tóxicos presentes no aquífero, contribuir para a degradação ou manutenção de contaminantes antropogénicos no meio aquífero, e aportar espécies químicas indesejáveis à solução tais como manganês dissolvido (Mn^{2+}), ferro ferroso (Fe^{2+}), sulfureto de hidrogénio (H_2S) e metano (CH_4).

Conjuntamente com o pH, estes processos condicionam a solubilidade e mobilidade de algumas espécies químicas, particularmente os metais.

5.4.4. Distribuição de elementos menores e vestigiários

Apesar dos elementos menores e vestigiários serem responsáveis apenas por aproximadamente 10% do total de sólidos dissolvidos nas águas, as suas propriedades químicas, mais do que a sua abundância, podem ser muito importantes no controle das concentrações de certos elementos em solução. Em condições naturais, as concentrações destes elementos nas águas subterrâneas são controladas pela precipitação atmosférica e pelos processos de interacção água-rocha, enquanto a sua especiação, reactividade e mobilidade se encontram condicionadas fundamentalmente pelas condições de pH e redox que presidem ao meio. Por isso, estes elementos apresentam normalmente concentrações baixas (10 – 1000 $\mu\text{g/L}$) condicionadas à solubilidade das fases minerais que os contêm, e aos processos de adsorção e complexação. Porém, numa zona industrial que regista fortes índices de contaminação, a contribuição destes elementos na composição das águas subterrâneas será

previsivelmente significativa, merecendo uma análise detalhada que complemente a caracterização da contaminação e da zona emissora de contaminantes.

Neste sentido, optou-se por analisar e investigar um número significativo de elementos menores, vestigiários e terras raras nas águas subterrâneas da zona de estudo, com especial destaque para os que foram identificados nos resíduos e efluentes industriais do CQE (Tabela 1.1), mas também para os que apresentam concentrações com dispersões significativas. A abordagem centra-se na distribuição espacial dos elementos seleccionados e na análise às condições do meio que favorecem a manutenção de níveis elevados no aquífero.

A Figura 5.37 ilustra a distribuição dos principais elementos menores, vestigiários e terras raras nas águas subterrâneas do aquífero superficial, e respectivos limites de detecção. As concentrações inferiores aos limites de detecção foram representadas graficamente como sendo iguais a metade desse valor.

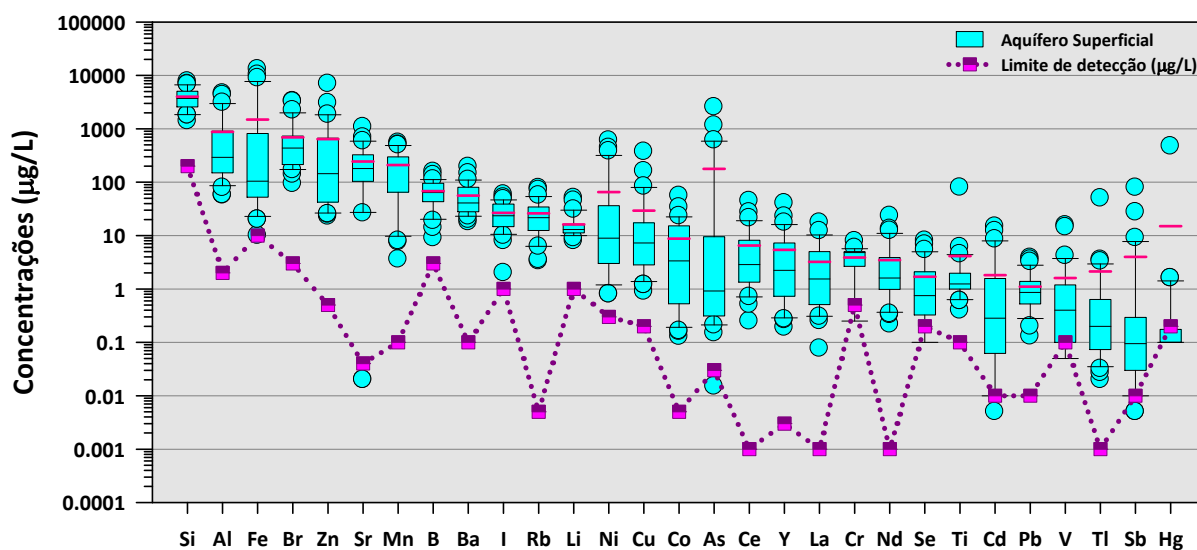


Figura 5.37- Distribuição dos principais elementos menores e vestigiários nas águas subterrâneas do aquífero superficial, e respectivos limites de detecção.

Analisando esta distribuição, verifica-se que Si se encontra presente no aquífero superficial em concentrações significativas, superiores a 1000 µg/L, podendo ser encarado como um elemento maioritário nos pontos de água amostrados.

Um número apreciável de metais e halogéneos (Al, Fe, Br, Zn, Sr, Mn, B, Ba, I, Rb e Li) regista concentrações compreendidas entre 10 e 1000 µg/L, observando-se que, pontualmente Al, Fe,

Br e Zn se encontram presentes nas águas subterrâneas com concentrações que excedem os 1000 µg/L. Ni, Cu e As apresentam grande dispersão de concentrações que vão desde quantidades vestigiárias (< 10 µg/L) até aproximadamente 1000 µg/L ou mais, como sucede com o As, denunciando a influência das actividades antrópicas. Os restantes elementos apresentam-se nas águas subterrâneas do aquífero superficial em quantidades vestigiárias, registando pontualmente concentrações superiores a 10 µg/L, com excepção do Cr e do Pb, cujas concentrações são inferiores a 10 µg/L.

Não tendo sido possível aplicar aos constituintes menores e vestigiários a metodologia apresentada na secção 5.4.1 para definir as concentrações naturais dos constituintes maioritários das águas subterrâneas, representaram-se as concentrações das amostras com composição natural em função das distribuições dos elementos menores e vestigiários seleccionados no aquífero superficial (Figura 5.38).

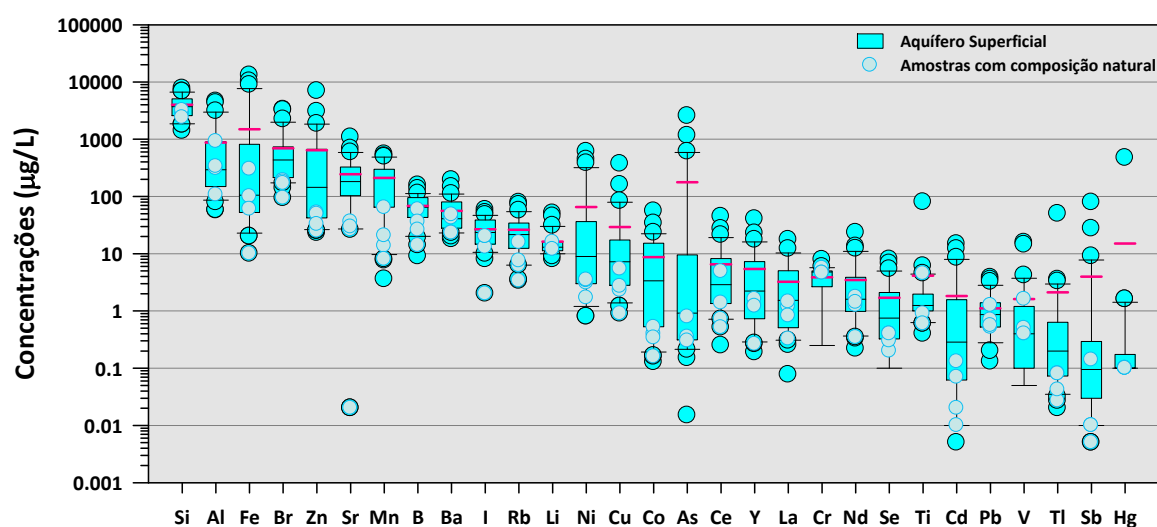


Figura 5.38- Comparação entre as concentrações dos elementos menores e vestigiários nas amostras com composição natural e as distribuições de concentrações desses mesmos elementos no aquífero superficial.

Observa-se que na maior parte dos pontos de água, as concentrações dos elementos não são muito superiores aos valores registados nas amostras com composição natural, indiciando que na maior parte dos casos as concentrações destes elementos decorrem de fontes naturais, associadas muito provavelmente à deposição atmosférica. No entanto observa-se que elementos como o Fe, Br, Zn, Sr, Mn, Ni, Cu, Co, As, Se, Cd, Tl, Sb e Hg, e em menor grau, Ce, Y,

La, Nd, Ti e V, registam grande dispersão de concentrações relativamente aos níveis observados nas amostras com composição natural. Destes elementos, Fe, Hg, As, Pb, Zn, Cu, Cd, Co, Ni e V foram identificados nos resíduos e efluentes industriais (Tabela 1.1).

As dispersões observadas são motivadas por níveis muito elevados detectados, na maior parte dos casos, nas captações que registam também níveis muito elevados de constituintes maioritários (anexo B2). Conforme assinalado na secção 5.4.2, estas captações encontram-se aproximadamente sobre duas linhas de fluxo (Figura 5.27), uma associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo, e outra associada ao CQE, vala de S. Filipe, e eventualmente às condutas de eliminação de efluentes industriais. A evolução das concentrações de diversos metais ao longo destas duas linhas de fluxo encontra-se representada na Figura 5.39 e na Figura 5.41.

Na Figura 5.39 encontra-se representada a variação das concentrações de diversos metais ao longo da linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo. Nos gráficos encontra-se ainda assinalada a zona do parque de lamas entre as captações 10 e 56. A análise destes gráficos demonstra que esta estrutura parece ser responsável pela emissão de contaminantes como Mn, Zn, Cu, Co, Cd e Tl e, em contrapartida, pela imobilização de contaminantes como o As, V, Sb, Hg, e Ti. O parque de lamas condiciona então o comportamento de várias espécies químicas em solução, actuando como uma barreira geoquímica, fundamentalmente em função do pH, mas também das condições redox do meio. De facto, observa-se que do ponto 10 para o ponto 56 o pH passa de alcalino (pH = 8,87) para ligeiramente ácido (pH = 6,14), o que favorece a mobilidade dos iões divalentes e do Tl, que em condições alcalinas se encontram normalmente imobilizados. A mesma transição de pH limita a mobilidade dos restantes elementos:

- As e Sb apresentam comportamentos geoquímicos semelhantes. Em meio hídrico, estes elementos apresentam dois estados de oxidação estáveis. As espécies com estado de oxidação +3 (HAsO_4^{2-} e Sb(OH)_3 solúvel) são estáveis em ambientes alcalinos e anóxicos, enquanto em ambientes ácidos e óxicos predominam as espécies com estado de oxidação +5 (H_2AsO_4^- e Sb(OH)_6^-).

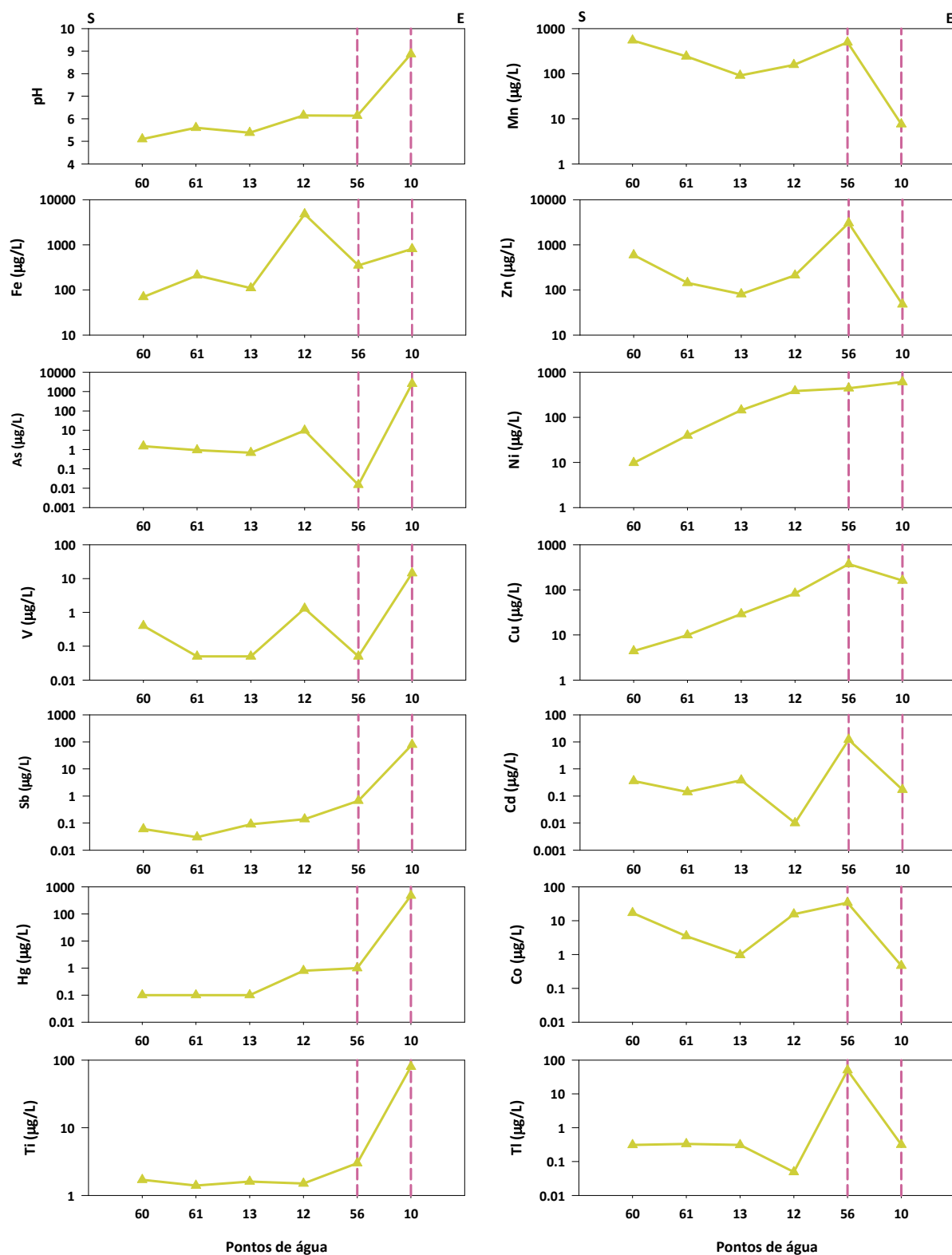


Figura 5.39- Variação das concentrações de vários metais e pH ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo. As linhas a tracejado entre as captações 10 e 56 assinalam a localização do parque de lamas da CIRES.

Presumivelmente a transição de um meio alcalino para um meio ligeiramente ácido será responsável pela imobilização das espécies de As e Sb predominantes no meio alcalino e anóxico. Porém, dado que no ponto 56 as condições se mantêm anóxicas (5.4.3), estas espécies não sofrem oxidação.

- V apresenta uma especiação química muito complexa decorrente dos seus 4 estados de oxidação (+2, +3, +4, +5). A estabilidade das espécies de V em meio aquoso é fortemente condicionada pelo pH do meio. Em soluções alcalinas são estáveis as espécies com estado de oxidação +5 (VO_4^{3-}), enquanto em soluções ácidas predominam as espécies com estado de oxidação +3. À semelhança do observado para As e Sb, a transição de pH observada e a manutenção do ambiente anóxico do meio será responsável pela imobilização deste elemento.
- as formas solúveis de Hg são estáveis em ambientes óxicos, pelo que a elevada concentração de Hg observada no ponto 10 ($[\text{Hg}] = 473 \mu\text{g/L}$) poderá corresponder não a uma concentração de Hg dissolvido mas a uma concentração de Hg coloidal, o que também poderá ser válido para o Ti. É provável que esta amostra corresponda a um efluente industrial, que poderá estar a ser interceptado pela captação. A amostra captada neste ponto apresenta cor esverdeada e muita matéria em suspensão (Figura 5.40) e regista um dos valores mais elevados de temperatura de todas as águas amostradas ($T = 20,9^\circ\text{C}$).



Figura 5.40- Aspecto da água captada no ponto 10, junto ao CQE.

Apesar das amostras terem sido filtradas, se os colóides tiverem dimensões inferiores a $0,45 \mu\text{m}$ não são eliminados pela filtragem aplicada na amostragem. Os colóides de pequenas dimensões que passam através do filtro, não se depositam facilmente comportando-se de

maneira muito semelhante a verdadeiros solutos, pelo que as suas concentrações são quantificadas como se de material dissolvido se tratasse (Nordstrom, 2008; Younger, 2007; Stumm & Morgan, 1996; Hem, 1985).

Não obstante o decréscimo de pH observado a jusante do ponto 56, e de condições redox menos anóxicas, regista-se um decréscimo generalizado das concentrações de metais presumivelmente associado a processos de diluição e dispersão hidrodinâmica.

Contudo, no ponto 12 observam-se alterações a este padrão generalizado de variação, registando-se um aumento que se destaca nos níveis de Fe, As e V, e um decréscimo acentuado de Cd e Tl. As águas deste ponto apresentam pH ligeiramente ácido ($\text{pH} = 6,15$) e concentrações de $\text{HCO}_3 = 74,4 \text{ mg/L}$ (Figura 5.28). Estes factores podem condicionar a adsorção de Cd a minerais carbonatados (Drever, 1997), removendo-o da solução conjuntamente com Tl, elemento com qual apresenta grande afinidade. Por outro lado, as condições menos anóxicas observadas neste ponto podem ser responsáveis pela oxidação das espécies reduzidas de Fe, As e V, que assim são mobilizadas para as águas.

Apesar de registar padrões mais irregulares, de uma maneira geral a variação das concentrações de metais observados ao longo da linha de fluxo associada ao CQE, vala de S. Filipe e eventualmente às condutas industriais (Figura 5.41) é idêntica à descrita na linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo. Observa-se que as concentrações dos metais tendem a decrescer no sentido do fluxo à medida que aumenta a distância da zona de emissão. Também nesta linha de fluxo se regista que a alteração de pH alcalino no ponto 10 para pH ácido a jusante deste ponto mobiliza Mn, Fe, Zn, Cd, Co, Tl, e imobiliza V, As, Sb, Hg, Ti, Ni e Cu. O ambiente redox dos pontos localizados imediatamente a sul do ponto 10 (7, 6, 17, e 54) é bastante complexo, observando-se que pontos muitíssimo próximos apresentam condições redox distintas (Figura 5.34): pontos 7 e 17 registam condições anóxicas mistas, enquanto os pontos 6 e 54 registam condições óxicas mistas. Esta complexidade redox poderá ser responsável pelas irregularidades detectadas na variação das concentrações do ponto 7 para o ponto 6, particularmente evidentes no caso de Ni e do V.

Destaca-se ainda o facto do ponto 18 registar relativamente ao ponto localizado a montante, os mesmos padrões detectados no ponto 12 da linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo: aumento significativo das concentrações de Fe e As e um

decréscimo acentuado de Cd e Tl. Este ponto, à semelhança do ponto 12, tem pH ligeiramente ácido (pH = 6,14) e concentrações de $\text{HCO}_3 = 63,3 \text{ mg/L}$.

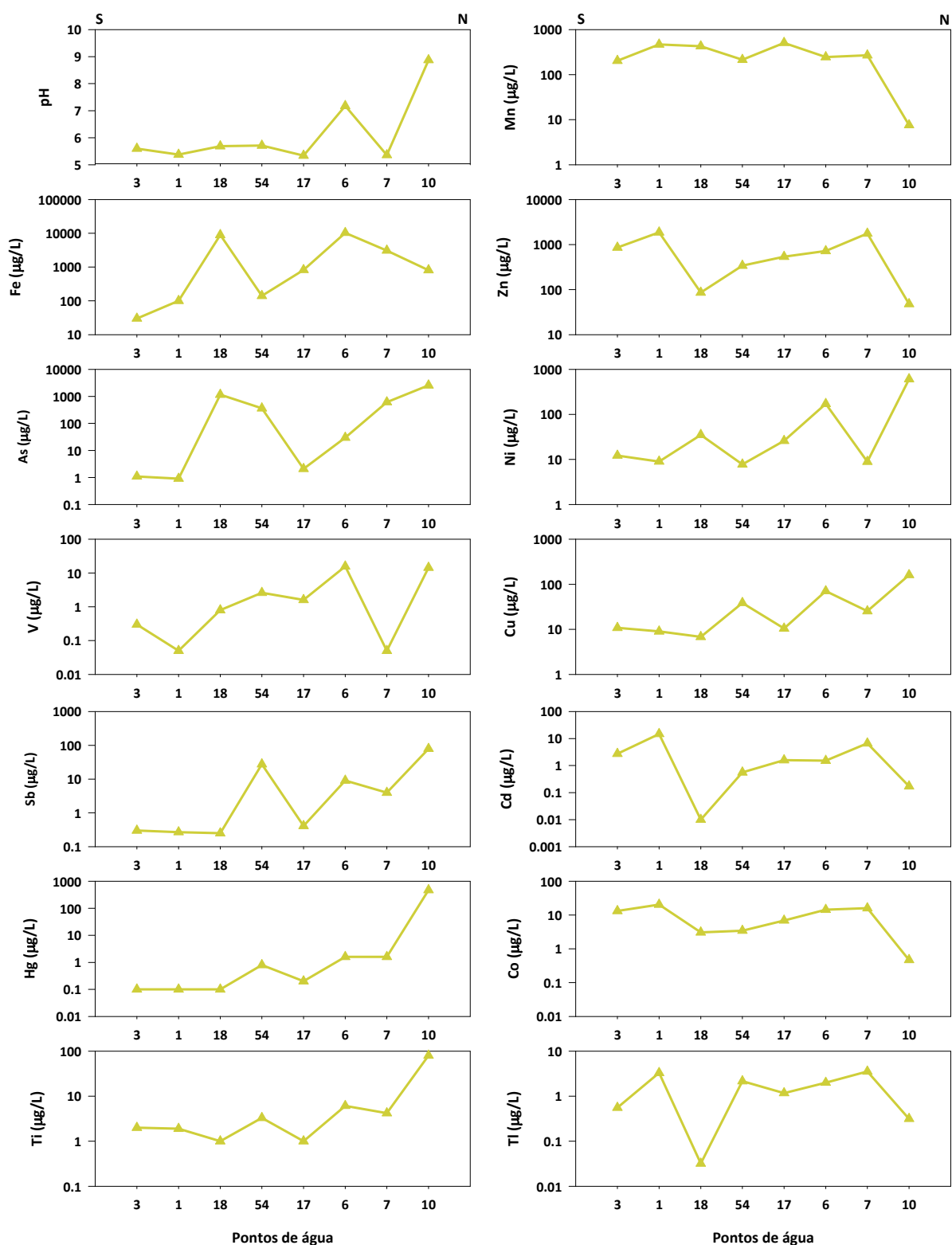


Figura 5.41- Variação das concentrações de vários metais e pH ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE e vala de S. Filipe.

Presumivelmente mecanismos idênticos aos descritos no ponto 12 serão responsáveis pelas variações observadas.

Outro conjunto de elementos onde se detectou dispersões assinaláveis relativamente aos níveis observados nas amostras com concentrações naturais inclui Ce, Y, La e Nd (Figura 5.38). Neste caso, as maiores concentrações são detectadas nos pontos 13, 61, 60, 14 e 23, localizados mais a sul da zona de estudo, onde se observam também níveis elevados de Al e NO_3 (Figura 5.42), e ainda níveis elevados de Ca presumivelmente decorrentes das actividades agrícolas praticadas na região (secção 5.4.2).

Os níveis observados nestas captações, particularmente nos pontos 13, 60 e 61, não apresentam aparentemente qualquer relação ao CQE, e podem estar associados a actividades agrícolas, agro-pecuárias ou a efluentes domésticos. O mesmo poderá ser válido para os pontos 14 e 23, porém a localização destes pontos relativamente às condutas subterrâneas de eliminação de efluentes levanta a hipótese das concentrações aí detectadas poderem estar relacionadas com hipotéticas fugas de efluentes. São assinaláveis as concentrações de Al detectadas nestes pontos (Figura 5.42).

5. Quimismo e Contaminação das Águas Subterrâneas

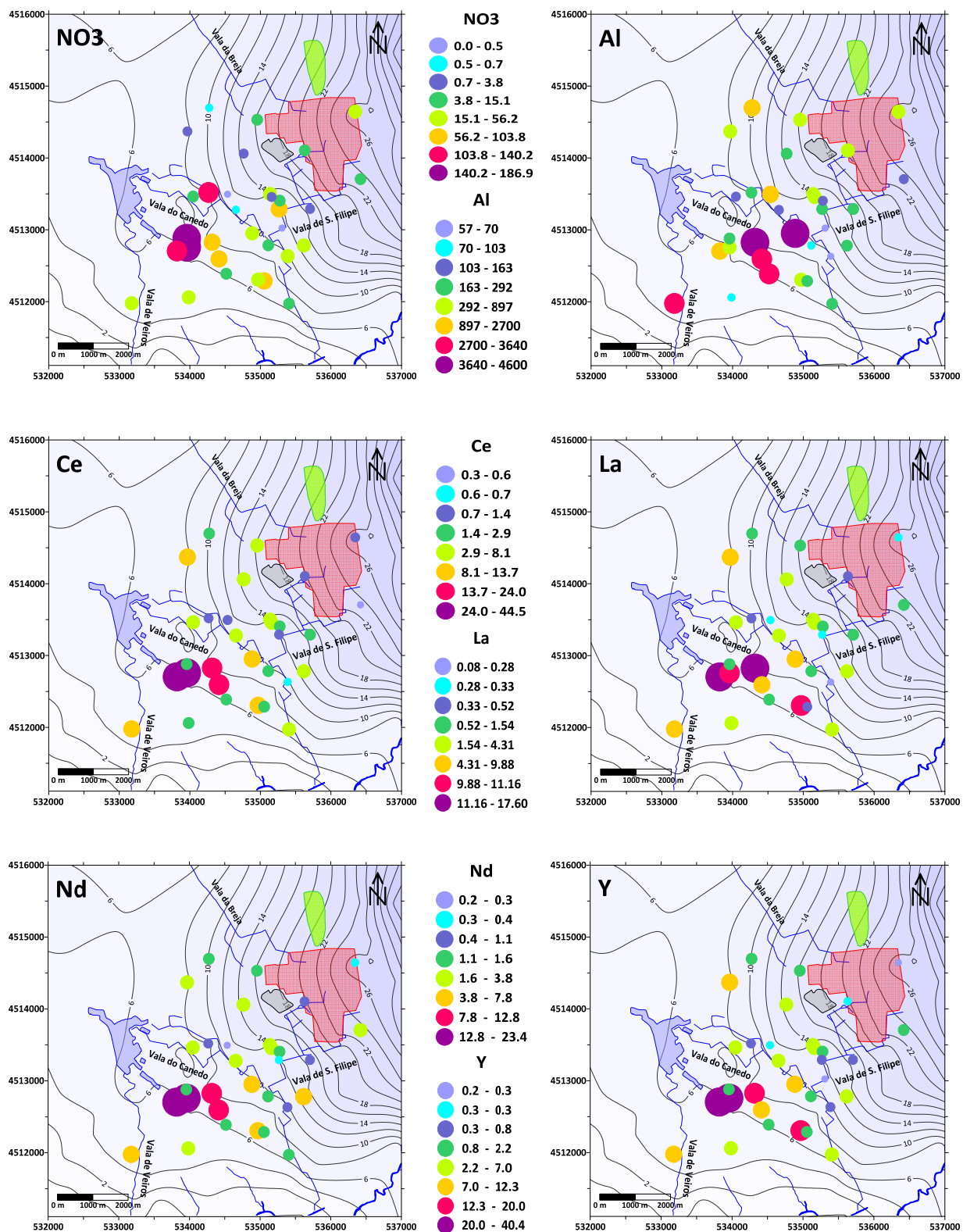


Figura 5.42- Distribuição espacial de elementos vestigiários associados a NO₃ e Al na zona Sul da zona de estudo. Concentrações expressas em µg/L, excepto NO₃ (mg/L)

Na Figura 5.43 encontram-se representadas as concentrações das duas amostras do aquífero profundo e da lagoa de Veiros em função das distribuições dos elementos menores e vestigiários no aquífero superficial.

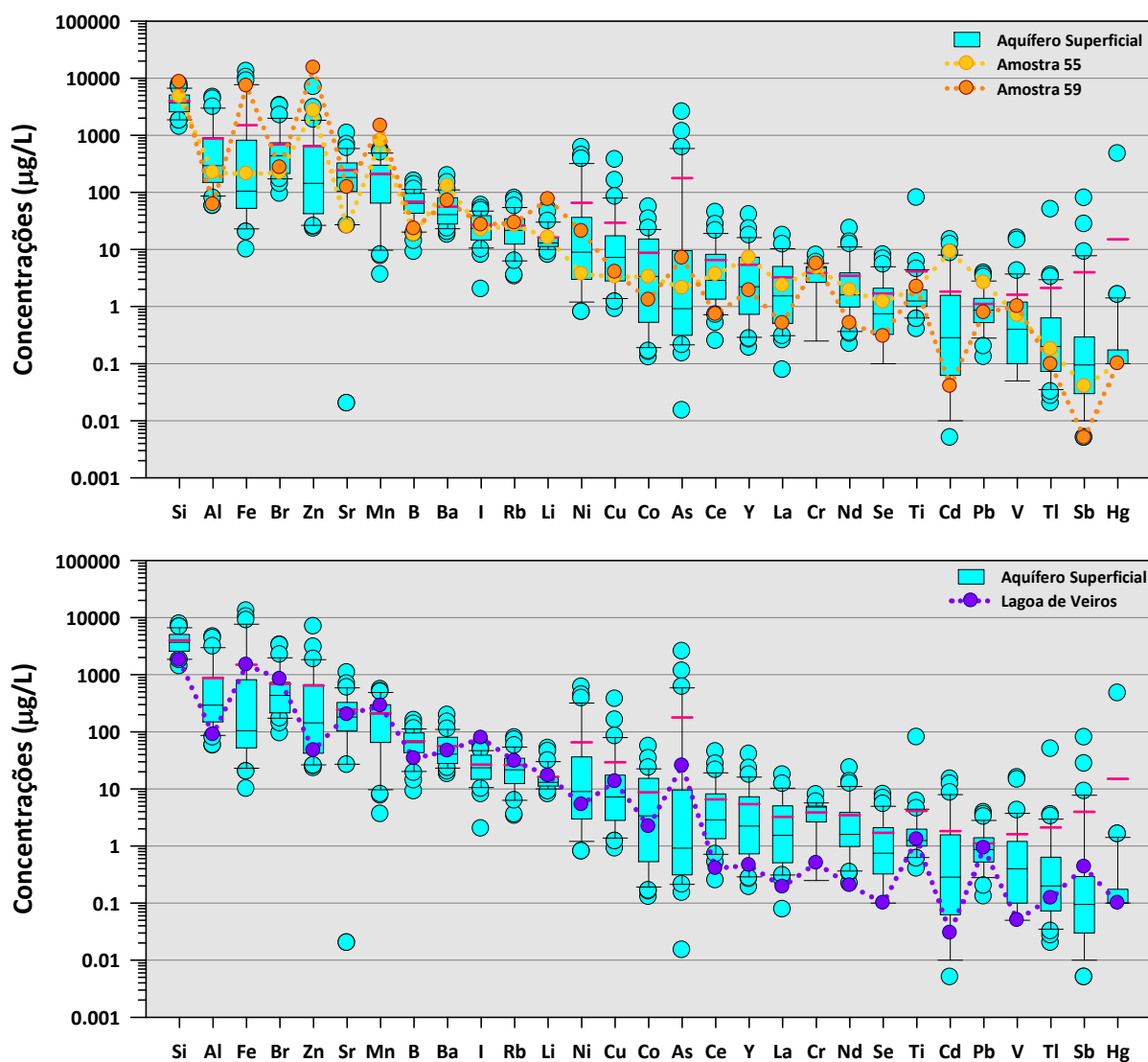


Figura 5.43- Comparação entre as concentrações dos elementos menores e vestigiários nas amostras do aquífero profundo e da lagoa de Veiros, e as distribuições de concentrações desses mesmos elementos no aquífero superficial.

Nas duas amostras do aquífero profundo, destacam-se as concentrações mais expressivas de Si, Zn e Mn, e os baixos níveis de Al. Entre as duas amostras, registam-se ainda diferenças apreciáveis nos níveis de Fe e Cd. Os restantes elementos apresentam, regra geral, concentrações mais baixas relativamente à média das concentrações observadas no aquífero

superficial. Estes padrões parecem estar fortemente influenciados pelas condições redox do meio, mas também pela localização dos pontos amostrados que se situam a NW do CQE, numa zona do sistema aquífero isenta ou muito pouco impactada pela contaminação.

A água da lagoa de Veiros destaca-se por apresentar concentrações dos elementos seleccionados mais baixas, regra geral inferiores à média das concentrações observadas no aquífero superficial. A exposição directa desta água ao ambiente superficial poderá exercer um forte controle na sua composição em termos de elementos menores e vestigiários.

5.4.5. Evolução temporal da composição das águas subterrâneas do aquífero superficial

A série de dados de qualidade da água do aquífero superficial obtida no âmbito da presente investigação, e que reporta ao ano de 2010, foi comparada com a série de dados de qualidade da mesma unidade aquífera obtida em 2006, para averiguar se durante os 4 anos que mediam entre as duas campanhas de amostragem as águas registaram padrões evolutivos nos parâmetros considerados mais significativos.

As duas séries de dados apresentam vários factores comuns que conferem uma certa consistência às comparações efectuadas, nomeadamente:

- as redes de amostragem dos dois anos apresentam a mesma representatividade espacial uma vez que basicamente foram definidas com o mesmo número de pontos amostrados (32 pontos em 2010 e 31 em 2006), 23 dos quais são comuns, e com uma distribuição geográfica muito semelhante;
- os procedimentos observados na amostragem realizada nos dois anos foram os mesmos, e as águas foram analisadas no mesmo laboratório, pelos mesmos métodos analíticos, e com os mesmos limites de detecção;
- ambas as amostragens foram realizadas durante o período seco do ano hidrológico (Julho em 2010, Junho em 2006).

Analisaram-se as distribuições de condutividade eléctrica, constituintes fundamentais das águas, nitratos, sílica, alumínio, ferro, manganês, zinco, níquel, cobre, cobalto arsénio e cádmio (Figura 5.44).

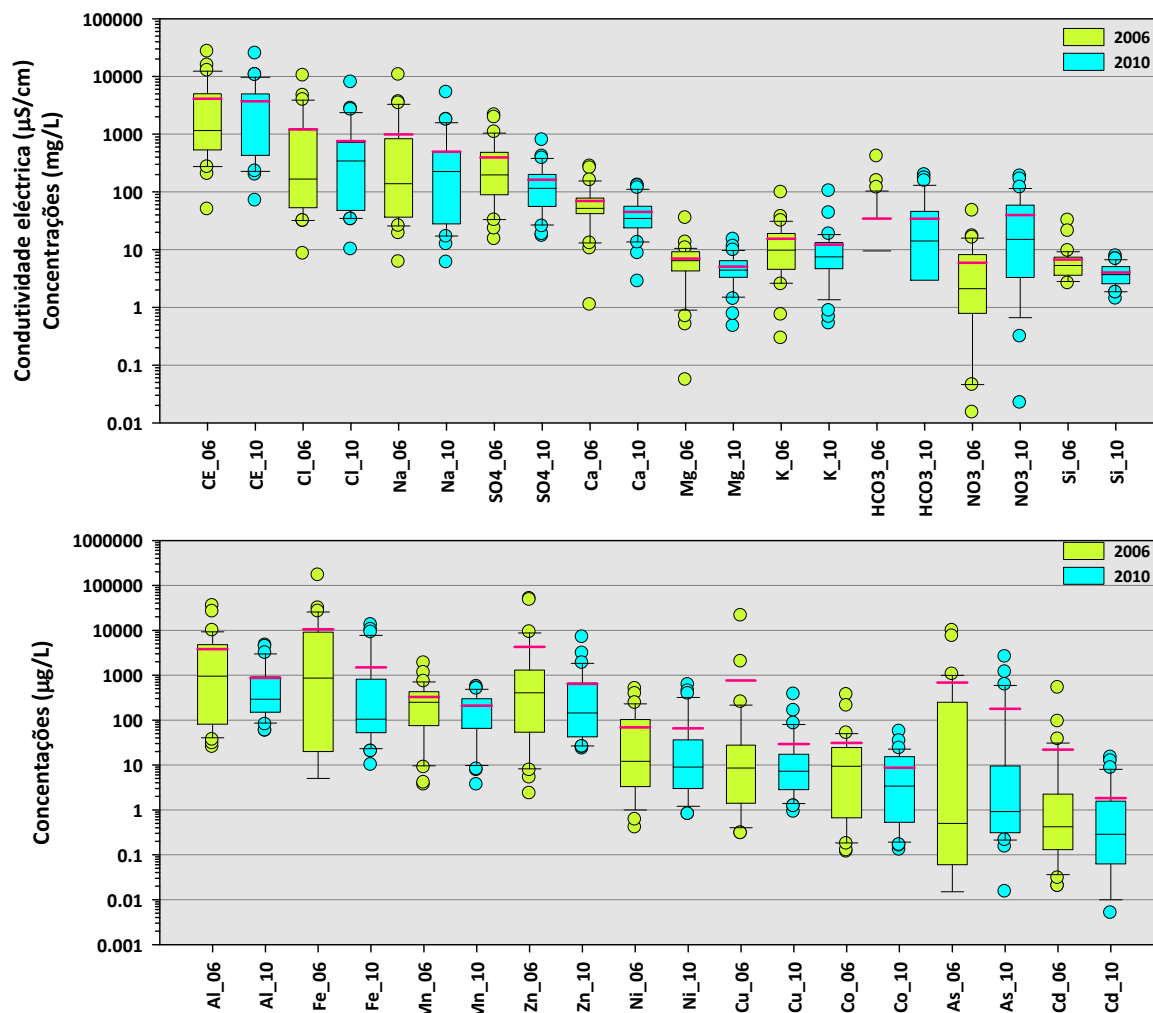


Figura 5.44- Comparação das distribuições dos parâmetros químicos mais significativos nas águas subterrâneas do aquífero superficial em 2010 e em 2006.

As distribuições apresentadas na Figura 5.44 revelam que, de uma maneira geral, em 2006 os parâmetros registaram maiores dispersões e níveis mais elevados comparativamente a 2010. Este padrão é particularmente evidente nos metais seleccionados, mas também nos cloretos, sódio, sulfatos, cálcio, magnésio, potássio e sílica. Maior parte destes parâmetros apresenta valores médios e medianos mais elevados em 2006, no entanto cloretos e sódio apresentam valores medianos mais elevados em 2010, apesar dos valores médios serem superiores em 2006. Observa-se um padrão idêntico na condutividade eléctrica, apesar de este parâmetro

apresentar níveis semelhantes nos dois anos de amostragem, à semelhança dos bicarbonatos. O ano de 2010 registou níveis de nitratos mais elevados relativamente ao ano de 2006.

Vários factores podem ser responsáveis pelas variações observadas nas duas séries de dados. O decréscimo generalizado observado nos níveis dos parâmetros seleccionados para análise pode ser devido:

- aos efeitos da remoção e confinamento em aterro de várias toneladas de resíduos industriais, outrora depositados directamente nos solos sem qualquer tipo de impermeabilização, e expostos às condições atmosféricas;
- aos efeitos da alteração nas práticas de eliminação de efluentes, actualmente tratados e enviados para a SIMRIA, estação de tratamento de efluentes domésticos e industriais;
- aos efeitos das alterações introduzidas nos processos de síntese dos compostos, que podem ser responsáveis pelo decréscimo de emissões de certos compostos para o ambiente;
- aos efeitos da diluição promovidos por uma taxa de recarga particularmente elevada no ano hidrológico de 2009/10, comparativamente à taxa de recarga do ano 2005/06.

A comparação realizada entre as distribuições dos parâmetros seleccionados nas águas subterrâneas do aquífero superficial baseia-se apenas nos dados de duas séries de observações, o que limita bastante as conclusões a tirar relativamente à variação observada.

Uma avaliação rigorosa e adequada da evolução da qualidade das águas do aquífero superficial na zona de Estarreja requer a concepção e implementação de um programa de monitorização sistemática de vários parâmetros químicos, com uma periodicidade a estabelecer, e que contemple uma rede de monitorização adequada aos fins a que se destina.

5.4.6. Compostos orgânicos nas águas subterrâneas

O aquífero superficial foi também amostrado para uma série de compostos orgânicos, previamente seleccionados com base no inventário de pressões (secção 1.2), em 21 dos 32 pontos de água da rede de amostragem desta unidade aquífera. A selecção dos pontos a integrar a rede de amostragem para compostos orgânicos, assim como a selecção dos compostos específicos a analisar, baseou-se nos resultados obtidos nos trabalhos da autoria de Ordens realizados em 2006 para identificação dos principais compostos orgânicos nas águas subterrâneas na zona de estudo.

A rede de amostragem dimensionada em 2006 para a identificação dos compostos orgânicos presentes nas águas subterrâneas do aquífero superficial teve em consideração uma série de informação disponível em trabalhos anteriores realizados na zona, as características litoestratigráficas e hidrogeológicas do sistema aquífero, os resultados obtidos nos estudos de geofísica electromagnética então realizados, e ainda informação recolhida junto da população local (Ordens, 2007). Foram então seleccionados 20 pontos de água do aquífero superficial, localizados entre o CQE e a lagoa de Veiros, na zona onde os estudos electromagnéticos cartografaram uma anomalia de condutividade eléctrica aparente correspondente a uma pluma de contaminação.

Estes pontos foram então amostrados para análise de 71 compostos orgânicos seleccionados, onde se incluíram 30 compostos orgânicos voláteis (COVs), 15 compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs), 14 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e 12 pesticidas. Recolheram-se ainda amostras para análise de COT nas águas subterrâneas. Os compostos detectados com maior frequência nas águas subterrâneas e com concentrações mais expressivas foram:

- COVs: tetracloroetileno, tricloroetileno, cloreto de vinilo, clorofórmio, clorobenzeno e benzeno;
- COSVs: anilina, 2-clorofenol;
- HAP: naftaleno e fenantreno;

- Pesticidas: não foram detectados.

Para o presente trabalho foram revistos os critérios de selecção dos pontos a integrar a rede de amostragem, assim como os compostos a analisar. Relativamente à rede de amostragem, optou-se por manter, sempre que possível, os mesmos pontos que integraram a rede de 2006, tendo-se incluído alguns pontos adicionais que se localizam na zona abrangida pela pluma de contaminação, nomeadamente, pontos 11, 13, 52, 53, 54, 56 e 61. Alguns destes pontos foram incluídos na rede de amostragem para substituir outros da rede de 2006, a que não se teve acesso (11, 52, 53), enquanto outros foram adicionados à rede para complementar a informação relativamente à distribuição e concentração de compostos orgânicos nas águas subterrâneas da zona de estudo (13, 54, 56, 61). A rede de amostragem dimensionada encontra-se representada na Figura 5.45.

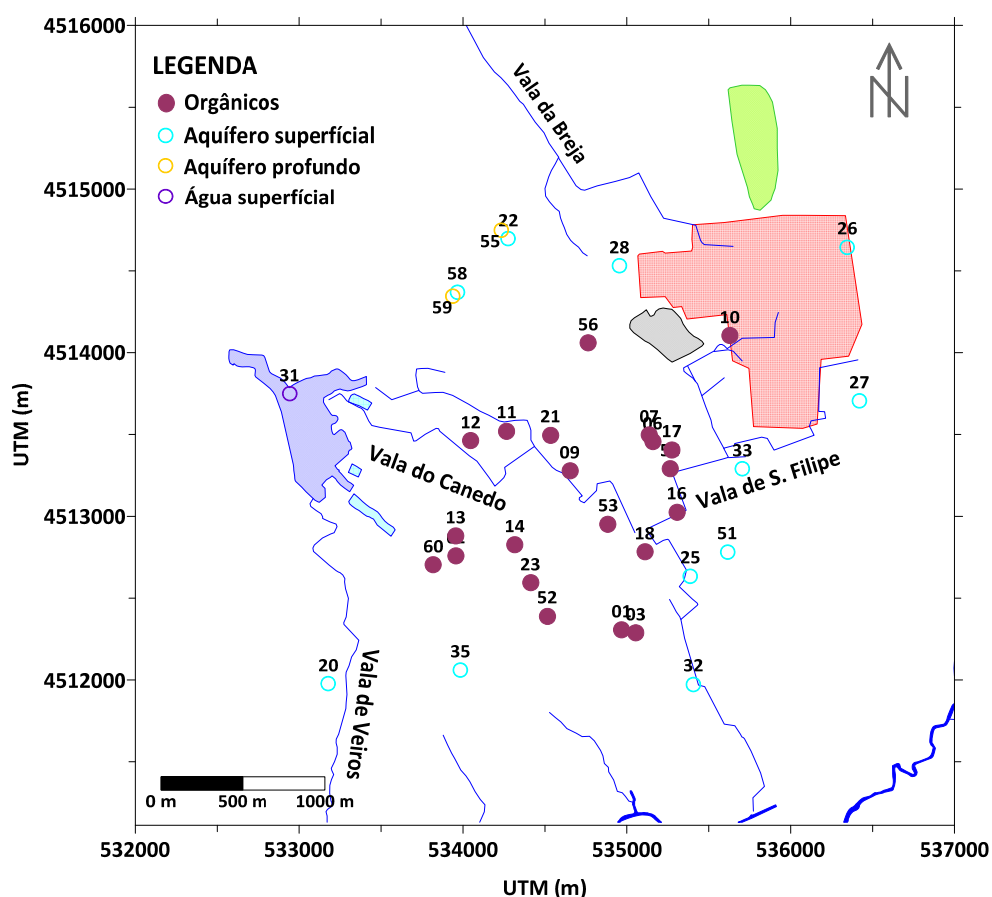


Figura 5.45- Rede amostragem adoptada para amostragem de compostos orgânicos e COT. A rede de pontos de água seleccionados cobre a zona abrangida pela pluma de contaminação identificada pelos métodos geofísicos de prospecção electromagnética.

Após uma investigação detalhada sobre os compostos detectados nas águas subterrâneas em 2006, as suas concentrações, o número de pontos de água afectados, os produtos da degradação e a relevância de cada composto nos processos de síntese e efluentes industriais do CQE, seleccionaram-se para investigação 12 compostos:

- COVs: tetracloroetileno, tricloroetileno, 1,2 – *cis* - dicloroetileno, 1,2 – *trans* - dicloroetileno, 1,1 - dicloroetileno, cloreto de vinilo, clorofórmio, 1,2 - dicloroetano, clorobenzeno e benzeno;
- COSVs: anilina e mononitrobenzeno.

Os compostos 1,2 – *cis* - dicloroetileno, 1,2 – *trans* – dicloroetileno e 1,1 – dicloroetileno podem ser membros da cadeia de degradação do tetracloroetileno e do tricloroetileno e foram seleccionados para avaliar as condições de degradação natural destes compostos no aquífero. O composto 1,2 – dicloroetano, à semelhança do tetracloroetileno e do tricloroetileno, é um solvente clorado utilizado na indústria, e por isso foi também seleccionado para análise. O mononitrobenzeno é sintetizado em Estarreja para síntese de anilina, e os restantes compostos seleccionados correspondem a compostos detectados nas águas subterrâneas em 2006 com concentrações que se destacam.

5.4.6.1. Distribuição espacial de contaminantes orgânicos

De acordo com os limites de quantificação dos métodos analíticos utilizados pelo Laboratório de Referência do Ambiente da APA, os compostos tricloroetileno, 1,2 – *cis* - dicloroetileno, 1,2 – *trans* – dicloroetileno, 1,1 - dicloroetileno e 1,2 – dicloroetano não foram identificados em qualquer um dos pontos de água subterrânea amostrados.

Tetracloroetileno, cloreto de vinilo, clorofórmio, clorobenzeno, benzeno, anilina e mononitrobenzeno, encontram-se entre os compostos seleccionados detectados nas águas subterrâneas da zona de estudo. As concentrações dos COVs encontram-se abaixo dos limites de detecção aplicados pelos laboratórios na maior parte dos pontos amostrados, porém anilina e mononitrobenzeno foram detectados em todos os pontos com concentrações variáveis.

As análises detectaram ainda a presença de bromodiclorometano (COV), dibromoclorometano (COV), tetracloreto de carbono (COV) e tributil fosfato (COSV). Embora estes compostos não façam parte da selecção adoptada para investigação, foram incluídos na análise qualitativa e

quantitativa realizada aos dados. Todos estes compostos são solventes utilizados na indústria química: bromodiclorometano e dibromoclorometano no tratamento de efluentes com cloro e nos sistemas de arrefecimento de água, tetracloreto de carbono nos processos de cloração de compostos orgânicos, tributil fosfato enquanto plastificante de resinas de vinilo.

A distribuição espacial das concentrações dos compostos orgânicos analisados, incluindo COT, encontra-se representada nos mapas da Figura 5.46 à Figura 5.54. Nas legendas dos mapas encontram-se diversos valores de referência para a saúde humana, consoante o composto representado. Sempre que os compostos apresentem normas de qualidade previstas na legislação nacional para águas destinadas ao consumo humano, as concentrações representadas são comparadas com os respectivos valores paramétricos (VP). Caso contrário, aplicaram-se as normas de qualidade previstas na legislação norte americana, designadas por níveis máximos de contaminantes (NMC) ou, na ausência total de normas de qualidade para os compostos, os valores de referência para a saúde humana (VRSH). Estes valores são calculados de acordo com a metodologia adoptada pela Agência de Protecção do Ambiente dos EUA (US-EPA), e são meramente orientativos, não apresentando qualquer obrigatoriedade de cumprimento do ponto de vista legal. Este assunto será retomado e analisado detalhadamente na secção 5.4.6.2.

O COT constitui um parâmetro indicador da qualidade das águas subterrâneas destinadas ao consumo humano, ao abrigo do Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto. Embora este diploma legal não estabeleça qualquer valor paramétrico para este parâmetro, indica que não devem existir alterações anormais às concentrações normais. As análises de COT não contemplaram os pontos de água onde se determinou a qualidade natural das águas, desconhecendo-se as concentrações naturais deste parâmetro na zona de estudo. Porém, segundo um estudo desenvolvido a nível regional no sistema aquífero Quaternário de Aveiro (Condesso de Melo & Marques da Silva, 2008), as concentrações de *baseline* deste parâmetro não devem exceder 12 mg/L. Da análise ao mapa da distribuição pontual das concentrações de COT (Figura 5.46), observa-se que estas são excedidas nalguns pontos de água, em captações localizadas junto aos principais focos de contaminação da zona de estudo: vala de S. Filipe/conduitas industriais, vala do Canedo, CQE e parque de lamas da CIRES.

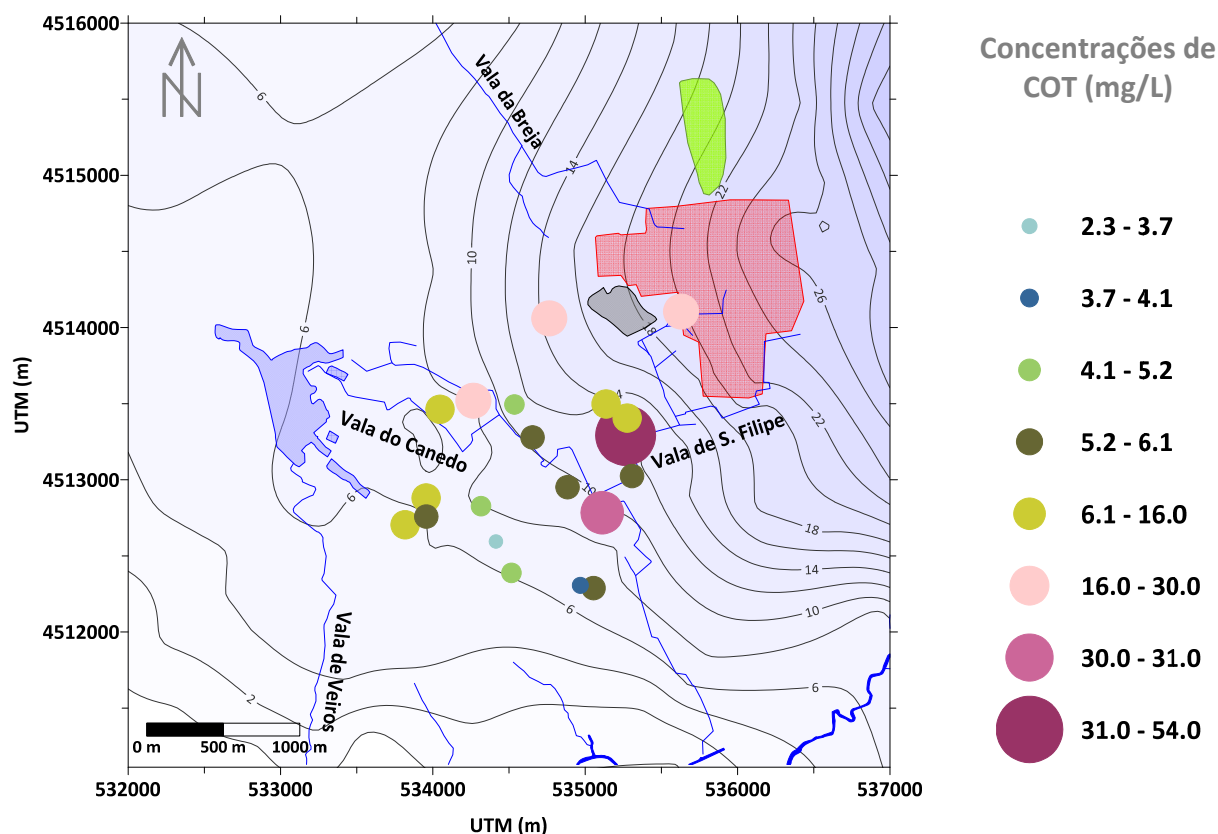


Figura 5.46- Distribuição espacial das concentrações de carbono orgânico total nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja.

Conforme se pode observar nos mapas de distribuição espacial dos compostos orgânicos, representados da Figura 5.47 à Figura 5.54, os compostos detectados apresentam concentrações muito variáveis e distribuições muito heterogêneas, onde as concentrações que se destacam se encontram associadas a um número restrito de pontos de água.

Anilina, mononitrobenzeno, clorofórmio e benzeno apresentam concentrações que se destacam nalguns pontos de água, enquanto clorobenzeno, tetracloretileno, cloreto de vinilo, tetracloreto de carbono, dibromoclorometano, bromodiclorometano e tributil fosfato apresentam concentrações mais baixas.

Em qualquer dos casos, as concentrações detectadas são muito inferiores à solubilidade dos compostos na água (Tabela 5.10) deduzindo-se que, presumivelmente, os contaminantes dão entrada no meio aquífero na fase dissolvida, sendo pouco provável que estas concentrações decorram da dissolução de fases líquidas não aquosas (FLNA) que possam estar presentes no meio aquífero a montante das captações.

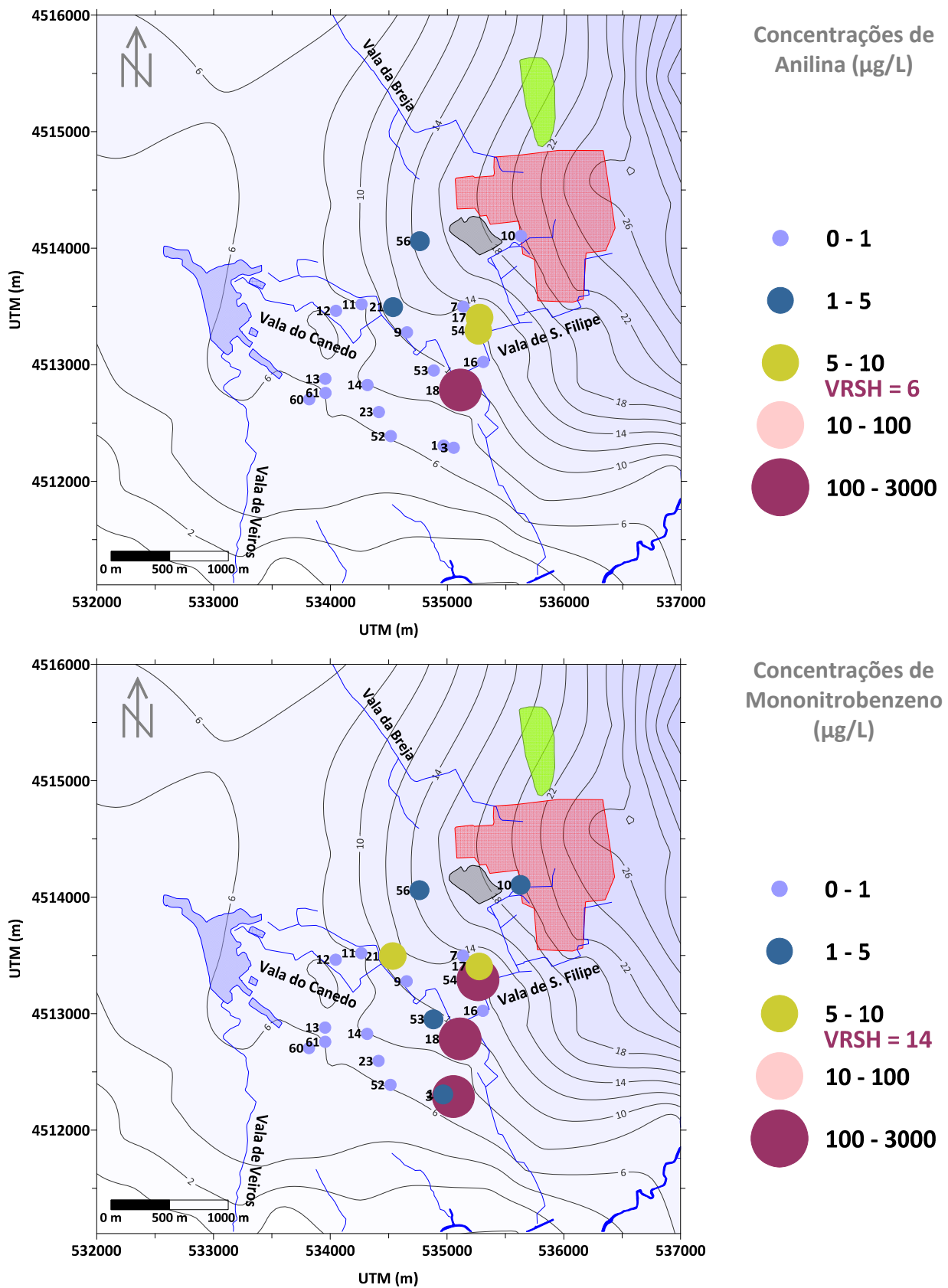


Figura 5.47- Distribuição espacial das concentrações de anilina e mononitrobenzeno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VRSH – valor de referência para a saúde humana).

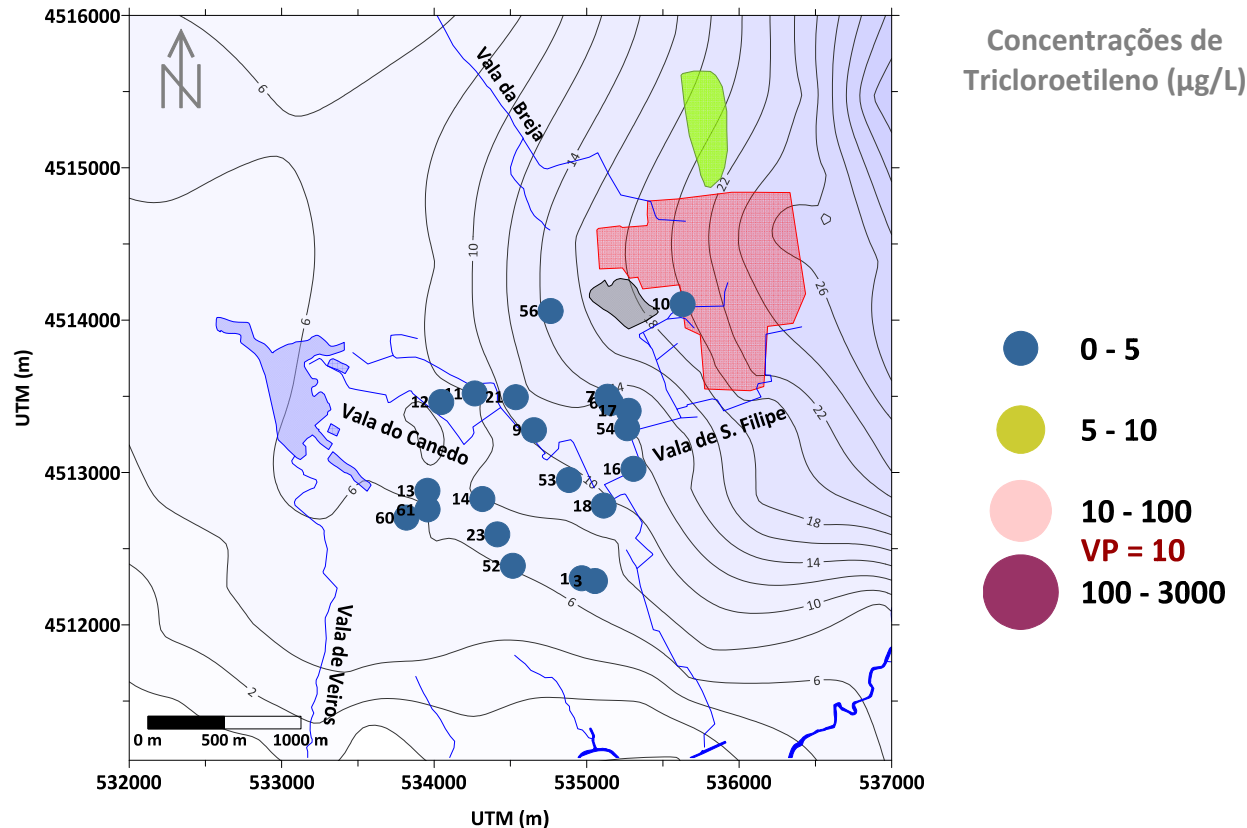


Figura 5.48- Distribuição espacial das concentrações de tetracloroetileno e tricloroetileno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico).

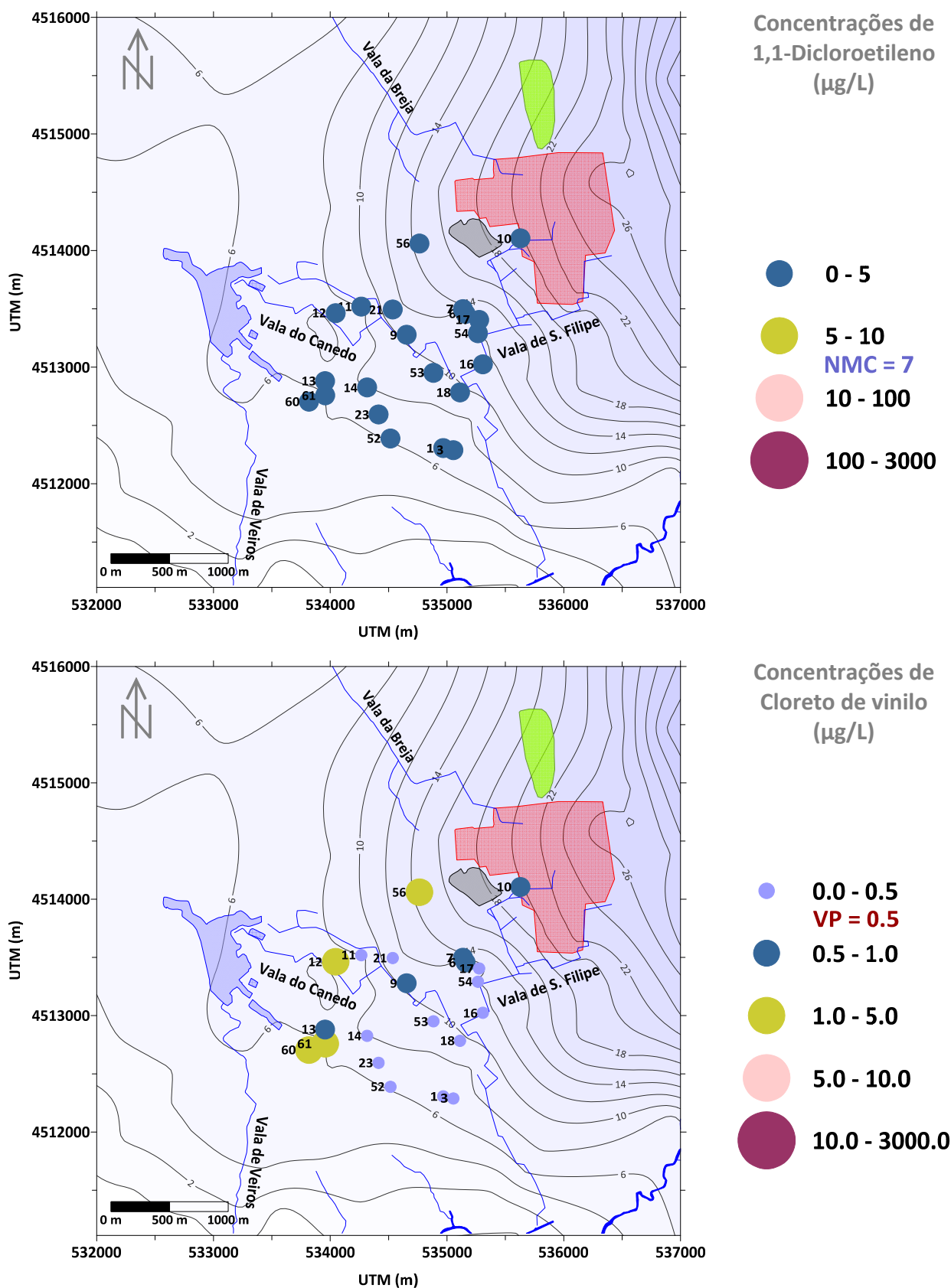


Figura 5.49- Distribuição espacial das concentrações de 1,1-dicloroetileno e cloreto de vinilo nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (NMC – nível máximo de contaminante; VP – valor paramétrico).

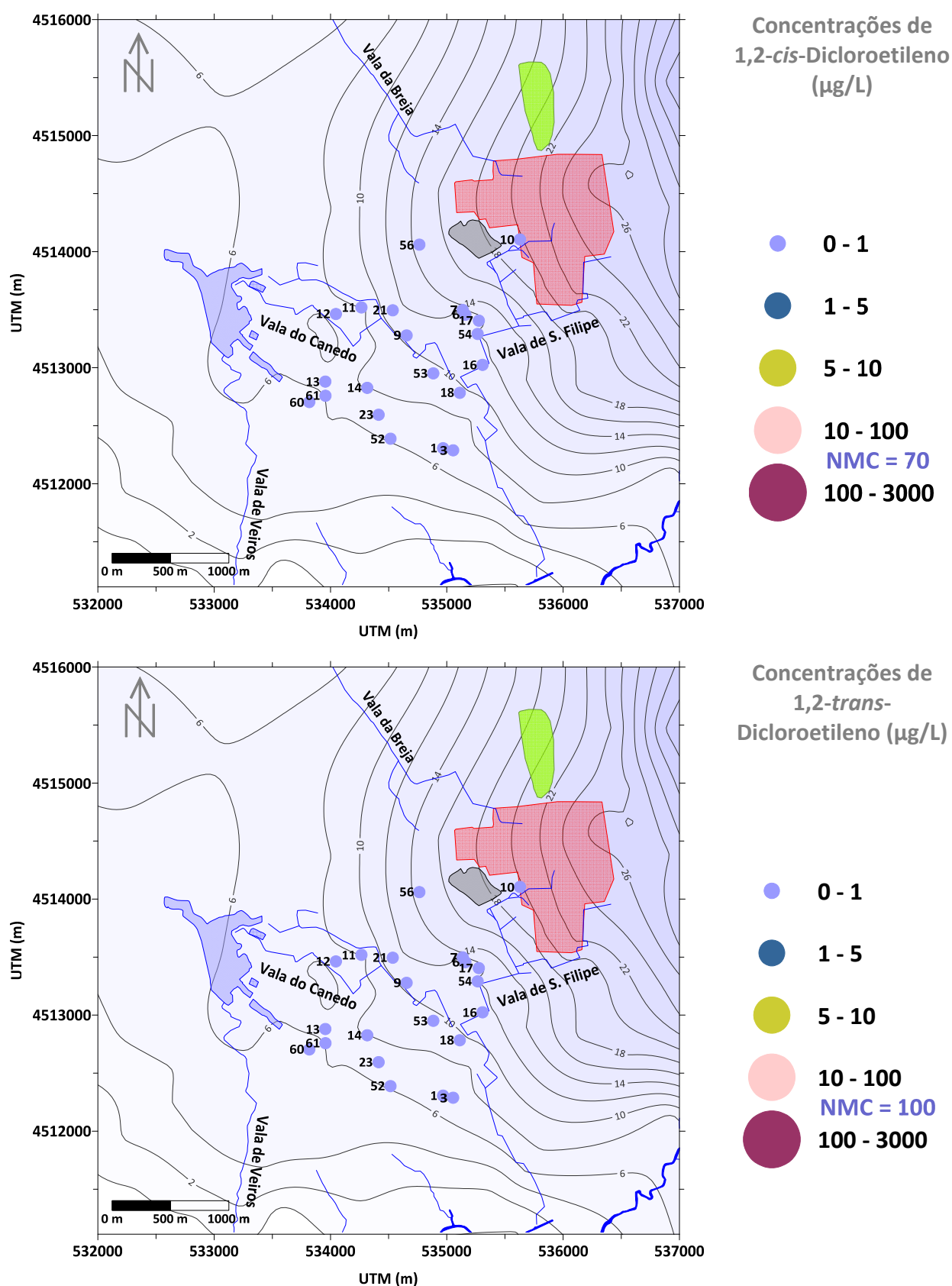


Figura 5.50- Distribuição espacial das concentrações de 1,2-cis-dicloroetileno e 1,2-trans-dicloroetileno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (NMC – nível máximo de contaminante).

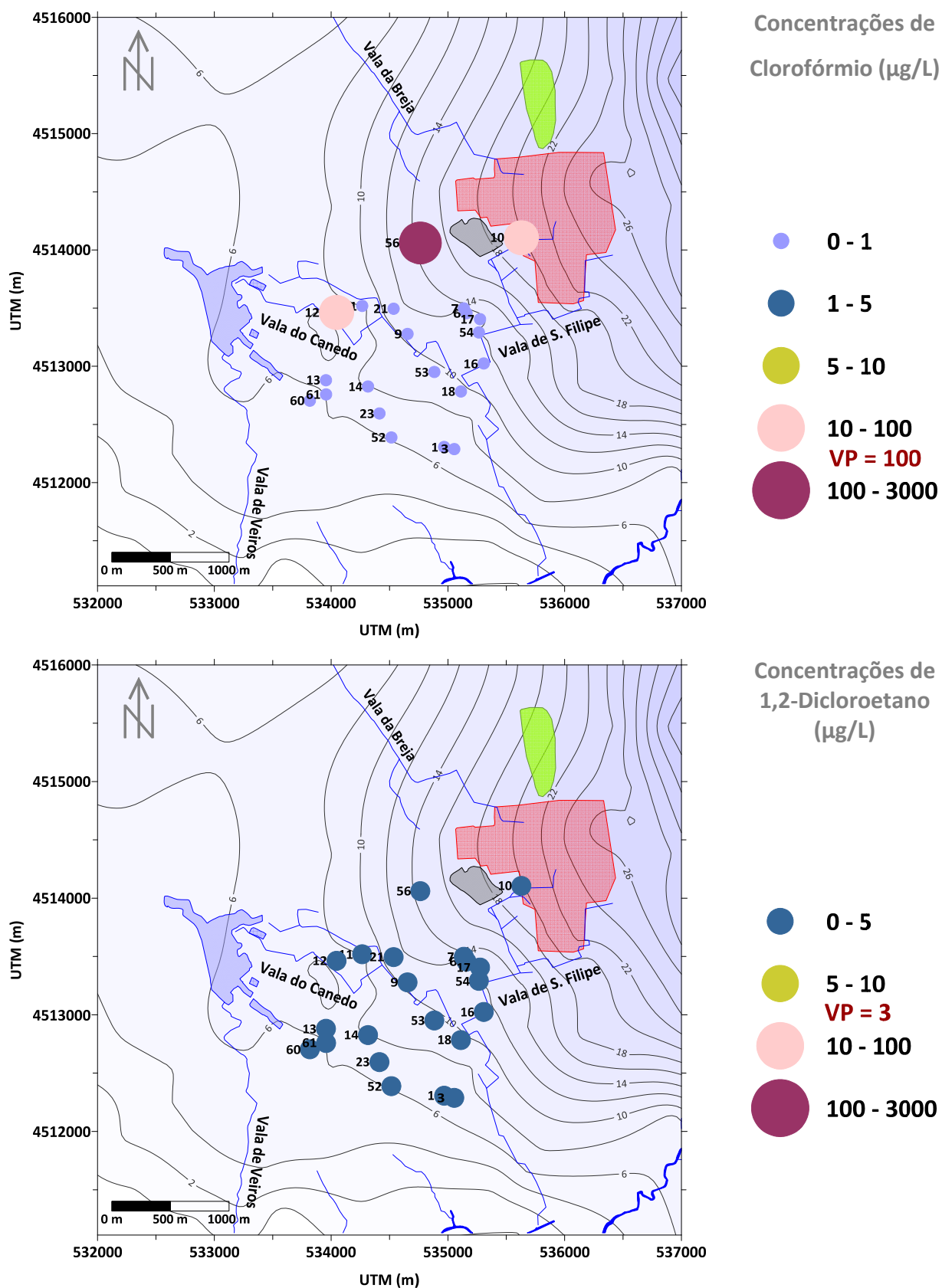


Figura 5.51- Distribuição espacial das concentrações de clorofórmio e 1,2-dicloroetano nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico).

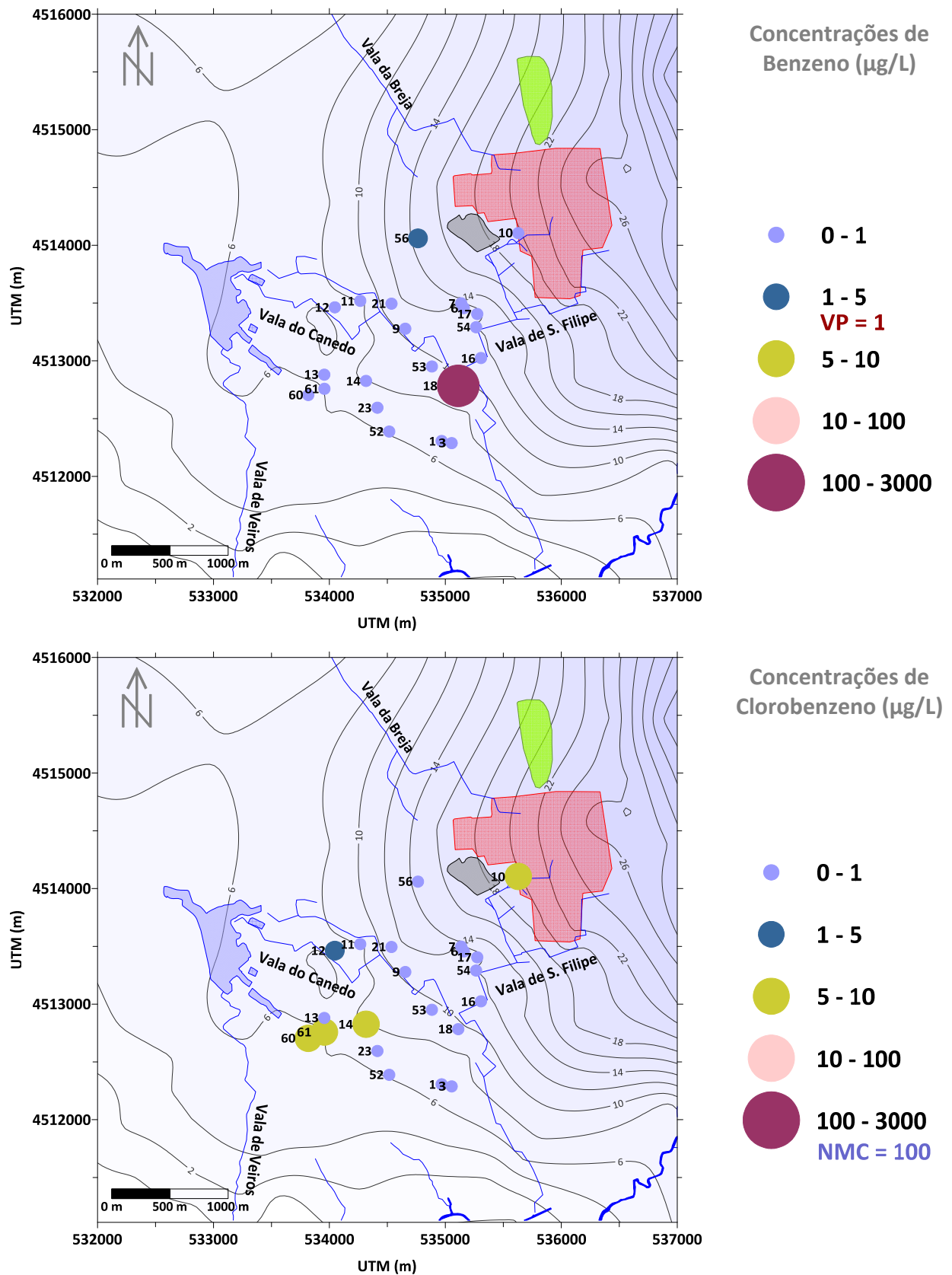


Figura 5.52- Distribuição espacial das concentrações de benzeno e clorobenzeno nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico; NMC – nível máximo de contaminante).

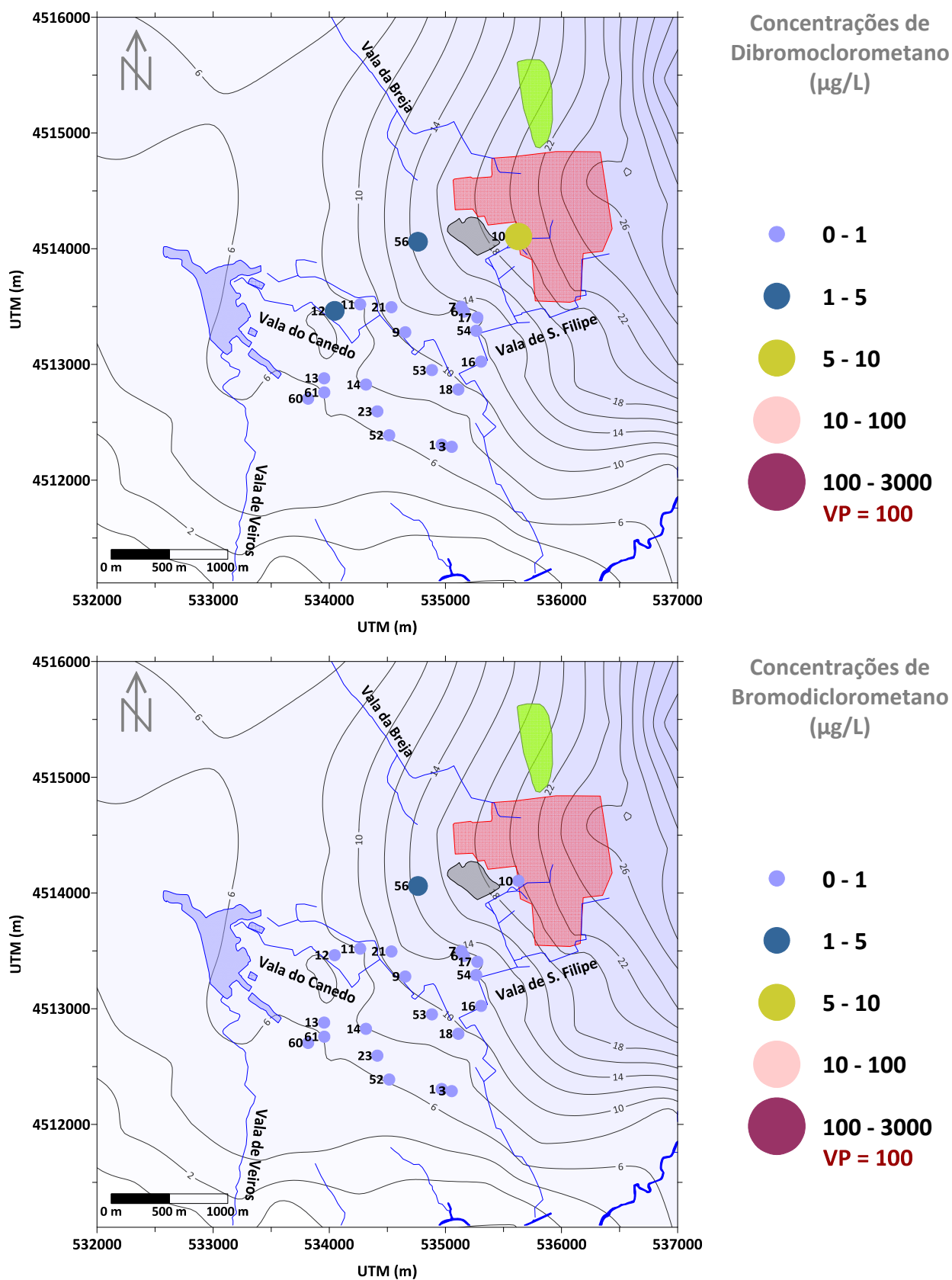


Figura 5.53- Distribuição espacial das concentrações de dibromoclorometano e bromodichlorometano nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (VP – valor paramétrico).

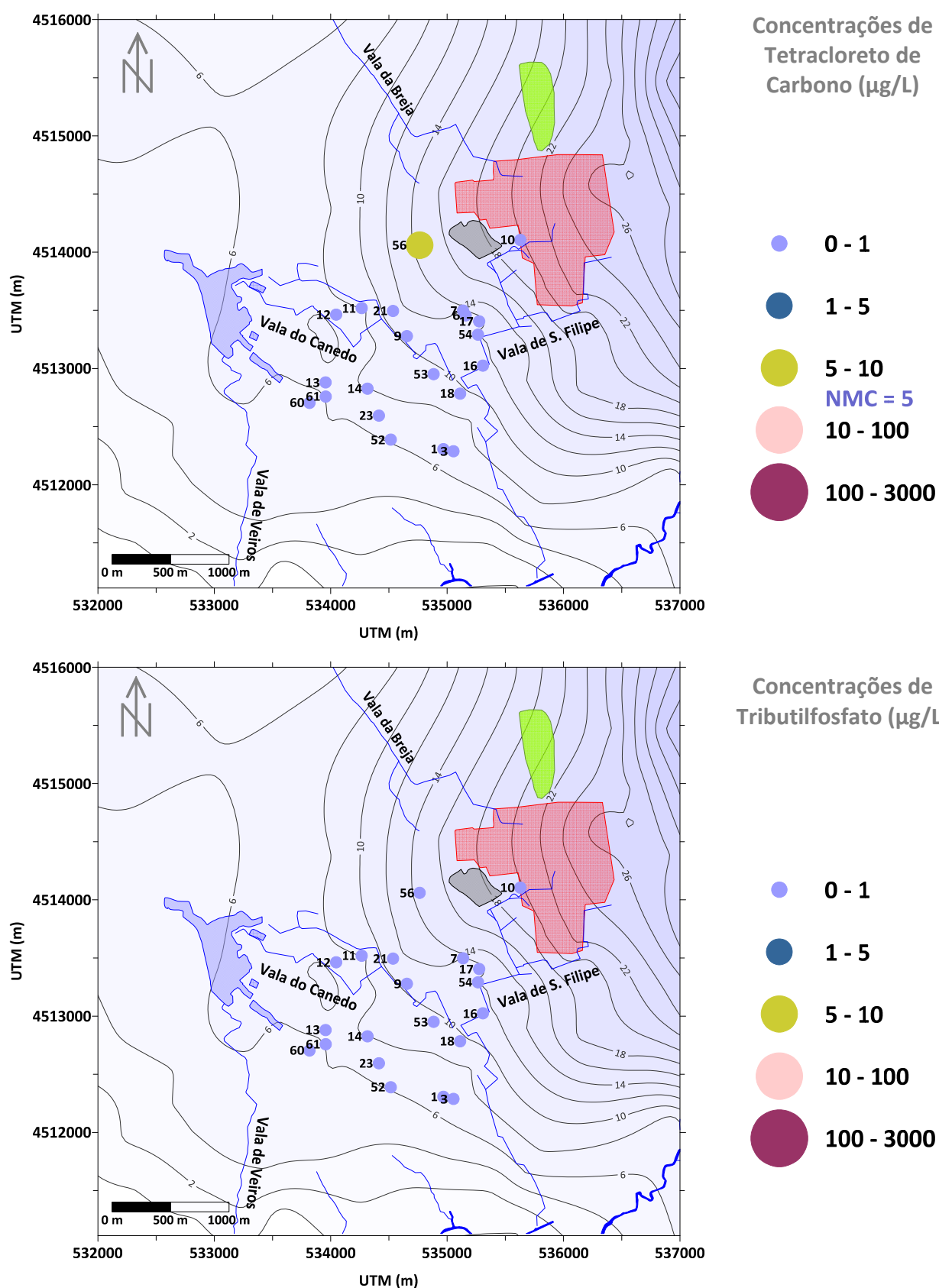


Figura 5.54- Distribuição espacial das concentrações de tetracloreto de carbono e tributílfosfato nas águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja (NMC – nível máximo de contaminante).

Contudo, esta hipótese não pode ser refutada já que vários factores poderão influenciar as concentrações detectadas nas amostras de água subterrânea relativamente às concentrações que poderão existir no aquífero, nomeadamente, a localização das captações amostradas relativamente à zona emissora de contaminantes e relativamente à pluma de contaminação, dispersão hidrodinâmica e diluição associadas à amostragem e a ocorrência e intensidade dos processos de atenuação natural de contaminantes. Estes aspectos serão analisados em detalhe nos parágrafos seguintes.

5.4.6.1.1. Localização das captações amostradas relativamente à zona emissora de contaminantes e relativamente à pluma de contaminação

A localização dos pontos de água amostrados relativamente à zona emissora de contaminantes e relativamente à pluma de contaminação são factores que podem influenciar as concentrações detectadas nas amostras de água. É de esperar que as concentrações dos contaminantes sejam mais elevadas junto da zona de emissão de contaminantes no meio aquífero onde são menores os efeitos da dispersão hidrodinâmica e da diluição.

No caso de existir uma fonte emissora de FLNA no aquífero, será ainda de esperar que as concentrações dos compostos nas águas subterrâneas sejam aproximadamente iguais à solubilidade dos mesmos em pontos que se localizem imediatamente a jusante da zona emissora (Figura 5.55, piezómetros 1).

Porém, à medida que aumenta a distância para jusante da fonte emissora de FLNA, as concentrações vão decrescendo por acção da dispersão hidrodinâmica, ocorrendo um decréscimo das concentrações ao longo da linha central da pluma na direcção de fluxo subterrâneo (Figura 5.55, piezómetros 2 e 3).

Se as captações se encontrarem desviadas da linha central da pluma de contaminação, as concentrações amostradas serão ainda menores, uma vez que as concentrações dos contaminantes decrescem transversalmente a esta linha, tanto horizontal como verticalmente.

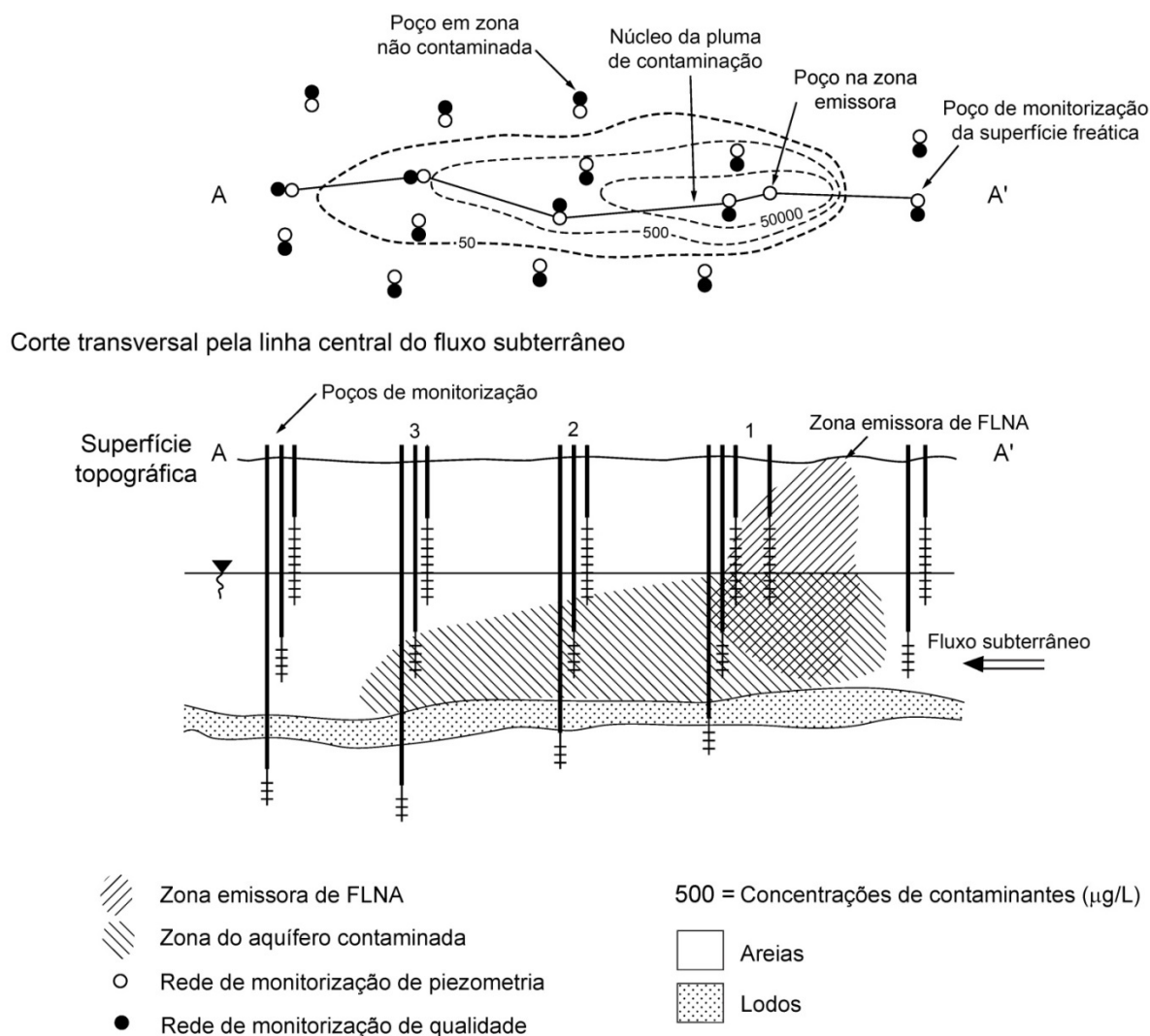


Figura 5.55- Variabilidade espacial das concentrações de fases líquidas não aquosas densas nas águas subterrâneas segundo a direcção do fluxo (adaptado de Wisconsin Department of Nature Resources, 2003).

A distribuição espacial de compostos orgânicos na zona de estudo é, como já foi referido, bastante heterogénea, sendo difícil de definir a linha central da pluma de contaminação, tanto mais que os compostos que registam maiores concentrações nas águas subterrâneas definem aparentemente padrões distintos. As maiores concentrações de anilina e mononitrobenzeno (COSVs) são detectadas em captações localizadas junto da vala de S. Filipe e, presumivelmente, às condutas de eliminação de efluentes industriais, enquanto uma série de COVs apresentam concentrações que se destacam em captações localizadas junto do CQE, do parque de lamas da CIRES e da vala do Canedo (Figura 5.56):

5. Quimismo e Contaminação das Águas Subterrâneas

- o ponto 18, localizado junto a vala de S. Filipe e possivelmente das condutas industriais, regista concentrações apreciáveis de anilina, mononitrobenzeno e benzeno;
- anilina, mononitrobenzeno, tetracloretileno, cloreto de vinilo, clorofórmio, benzeno, dibromoclorometano, bromodiclorometano e tetracloreto de carbono, são detectados, em concentrações variáveis, no ponto 56 localizado a jusante do parque de lamas da CIRES;
- concentrações variáveis de anilina, mononitrobenzeno, cloreto de vinilo, clorofórmio, clorobenzeno, dibromoclorometano e tetracloreto de carbono são detectadas nos pontos 10 e 12, localizados junto ao CQE e vala do Canedo, respectivamente;
- outros pontos onde se detectaram menor número de compostos orgânicos em concentrações variáveis incluem os pontos 21, 60, 61, 17, 54, 1, 3, 6, 7, 9, 13, 14 e 53.

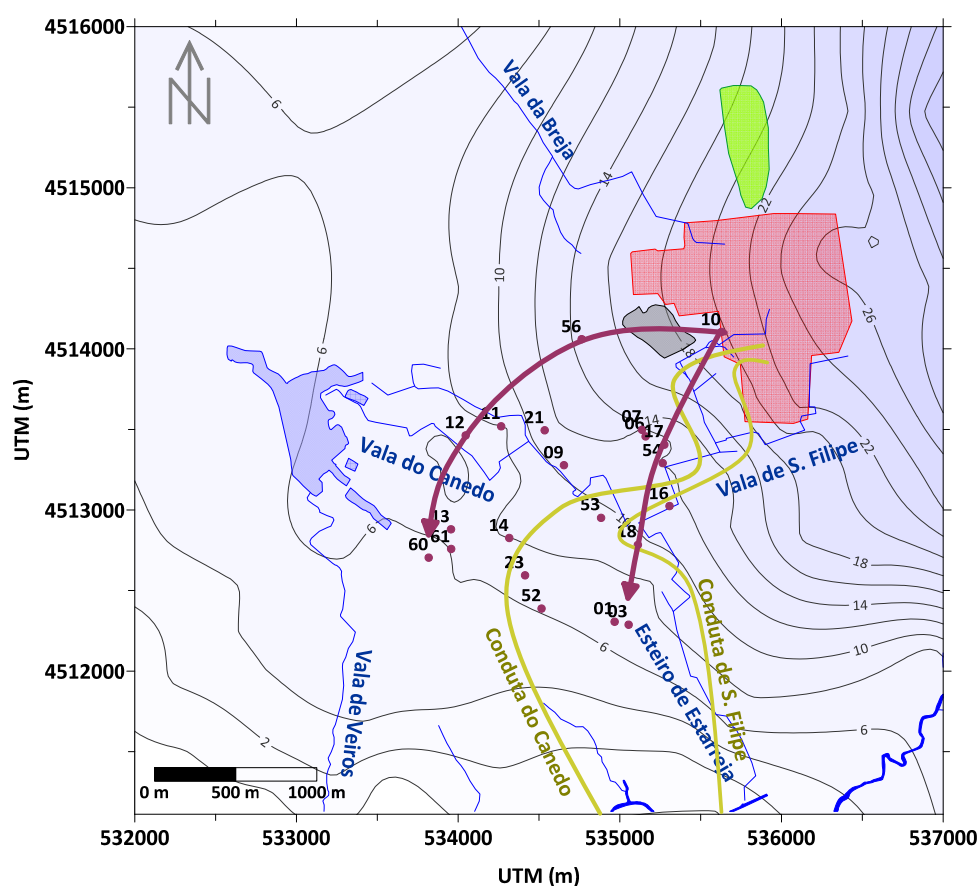


Figura 5.56- Alinhamentos definidos pelas captações onde se detectam as maiores concentrações de contaminantes orgânicos. Estes alinhamentos coincidem com os definidos com os parâmetros químicos inorgânicos. No mapa representa-se ainda a localização aproximada das condutas de eliminação de efluentes industriais a partir de Ferreira da Silva (1989).

Os dois alinhamentos esboçados pelos pontos onde detectaram as maiores concentrações de compostos orgânicos coincidem com os alinhamentos definidos pelos parâmetros inorgânicos (Figura 5.27) e, tal como se referiu na secção 5.4.2, parecem estar sob influência de dois importantes focos de contaminação da zona: o parque de lamas da CIRES e as condutas subterrâneas utilizadas para eliminar efluentes. O histórico das actividades industriais e a composição dos efluentes apresentados na secção 1.2, a análise da distribuição dos parâmetros químicos inorgânicos apresentada na secção 5.4.2 (constituintes fundamentais das águas) e secção 5.4.4 (metais), as referências a rupturas nas condutas (Ferreira da Silva, 1989; Barradas *et al.*, 1991), os problemas estruturais associados a estas estruturas mencionados na secção 5.4.2, e a localização aproximada das condutas relativamente aos pontos de água mais seriamente afectados por concentrações elevadas de compostos orgânicos sustentam a hipótese dos contaminantes poderem dar entrada no sistema aquífero a partir de fugas acidentais de efluentes das condutas subterrâneas de rejeição, levantando-se a hipótese das eventuais emissões terem carácter contínuo.

À semelhança do observado com os parâmetros inorgânicos, também no caso dos compostos orgânicos existem fortes indícios do parque de lamas da CIRES constituir uma fonte de contaminação importante e preocupante, conforme revelam as concentrações de anilina, tetracloroetileno, cloreto de vinilo, clorofórmio, benzeno, tetracloreto de carbono e bromodiclorometano, superiores a jusante do parque no ponto 56 relativamente ao ponto 10 localizado a montante (Figura 5.47 a Figura 5.54).

São ainda de considerar as práticas de eliminação e rejeição de efluentes adoptadas no passado. Com efeito, durante décadas, os efluentes não tratados foram lançados de forma incontrolada directamente nas valas não impermeabilizadas. Nalguns casos, os efluentes eram enviados para lagoas de evaporação não impermeabilizadas (CIRES), ou tratados em bacias de lamas activadas revestidas a folha de PVC (DOW Portugal), mas sobre as quais se levantam dúvidas relativamente à sua integridade (Leitão, 1996). Nestas condições, os efluentes facilmente se terão infiltrado e atingido a zona saturada do aquífero.

Sem considerar outros factores, as concentrações detectadas podem reflectir o maior ou menor grau de diluição e dispersão hidrodinâmica dos contaminantes em função da distância às zonas de emissão e/ou à linha central da pluma de contaminação.

5.4.6.1.2. Dispersão hidrodinâmica e diluição associadas à amostragem

Outro factor que pode influenciar as concentrações detectadas nas amostras de água subterrânea é a própria amostragem de água. As amostras de água subterrânea são recolhidas nos pontos de água (piezómetros, pontas filtrantes, poços, etc.) após a purga das captações, pelo que as concentrações dos compostos orgânicos nas amostras poderão ser significativamente inferiores às observadas nas zonas afectadas pela dispersão hidrodinâmica, devido a efeitos de diluição. Esta diluição decorre do facto da extracção de água poder captar água afectada e água não afectada pela pluma de contaminação. Nestas condições, a água amostrada pode ser uma mistura de água contaminada com água não contaminada, que terá concentrações de contaminantes mais baixas relativamente às que podem estar presentes nas zonas adjacentes às captações amostradas. Além da diluição que decorre da purga das captações, podem ainda ocorrer efeitos de diluição naturais se dentro da própria captação existirem gradientes de fluxo verticais (Kueper *et al.*, 2003).

5.4.6.1.3. Processos de atenuação natural de contaminantes no meio aquífero

As concentrações dos compostos orgânicos detectados nas amostras de água subterrânea podem reflectir a ocorrência de processos de atenuação natural. Os processos de atenuação natural incluem a diluição, dispersão, volatilização, adsorção, degradação abiótica e biodegradação de contaminantes. Em condições favoráveis, estes processos podem reduzir a massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração dos contaminantes no meio aquífero e ter efeitos nas concentrações obtidas nas amostras de água que são, muitas vezes, significativamente inferiores à solubilidade dos compostos na água. Os processos mais eficazes na redução da massa de contaminantes são os processos de biodegradação e de degradação abiótica, uma vez que são considerados mecanismos destrutivos.

Qualquer um dos processos de atenuação natural pode ocorrer em locais contaminados com maior ou menor intensidade, dependendo das características hidrogeológicas e geoquímicas específicas do local e das características físico-químicas dos contaminantes (Tabela 5.10).

As concentrações de contaminantes detectadas em cada ponto de água amostrado vão reflectir todos os processos ocorridos a montante da captação desde a zona de emissão. Assim, todas as concentrações detectadas se encontram afectadas, em maior ou menor grau, pelos processos

de dispersão hidrodinâmica e de diluição. A intensidade destes processos sobre a massa contaminante vai depender da solubilidade dos compostos, sendo de esperar concentrações mais elevadas dos compostos com maior solubilidade se a massa de cada contaminante que dá entrada no aquífero for igual. Os pontos de água onde se detectam maiores concentrações de contaminantes (18, 10, 56 e 12) podem corresponder a captações que se encontram próximo de zonas de emissão de contaminantes conforme referido na secção 5.4.6.1.1.

A volatilização de contaminantes para a atmosfera de solo pode ser um processo que afecta as concentrações dos COVs, particularmente o cloreto de vinilo. Este composto é bastante volátil à temperatura ambiente, conforme indicam a pressão de vapor e a constante da lei de Henry (Tabela 5.10). Sendo um composto com densidade inferior à da água, tem tendência a flutuar e a dispersar lateralmente sobre a superfície freática, o que favorece a migração da fase de vapor para a atmosfera da zona não saturada do aquífero.

A adsorção de contaminantes às partículas sólidas da matriz aquífera (areias, lodos, argilas e matéria orgânica) é um processo que afecta a mobilidade dos contaminantes. Apesar da grande variabilidade de coeficientes de sorção dos compostos (Tabela 5.10) dificultar a avaliação do potencial para este processo, observa-se que as concentrações mais significativas de COT são detectadas em pontos que registam também concentrações de contaminantes que se destacam (Figura 5.47 a Figura 5.54), não se prevendo que este processo tenha uma influência significativa na retenção de contaminantes e, consequentemente, nas concentrações detectadas no meio aquífero.

Os compostos orgânicos podem ser alvo de biodegradação numa grande variedade de condições ambientais, sendo determinante:

- existência de microorganismos capazes de degradar os contaminantes;
- condições aquíferas ambientalmente favoráveis à biodegradação definidas pelo ambiente redox, pH, temperatura e salinidade do meio;
- concentrações suficientes de dadores de electrões (disponibilidade de fontes de carbono);
- concentrações suficientes de receptores de electrões (oxigénio, nitrato, manganês IV, ferro III, sulfato e dióxido de carbono).

Tabela 5.10- Propriedades físico-químicas dos compostos analisados nas águas subterrâneas do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja

Composto	Número CAS	Fórmula molecular	Peso molecular	Densidade [†]	Viscosidade [†]	Solubilidade na água [†]	Pressão de vapor [†]	Constante da lei de Henry [†]	K _{oc} [‡]
	—	—	—	g/cm ³	cP	mg/L	mmHg	atm.m ³ /mol	L/Kg
Compostos orgânicos voláteis									
Tetracloroetileno	127-18-4	C ₂ Cl ₄	165.83	1.62 (20°C)	0.84 (25°C)	206 (25°C)	14 (25°C)	0.0153	209 - 359
Tricloroetileno	79-01-6	C ₂ HCl ₃	131.39	1.46 (20°C)	0.53 (25°C)	1280 (25°C)	57.8 (25°C)	0.0091	87 - 150
1.1-Dicloroetileno	75-35-4	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.94	1.21 (20°C)	0.33 (20°C)	2420 (25°C)	591 (25°C)	0.018	64.6 - 150
1.2- <i>cis</i> -Dicloroetileno	156-59-2	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.94	1.28 (20°C)	0.48 (20°C)	6410 (25°C)	200 (25°C)	0.0037	49 - 3500
1.2- <i>trans</i> -Dicloroetileno	156-60-5	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.94	1.26 (20°C)	0.41 (20°C)	4520 (25°C)	265 (25°C)	0.0072	36 - 80.2
Cloreto de vinilo	75-01-4	C ₂ H ₃ Cl	62.5	0.91 (20°C)	0.01 (20°C)	8800 (25°C)	2580 (25°C)	1.22	0.4 - 56
Clorofórmio	67-66-3	CHCl ₃	119.38	1.48 (20°C)	0.56 (20°C)	7950 (25°C)	246 (25°C)	0.00435	< 34
1.2-Dicloroetano	107-06-2	C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96	1.24 (20°C)	0.84 (20°C)	8600 (25°C)	78.7 (25°C)	0.00098	33 - 152
Clorobenzeno	108-90-7	C ₆ H ₅ Cl	112.56	1.11 (20°C)	0.81 (20°C)	498 (25°C)	11.9 (25°C)	0.0035	83 - 389
Benzeno	71-43-2	C ₆ H ₆	78.11	0.88 (20°C)	0.6 (25°C)	1790 (25°C)	95 (25°C)	0.0054	79
Bromodiclorometano	75-27-4	CHBrCl ₂	163.83	1.98 (20°C)	1.71 (20°C)	3960 (30°C)	50 (20°C) [†]	0.00212 [†]	53 - 251 [†]
Dibromoclorometano	124-48-1	CHBr ₂ Cl	208.28	2.45 (20°C)	dnd [§]	2700 (20°C)	76 (20°C) [†]	0.000783 [†]	84 [†]
Tetracloroeto de carbono	56-23-5	CCl ₄	153.82	1.59 (20°C)	0.97 (20°C)	793 (25°C)	113.8 (25°C)	0.0304	110
Compostos orgânicos semi-voláteis									
Anilina	62-53-3	C ₆ H ₅ N	93.13	1.02 (20°C)	4.35 (20°C)	36000 (25°C)	0.667 (25°C) [†]	0.00000202 [†]	43.8 - 3870 [†]
Nitrobenzeno	98-95-3	C ₆ H ₅ NO ₂	123.11	1.2 (20°C)	1.86 (25°C)	2090 (25°C)	0.25 (25°C) [†]	0.000024 [†]	30.6 - 370 [†]
Tributilfosfato	126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	260.31	0.97 (25°C)	3.39 (25°C)	280 (25°C)	0.00113 (25°C) [†]	0.0000014 [†]	3600 [†]

[§] dnd - dados não disponíveisfonte: [†] Hazard Substances Data Base; [‡] US EPA (1998)

Os contaminantes podem constituir as principais fontes de energia e crescimento de alguns microorganismos, que os oxidam e transferem os electrões para os receptores disponíveis no aquífero: O_2 (oxidação aeróbia) ou NO_3 , Mn (IV), Fe (III), SO_4 , CO_2 (oxidação anaeróbia). Na presença de fontes adicionais de carbono alguns microorganismos oxidam o carbono disponível e transferem os electrões para os contaminantes, reduzindo-os.

A par com outras, as condições redox observadas no aquífero são determinantes para avaliar o potencial de biodegradação ou persistência dos contaminantes no meio. Na Tabela 5.11 estão indicados os principais mecanismos de biodegradação dos compostos seleccionados e respectivos ambientes redox em que ocorrem, e no anexo B3 encontram-se representadas as cadeias de degradação de alguns destes compostos. Os mecanismos que degradam preferencialmente cada composto encontram-se em destaque, podendo-se constatar que oxidação aeróbia e descloração redutiva em condições sulfato-redutoras a metanogénicas constituem os principais processos de biodegradação dos compostos seleccionados.

A avaliação das condições redox do aquífero superficial, realizada no âmbito desta investigação (secção 5.4.3), concluiu que este apresenta padrões redox muito complexos (Figura 5.57).

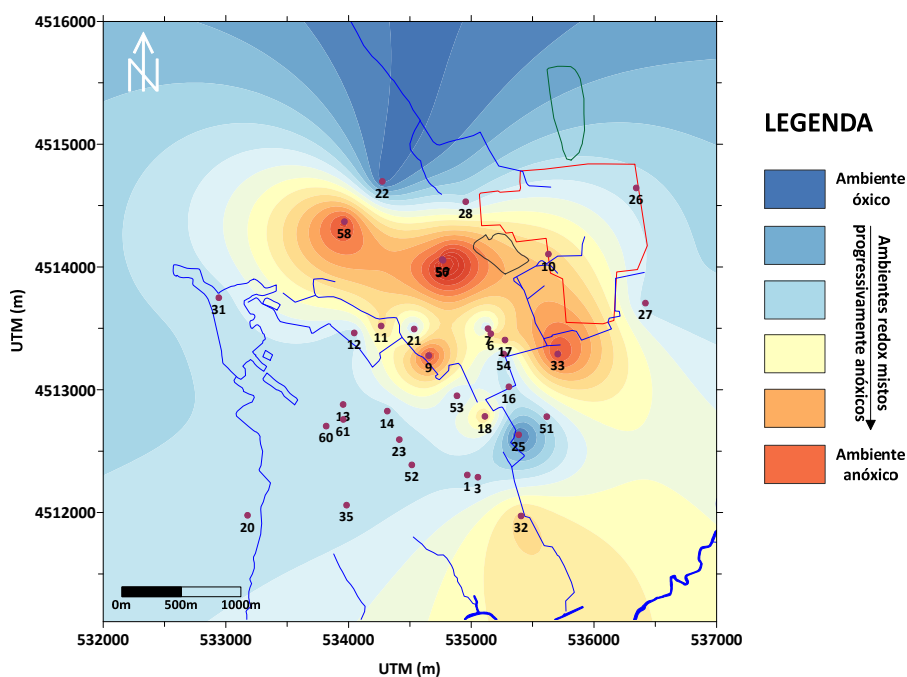


Figura 5.57- Padrões redox definidos no aquífero superficial. Destaca-se uma zona redutora associada aos principais focos de contaminação da zona de estudo: CQE, parque de lamas da CIRES e valas de S. Filipe e Canedo.

Individualiza-se uma zona com condições tendencialmente redutoras associada aos principais focos de contaminação da zona de estudo, no entanto a maior parte dos pontos de água localizados nesta zona capta águas com condições redox mistas (nitrato-redutoras ou manganês-redutoras) e apenas alguns apresentam condições mais anóxicas, não tendo sido possível distinguir as condições ferro-redutoras das condições sulfato-redutoras.

Tabela 5.11- Síntese dos mecanismos de biodegradação dos compostos seleccionados e respectivos ambientes redox favoráveis à sua ocorrência.

Composto	Mecanismo de biodegradação	Ambiente redox
Tetracloroetileno	Descloração redutiva ^{1,2}	Sulfato-redutores a metanogénicos
Tricloroetileno	Descloração redutiva ^{1,2} Co-metabolismo aeróbio ^{1,2}	Sulfato-redutores a metanogénicos Oxidante
Dicloroetileno	Descloração redutiva ^{1,2} Oxidação aeróbia ^{1,2} Co-metabolismo aeróbio ²	Sulfato-redutores a metanogénicos Oxidantes Oxidantes
Cloreto de vinilo	Descloração redutiva ¹ Oxidação aeróbia ^{1,2} Oxidação anaeróbia ²	Metanogénicos Oxidante Nitro-ferro-redutor
Dicloroetano	Descloração redutiva ^{1,2} Oxidação aeróbia ^{1,2}	Sulfato-redutores a metanogénicos Oxidantes
Tetracloreto de carbono	Descloração redutiva ^{1,2} Oxidação anaeróbia ² Co-metabolismo ¹	Sulfato-redutores a metanogénicos Nitro-redutor <i>sem referência</i>
Clorofórmio	Descloração redutiva ^{1,2} Co-metabolismo aeróbio ¹	Sulfato-redutores a metanogénicos Oxidante
Clorobenzeno	Descloração redutiva ¹ Oxidação aeróbia ¹ Co-metabolismo ¹	Sulfato-redutores a metanogénicos Oxidantes Oxidante
Benzeno	Oxidação aeróbia e anaeróbia ¹	Todos os ambientes redox
Anilina	Oxidação do grupo amina ³ Redução do grupo amina ³	Oxidante Sulfato-redutores/nitro-redutores
Mononitrobenzeno	Oxidação do grupo nitro ² Redução parcial do grupo nitro ³ Redução do grupo nitro ⁴	Oxidantes Oxidantes Sulfato-redutores

¹ Wiedemeier et al., 1998

² Wisconsin Department of Natural Resources, 2003

³ Nishino, Spain & Zhongqi He, 2000

⁴ Spain, 1995

A principal força motriz que determina as condições redox do aquífero é a presença de fontes de carbono degradáveis. Uma vez ausentes, ou tendo sido consumidas, deixam de existir fontes de carbono passíveis de serem oxidadas e os compostos que se degradam por redução persistem no meio. O carbono biodegradável é o motor que sustenta o processo de descloração redutiva, pelo qual tetracloroetileno, tetracloreto de carbono e clorofórmio se degradam preferencialmente. Para que este processo ocorra as concentrações de COT devem ser superiores a 20 mg/L (Tabela 5.12). Estas concentrações são observadas nos pontos 56, 6, 54 e 18 (Figura 5.58⁽⁸⁾), mas destes, apenas o ponto 56 capta águas com condições anóxicas, pelo que será o único onde existe maior potencial para ocorrer a degradação de tetracloroetileno, tetracloreto de carbono e clorofórmio por descloração redutiva.

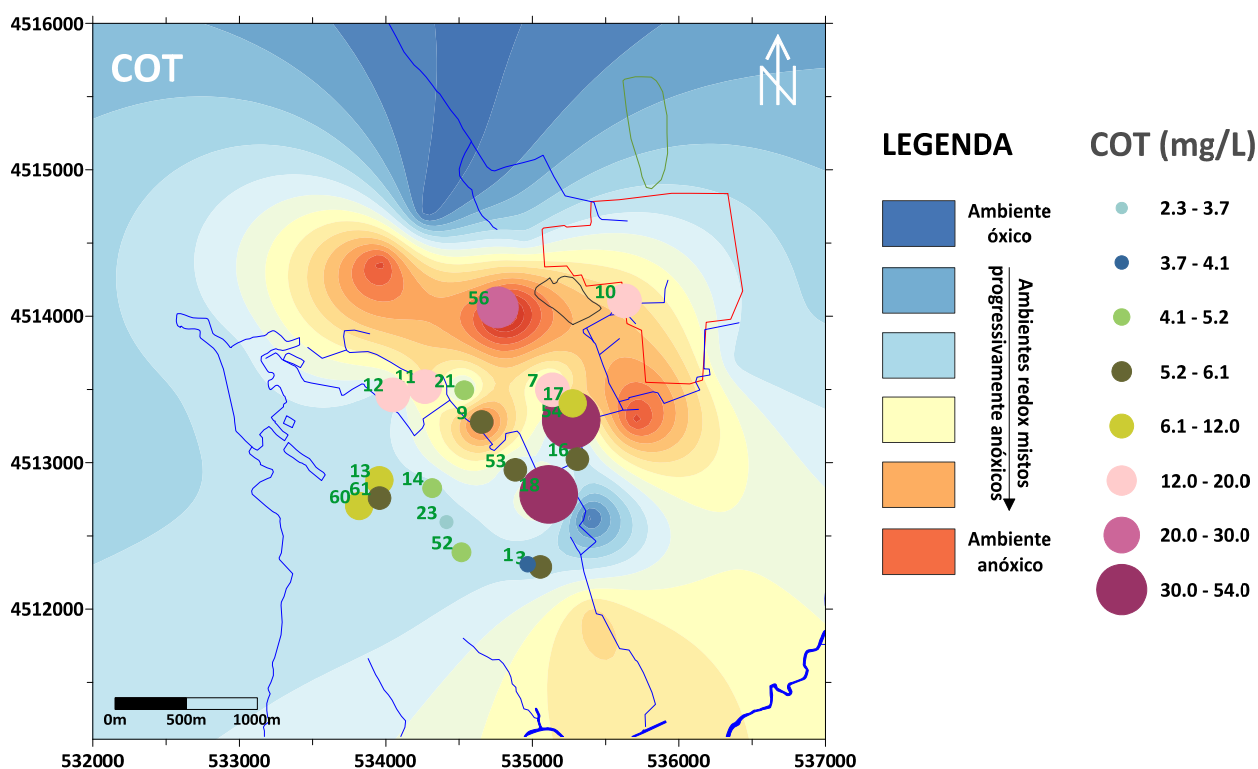


Figura 5.58- Distribuição espacial de COT no aquífero superficial. Observa-se que as maiores concentrações se encontram nas zonas mais redutoras do aquífero, sendo detectadas nos pontos onde se registam concentrações de contaminantes que se destacam, nomeadamente, 18, 56, 10 e 12, entre outros.

⁽⁸⁾ Os limites das classes de concentrações foram alterados de forma a dar destaque quer ao limiar de 20 mg/L, quer ao limiar de 12 mg/L, valor de baseline do COT no sistema aquífero Quaternário de Aveiro.

Tabela 5.12- Parâmetros geoquímicos indicadores dos mecanismos de biodegradação de contaminantes

Parâmetro	Símbolo	Concentrações na zona emissora ou alteração das concentrações naturais	Interpretação
Oxigénio dissolvido	OD	< 0.5 mg/L	Tolerado; suspende a descloração redutiva em concentrações mais elevadas.
		> 5 mg/L	Não tolerado; contudo o CV pode ser oxidado anaerobiamente.
Nitrato	NO ₃ ⁻	< 1 mg/L	Concentrações mais elevadas podem competir com a descloração redutiva.
Manganês	Mn ²⁺	Aumento relativamente às concentrações naturais	Dador de electrões. A descloração redutiva pode não ocorrer em condições mangânese-redutoras.
Ferro ferroso	Fe ²⁺	> 1 mg/L ou aumento relativamente às concentrações naturais	Descloração redutiva possível; CV pode sofrer oxidação em condições ferro-redutoras.
Sulfato	SO ₄ ²⁻	< 20 mg/L ou decréscimo relativamente às concentrações naturais	Descloração redutiva pode ocorrer; concentrações superiores podem competir com a redução do cloro.
Sulfureto	S ²⁻	> 1 mg/L ou aumento relativamente às concentrações naturais	Pode ocorrer descloração redutiva; S ²⁻ pode não ser detectado devido à precipitação de Fe ²⁺ .
Metano	—	< 0.5 mg/L	Oxidação de CV.
		> 0.5 mg/L	Último metabolito da descloração redutiva. Acumulação de CV.
Potencial redox	mV	< 50 mV	Descloração redutiva possível.
		< -100 mV	Descloração redutiva provável.
pH	—	5 < pH < 9	Intervalo óptimo para a redução do cloro.
Carbono orgânico total	COT	> 20 mg/L	Fonte de carbono e energia necessária à descloração redutiva. Pode ser natural ou antropogénico.
Carbono inorgânico total	TIC	Aumento relativamente às concentrações naturais	Mede as espécies de CO ₂ produzidas pelo metabolismo microbológico.
Temperatura	T	> 20°C	Aceleração de processos bioquímicos.
Dioxido de carbono	CO ₂	> 2x às concentrações naturais	Último metabolito da oxidação.
Alcalinidade		> 2x às concentrações naturais	Decorre da interacção do entre o CO ₂ e os minerais aquíferos.
Condutividade eléctrica	CE	Aumento relativamente às concentrações naturais	Parâmetro genérico da qualidade das águas; pode ajudar a determinar se a amostra reporta ao mesmo sistema aquífero.
Cloreto	Cl ⁻	> 2x às concentrações naturais	Metabolito da descloração redutiva.
Hidrogénio	H ₂	> 1Mn	Descloração redutiva possível; CV pode acumular.
		< 1Mn	Oxidação de CV.
Arsénio	As ³⁺	Aumento relativamente às concentrações naturais	Mobilização em condições anaeróbias.
Níquel	Ni	Aumento relativamente às concentrações naturais	Mobilização em condições anaeróbias.

Adaptado de Wiedmeier et al, 1998; Wisconsin Department of Natural Resources, 2003

Na Figura 5.59 encontram-se representadas as cadeias de biodegradação do tetracloroetileno e do tetracloreto de carbono por descloração redutiva, de acordo com *Wisconsin Department of Natural Resources* (2003) e *Wiedmeier et al.* (1998).

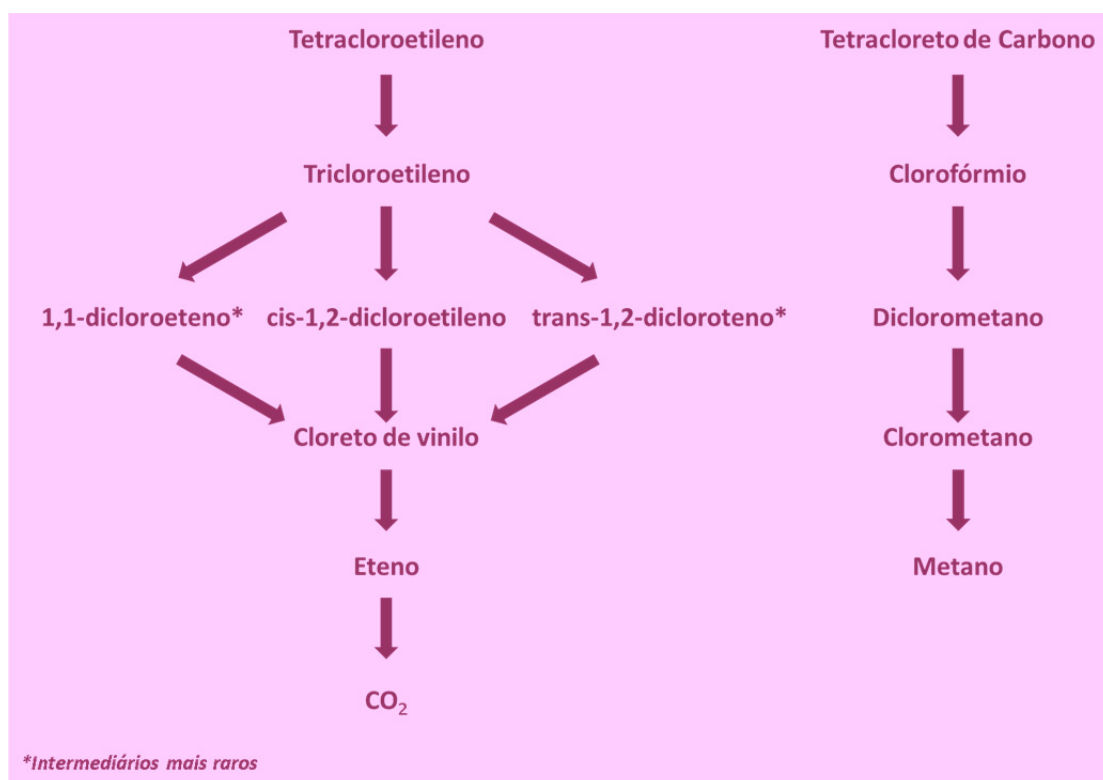
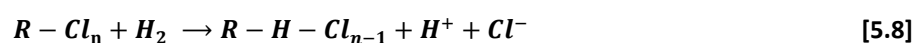


Figura 5.59- Cadeias de degradação do tetracloroetileno e do tetracloreto de carbono pela via da descloração redutiva (*Wisconsin Department of Natural Resources, 2003; Wiedmeier et al, 1998*).

A degradação sequencial destes compostos processa-se de acordo com a equação [5.8]:



À medida que os compostos vão sendo reduzidos, aumenta a acidez do meio, liberta-se Cl e geram-se uma série de metabolitos, entre os quais cloreto de vinilo (por redução do tetracloroetileno) e clorofórmio (por redução do tetracloreto de carbono), ambos detectados nas águas subterrâneas amostradas.

Na Figura 5.60 apresentam-se as distribuições espaciais destes compostos, inseridas no contexto redox do meio aquífero, e na Figura 5.61 apresenta-se a variação das concentrações destes compostos, conjuntamente com a variação de uma série de indicadores geoquímicos, ao longo de uma linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo.

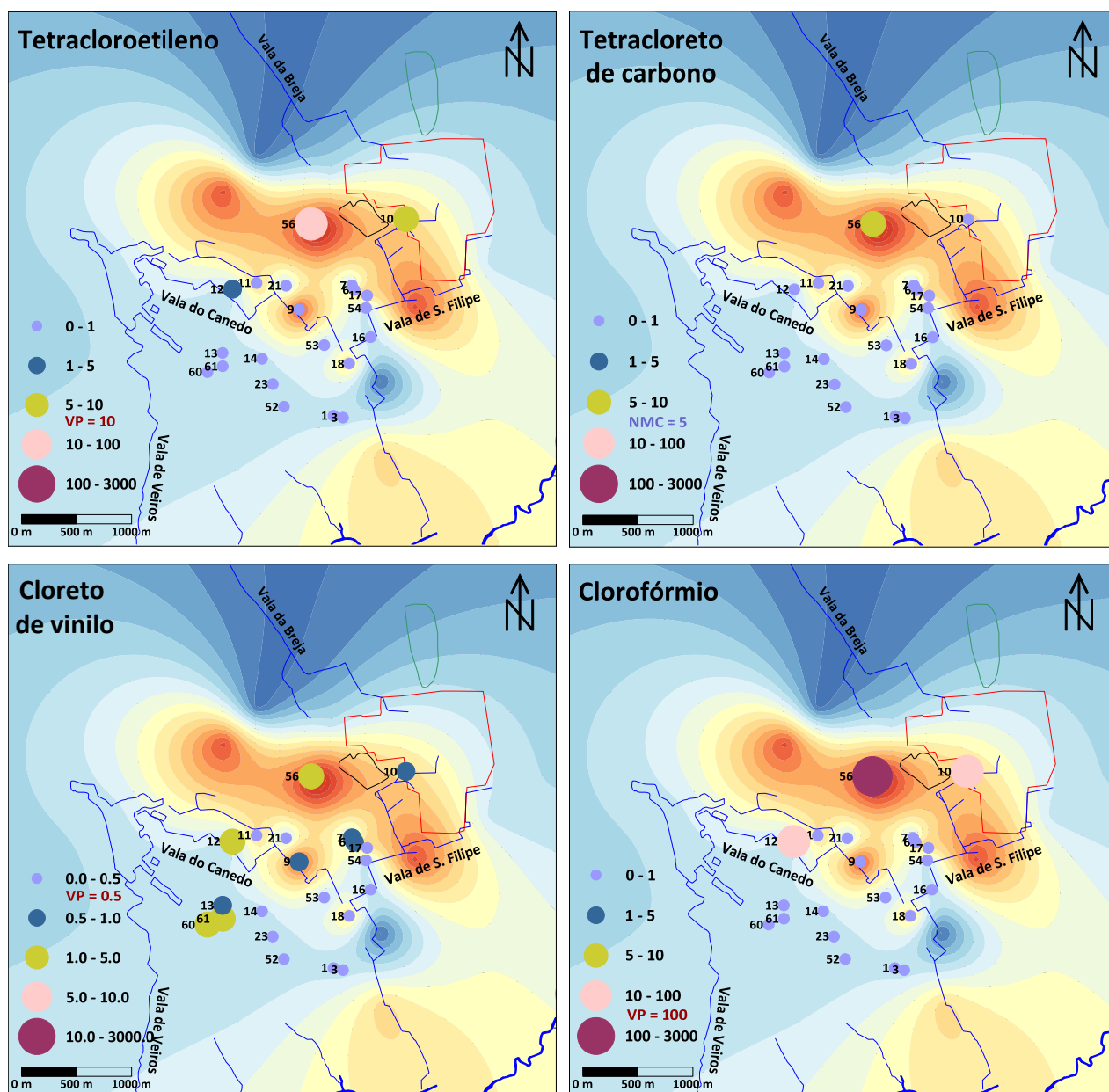


Figura 5.60- Distribuição espacial de concentrações de tetracloroetileno e tetracloreto de carbono, e respectivos produtos de degradação, cloreto de vinilo e clorofórmio. Concentrações expressas em µg/L.

As concentrações de contaminantes detectadas no ponto 10, localizado junto ao CQE e a montante do parque de lamas da CIRES, são inferiores às concentrações detectadas no ponto 56, localizado a jusante, o que se poderá dever à entrada de lixiviados das lamas deste parque para o aquífero.

Observa-se ainda que no ponto 56 existem condições que viabilizam a biodegradação de tetracloroetileno (PCE) e tetracloreto de carbono (TCC) com formação de cloreto de vinilo (CV) e clorofórmio, respectivamente. Contudo, de acordo com a variação observada na Figura 5.61,

este mecanismo parece afectar apenas o tetracloreto de carbono, registando-se uma redução das concentrações deste composto e um aumento nas concentrações de cloreto de vinilo. Já a variação das concentrações de tetracloreto de carbono e de clorofórmio ocorre no mesmo sentido.

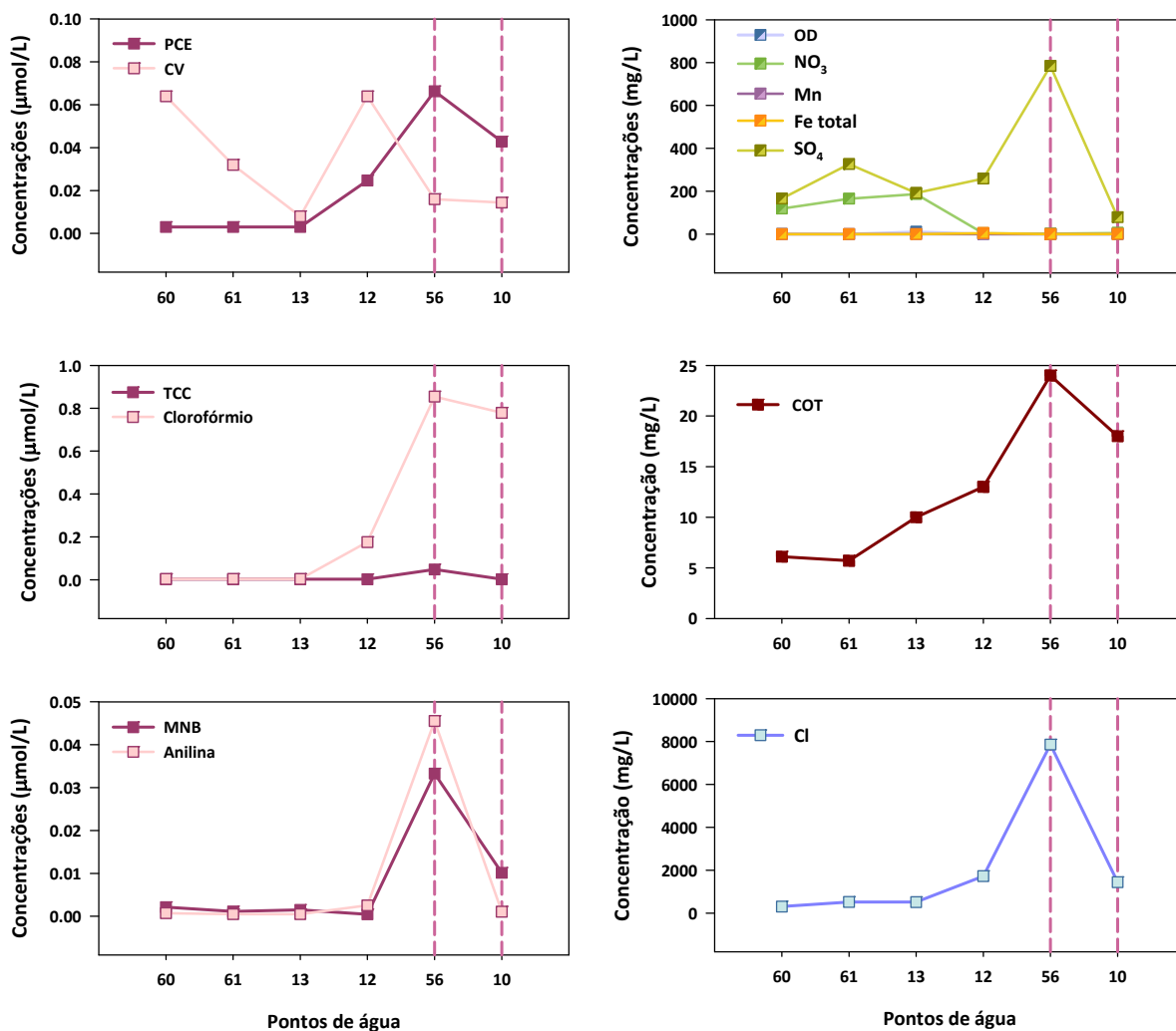


Figura 5.61- Variação das concentrações ($\mu\text{mol/L}$) dos principais compostos orgânicos detectados nas águas subterrâneas e de alguns indicadores geoquímicos dos processos de degradação destes compostos, ao longo da linha de fluxo associada ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo. As linhas a tracejado entre as captações 10 e 56 assinalam a localização do parque de lamas da CIRES.

Porém, as concentrações de clorofórmio observadas no ponto 56 excedem claramente as de tetracloreto de carbono, sendo mais provável que correspondam a concentrações do composto que dão entrada no aquífero e que por processos de diluição e dispersão hidrodinâmica sofrem um decréscimo abrupto para jusante deste ponto.

O tetracloreto de carbono e o clorofórmio podem ainda ser alvo de oxidação abiótica, e o clorofórmio alvo de hidrólise em condições anaeróbias. No entanto, estes mecanismos são normalmente lentos e alguns necessitam de actividade microbiológica para serem estimulados, sendo difícil demonstrar à escala de campo se as alterações detectadas nos compostos, ou nas suas concentrações, decorrem fundamentalmente de processos abióticos. No entanto, os mecanismos abióticos podem desempenhar um papel importante na atenuação natural de contaminantes, dependendo das características do local contaminado (por exemplo, locais com velocidades de transporte de solutos lentas, ou locais distantes dos receptores da contaminação) e da facilidade de biodegradação dos seus metabolitos (Wiedemeier *et al.*, 1998).

A probabilidade de ocorrência dos mecanismos de biodegradação pode ser avaliada, nalgumas situações, por assinaturas geoquímicas de alguns parâmetros inorgânicos, nomeadamente aumento da acidez e das concentrações de CO₂ e Cl, entre outros (Tabela 5.12, Tabela 5.13). Contudo, a contaminação de natureza inorgânica que afecta as águas subterrâneas da zona de estudo pode mascarar em maior ou menor grau a existência destas assinaturas (Figura 5.61).

Desde que se mantenham as condições redox que viabilizam a descloração redutiva, o clorofórmio poderá ser reduzido a diclorometano, e o cloreto de vinilo a eteno. No entanto a redução de cloreto de vinilo por esta via é um processo extremamente lento, o que poderá explicar a sua acumulação nas águas subterrâneas (Wiedemeier *et al.*, 1998).

O cloreto de vinilo pode ainda ser alvo de biodegradação por oxidação aeróbia, processo pelo qual se degrada preferencialmente e que poderá ocorrer no ponto 13 (poço), ou por oxidação anaeróbia em condições nitrato-ferro-redutoras (Tabela 5.11). Estes processos geram CO₂ e poderão ocorrer nos pontos 12, 61 e 60. Na ausência de processos de biodegradação, as concentrações podem decorrer de processos de diluição e dispersão hidrodinâmica, ou corresponderem a concentrações que dão entrada no aquífero, nomeadamente a partir de fugas das condutas.

Tabela 5.13- Indicadores dos padrões de degradação dos contaminantes

Parâmetro	Símbolo	Concentrações na zona emissora ou alteração das concentrações naturais	Interpretação
Ácidos gordos voláteis	—	> 0.1 mg/L	Compostos intermédios da biodegradação de compostos mais complexos; fonte de carbono e energia.
Benzeno, Tolueno, Etileno, Xileno	BTEX	> 0.1 mg/L	Fonte de carbono e energia necessária à descloração redutiva.
Tetracloroetileno	PCE		Composto libertado.
Tricloroetileno	TCE		Composto libertado. Metabolito do PCE.
			Composto libertado. Metabolito do TCE.
Dicloroetileno	DCE		Se cis > 80% do DCE total é provavelmente um metabolito. 1,1-DCE pode ser produto de uma reacção química do TCE
Cloreto de vinilo	CV		Composto libertado. Metabolito do DCE
1,1,1-Tricloroetano	TCA		Composto libertado.
Dicloroetano	DCA		Metabolito do TCA em condições redutoras.
Tetracloro de carbono	TCC		Composto libertado.
Cloroetano	—		Metabolito do DCA ou CV em condições redutoras
Eteno	—	> 0.01 mg/L > 0.1 mg/L	Metabolito do CV
Etano	—	> 0.01 mg/L > 0.1 mg/L	Metabolito do CV ou do eteno
Clorofórmio	TCM		Composto libertado. Metabolito do TCC
Diclorometano	DCM		Composto libertado. Metabolito do clorofórmio

Adaptado de Wiedmeier et al, 1998; Wisconsin Department of Natural Resources, 2003

Os processos de biodegradação da anilina e mononitrobenzeno são bastante complexos. Segundo Nishino *et al.* (2000) e Spain (1995) a biodegradação destes compostos tanto pode ocorrer em ambientes aeróbios como em ambientes anaeróbios sulfato-redutores (Tabela 5.11). Contudo, os processos de biodegradação aeróbios parecem ser dominantes sobre os anaeróbios. Em ambientes aeróbios, e na presença de uma fonte de carbono, o mononitrobenzeno pode sofrer redução parcial do grupo nitro pela enzima *nitrobenzeno nitroreductase*. Contudo, também pode ser alvo de oxidação pela enzima *nitrobenzeno dioxigenase*. Esta enzima é responsável pela desaminação da anilina quando esta é oxidada em ambiente aeróbio, libertando amónia para o meio (Nishino *et al.*, 2000).

Na Figura 5.62 encontra-se representada a distribuição espacial de OD, na Figura 5.63 as distribuições espaciais de mononitrobenzeno e anilina, inseridas no contexto redox do aquífero, e na Figura 5.64 a variação das concentrações destes compostos e de alguns indicadores geoquímicos ao longo da linha de fluxo associada à vala de S. Filipe/conduitas industriais.

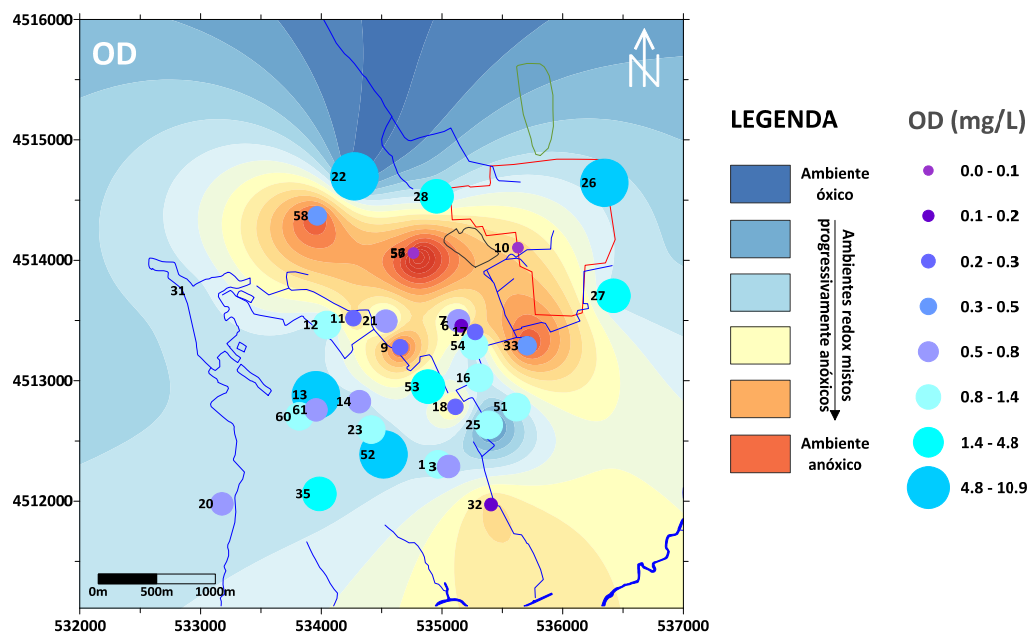


Figura 5.62- Distribuição espacial das concentrações de OD inseridas no contexto redox do aquífero superficial.

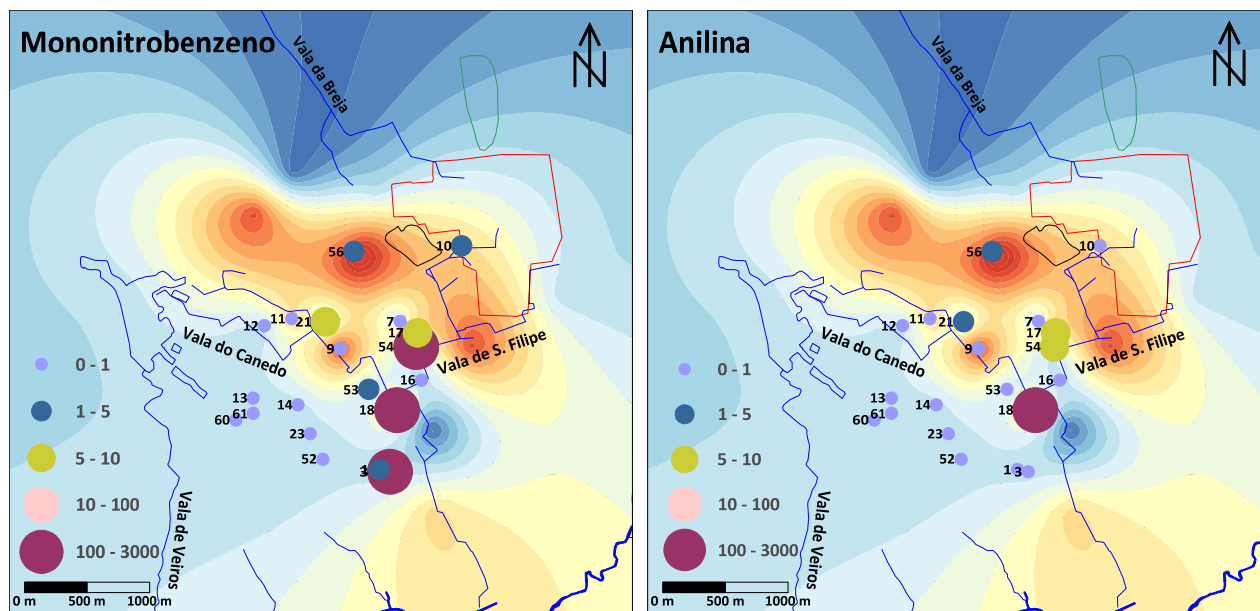


Figura 5.63- Distribuição espacial das concentrações de anilina e mononitrobenzeno (expressas em $\mu\text{g/L}$). As concentrações que se destacam encontram-se em zonas do aquífero com ambientes redox mistos, pobres em OD.

Observa-se que as maiores concentrações destes compostos foram detectadas em pontos onde o aquífero apresenta condições redox mistas tendencialmente anóxicas (Figura 5.63) com baixas concentrações de OD (Figura 5.62). Estas condições não são suficientemente redutoras para favorecerem a redução de mononitrobenzeno ou de anilina. Contudo se as condições do meio forem suficientemente aeróbias, poderá observar-se oxidação de anilina e/ou de mononitrobenzeno e/ou redução parcial de mononitrobenzeno.

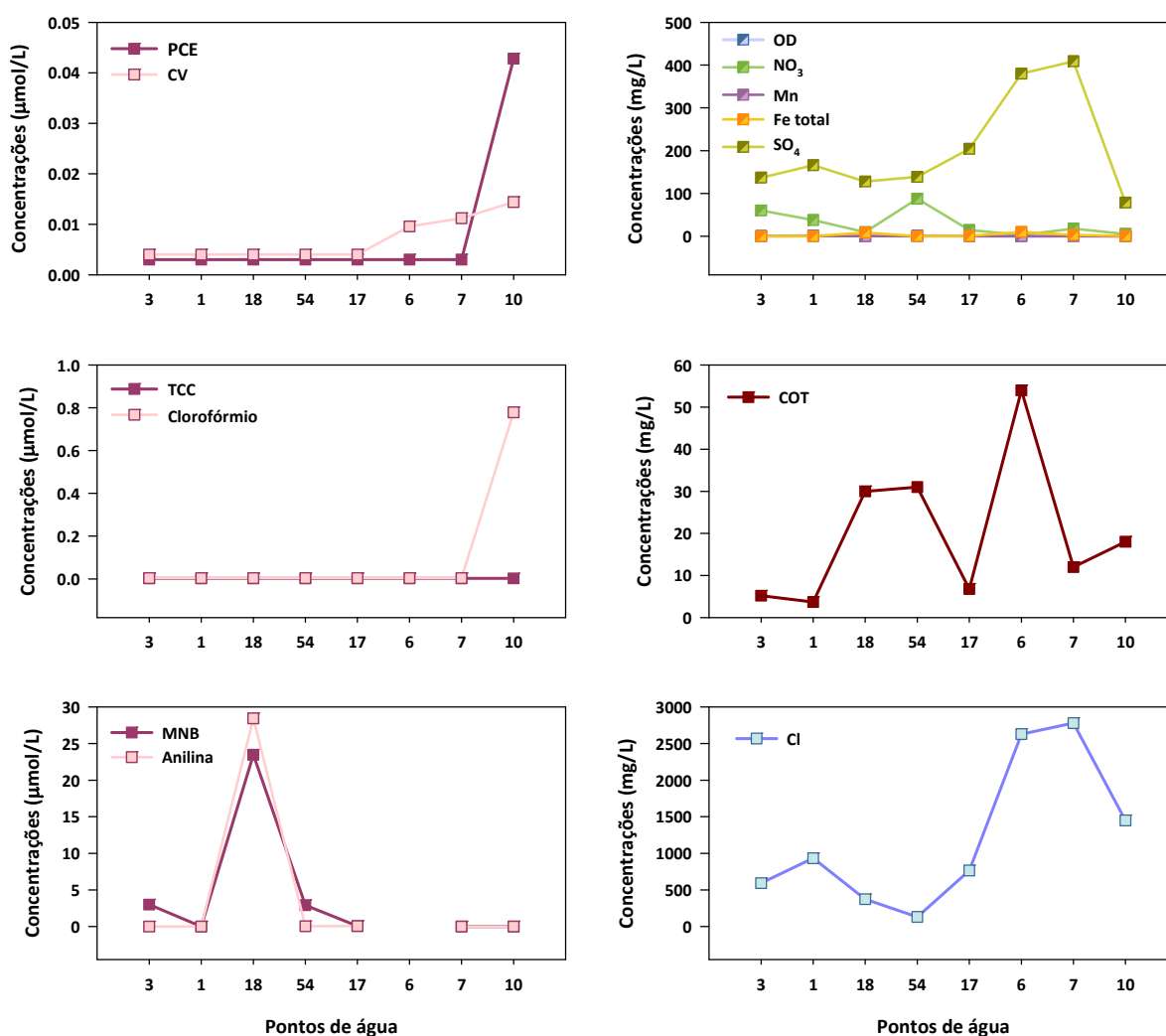


Figura 5.64- Variação das concentrações dos principais compostos orgânicos detectados nas águas subterrâneas e de alguns indicadores geoquímicos dos processos de degradação destes compostos, ao longo da linha de fluxo associada ao CQE e vala de S. Filipe.

A variação das concentrações destes compostos ao longo da linha de fluxo associada à vala de S. Filipe (Figura 5.64), demonstra que os níveis dos dois compostos são semelhantes, registando-se concentrações de anilina ligeiramente superiores às de mononitrobenzeno no ponto 18.

Contudo, esta constatação é manifestamente insuficiente para se concluir que a redução de mononitrobenzeno poderá ser responsável pela formação de anilina. A variação de concentrações observada de montante (ponto 10) para jusante (ponto 3) e o pico observado no ponto 18, constituem um forte indício destas concentrações excessivamente elevadas corresponderem a concentrações que deram entrada no aquífero num local próximo, provavelmente a partir de fugas da conduta de eliminação de efluentes.

5.4.6.2. Análise quantitativa das concentrações detectadas nas águas subterrâneas

Os estudos de contaminação realizados nas águas subterrâneas revelaram que as plumas dissolvidas de anilina e mononitrobenzeno atingem captações de água particulares, algumas utilizadas para rega, e de acordo com as direcções de fluxo subterrâneo determinadas, as plumas podem atingir o esteiro de Estarreja (Figura 5.56).

Normalmente os compostos orgânicos encontram-se classificados como substâncias perigosas, e nalguns casos inclusivamente como substâncias tóxicas, pelo que potencialmente podem ter efeitos adversos na saúde humana. Neste sentido, as normas de qualidade da água destinada ao consumo humano limitam por lei as concentrações desses compostos nas águas, constituindo simultaneamente uma referência qualitativa das águas relativamente aos compostos em questão. Contudo, a maior parte dos compostos orgânicos não apresenta, a nível mundial, normas de qualidade fixadas por lei para as águas subterrâneas, qualquer que seja o seu uso.

Da selecção de compostos orgânicos analisados nas águas subterrâneas na zona industrial de Estarreja, o Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto (que prevê a qualidade da água para consumo humano), apenas estabelece normas de qualidade (VP) para benzeno, 1,2-dicloroetano, cloreto de vinilo, tetracloroetileno + tricloroetileno e total de trihalometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio). Os restantes compostos detectados não apresentam qualquer norma de qualidade ou valor de referência para as águas subterrâneas.

Perante a potencial ameaça que estes compostos constituem para a saúde das populações, nos casos onde a legislação nacional é omissa, optou-se por comparar as concentrações detectadas

com as normas de qualidade estabelecidas por lei para águas destinadas ao consumo humano dos EUA, país com estudos avançados neste domínio. A legislação norte americana apresenta normas de qualidade em águas para consumo humano (*NMC – níveis máximos de contaminantes*) para 1,1 - dicloroetileno, 1,2 – *cis* - dicloroetileno, 1,2 – *trans* – dicloroetileno, clorobenzeno e tetracloreto de carbono, mas é omissa relativamente a compostos como a anilina e o mononitrobenzeno.

Nestes casos, o Programa Nacional de Avaliação da Qualidade da Água nos EUA, a cargo do USGS (*United States Geological Survey*), estabelece sempre que possível comparações entre as concentrações detectadas e valores de referência para a saúde humana (VRSH). Estes valores representam estimativas das concentrações de referência dos contaminantes nas águas que potencialmente podem constituir uma preocupação para a saúde humana, e cuja determinação é compatível com as metodologias utilizadas pela *US-EPA Office of Water* para definir valores orientadores em águas para consumo humano, os quais não têm qualquer obrigatoriedade em termos de cumprimento legal.

Os valores de referência para a saúde humana calculados podem então ser usados enquanto limiares, contra os quais as concentrações de contaminantes detectadas nas águas podem ser comparadas para avaliar a qualidade da água num contexto de saúde humana. Além disso, estes valores podem ainda ser usados enquanto instrumentos de planeamento, uma vez que podem ajudar a identificar os contaminantes prioritários que possam necessitar de estudos ou monitorização adicionais, podendo ainda fornecer indicações prévias de concentrações de contaminantes potencialmente preocupantes para a saúde humana nos recursos hídricos (Toccalino *et al.*, 2005).

No diagrama da Figura 5.65 apresenta-se uma síntese do número de compostos em investigação que apresentam valores de referência fixados pela legislação nacional e pela legislação norte americana para águas destinadas ao consumo humano, e ainda o número de compostos sem qualquer valor de referência para a saúde humana, fixado ou não por lei.

Anilina, mononitrobenzeno e tributil fosfato encontram-se entre os compostos que não apresentam qualquer valor de referência para a saúde humana, pelo que se optou por adoptar a metodologia aplicada pelo USGS no Programa Nacional de Avaliação da Qualidade da Água, e

calcular valores de referência para a saúde humana para a anilina e para o mononitrobenzeno. O tributilfosfato não apresenta dados que permitam aplicar esta metodologia.

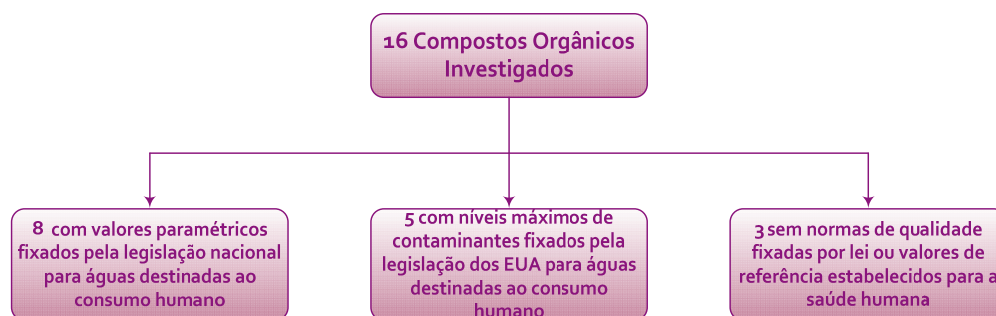


Figura 5.65- Número de compostos em investigação com valores de referência, fixados pela legislação nacional e pela legislação norte americana, para águas destinadas ao consumo humano, e número de compostos sem valores de referência fixados por lei, ou sem valores de referência para a saúde humana.

5.4.6.2.1. Cálculo de valores de referência para a saúde humana nas águas subterrâneas para a anilina e mononitrobenzeno

A metodologia adoptada para o cálculo dos valores de referência para a saúde humana de contaminantes nas águas subterrâneas encontra-se descrita em Toccalino *et al* (2003). De acordo com esta metodologia, os níveis de referência para a saúde humana são definidos em função das substâncias contaminantes se encontrarem ou não classificadas pela US-EPA como carcinogénicas.

De acordo com esta classificação, o mononitrobenzeno é uma substância não carcinogénica (categoria D), enquanto a anilina é uma substância potencialmente carcinogénica (categoria B2). Assim, a designação e os parâmetros utilizados para definir os valores de referência para a saúde humana de cada um destes compostos são distintos.

▪ Valores de referência para a saúde humana em compostos não carcinogénicos

O valor de referência para a saúde humana no caso de compostos não carcinogénicos, como é o caso do mononitrobenzeno, é designado por *lifetime health advisory (Lifetime HA)*, e corresponde a uma concentração nas águas para consumo humano que não deverá causar qualquer efeito adverso não carcinogénico ao longo de uma vida de exposição (em média, 70 anos).

O valor de referência calculado baseia-se numa exposição ao químico por um adulto com 70 kg, com um consumo diário de 2L de água, assumindo que apenas 20% da exposição total ao contaminante decorre da ingestão de água.

O cálculo do valor de referência efectua-se de acordo com a equação [5.9]:

$$Lifetime\ HA\ (\mu g/L) = DWEL \times RSC \quad [5.9]$$

sendo:

- DWEL (*drinking water equivalente level*), o nível equivalente de água potável;
- RSC (*relative source contribution*), o factor relativo de contribuição da fonte, que se assume ser, em média, de 20%.

O factor DWEL é calculado de acordo com a equação [5.10]:

$$DWEL\ (\mu g/L) = \frac{(RfD[mg/kg/dia]) \times (70\ kg) \times (1000\mu g/mg)}{2L\ água\ consumida/dia} \quad [5.10]$$

sendo:

- RfD (*reference dose*), a dose de referência, isto é, uma estimativa (com um grau de incerteza associado de sensivelmente uma ordem de grandeza) da exposição diária, provavelmente sem risco apreciável de efeitos prejudiciais à saúde humana (incluindo subgrupos sensíveis) ao longo da vida de um indivíduo.

De acordo com as recomendações constantes em Toccalino *et al.* (2003), o valor de referência para a saúde humana só deve ser calculado se o valor RfD oral for aceitável. A base de dados toxicológicos da US-EPA, IRIS (*Integrated Risk Information System*), dispõe de um valor RfD oral calculado em 2×10^{-3} mg/kg/dia, que apresenta um nível de confiança médio. Para este valor de RfD, o mononitrobenzeno apresenta um nível de referência para a saúde humana nas águas subterrâneas de 14 µg/L.

Considerando este valor de referência para a saúde humana, identificam-se na rede de amostragem de orgânicos três pontos (3, 18 e 54) onde este valor é largamente excedido

(Figura 5.66). Estes pontos registam concentrações de MNB de 370, 3890 e 360 µg/L, respectivamente

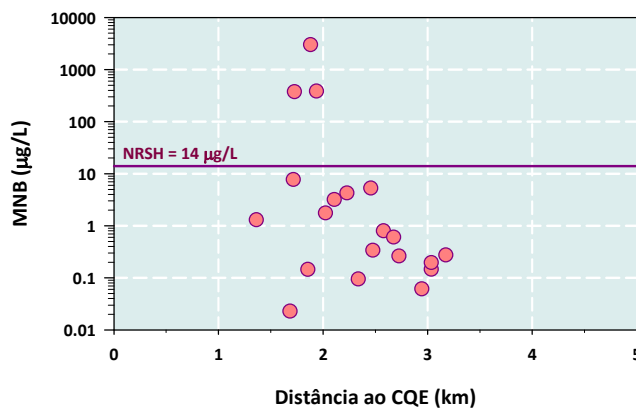


Figura 5.66- Concentração de mononitrobenzeno nas águas subterrâneas e respectivo nível de referência calculado para a saúde humana (14 µg/L). Os pontos foram representados em função da distância ao CQE.

▪ Valores de referência para a saúde humana em compostos potencialmente carcinogénicos:

O valor de referência para a saúde humana no caso de compostos carcinogénicos (Grupo A) ou potencialmente carcinogénicos (Grupo B), como é o caso da anilina, é designado por **risk specific dose (RSD)** e corresponde a uma concentração nas águas para consumo humano associada a um determinado nível de risco de contrair cancro (normalmente 1 em 10 000, 1 em 100 000 e 1 em 1000 000), sob condições específicas de exposição: consumo diário de 2L de água por um indivíduo com 70 kg de peso, ao longo de 70 anos.

Este valor de referência para a saúde humana calcula-se de acordo com a equação [5.11]:

$$RSD (\mu g/L) = \frac{(70 \text{ kg}) \times RL}{2L \text{ água consumida/dia} \times SF(mg/kg/dia) \times (mg/1000\mu g)} \quad [5.11]$$

sendo:

- RL (*risk level*), o nível de risco, considerando-se normalmente níveis de 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} ;
- SF (*slope factor*), uma estimativa do potencial carcinogénico do composto recorrendo a modelos matemáticos adequados para o efeito.

A base de dados IRIS dispõe de um valor SF oral calculado em $5,73 \times 10^{-3}$ mg/kg/dia, embora sem qualquer referência quanto ao nível de confiança. Para este valor de SF, e para os diferentes níveis de risco considerados, a anilina apresenta valores de referência para a saúde humana de 6 µg/L (nível de risco = 10^{-6}), 60 µg/L (nível de risco = 10^{-5}), e 600 µg/L (nível de risco = 10^{-4}).

Sendo a anilina um composto potencialmente carcinogénico, parecem ser pouco consistentes os valores de referência para a saúde humana superiores ao do mononitrobenzeno, que como já foi referido, se encontra classificado como substância não carcinogénica. Assim, para efeitos de valor de referência da anilina nas águas subterrâneas, considerar-se-á apenas o valor de 6 µg/L.

Este valor de referência é excedido apenas num ponto da rede de amostragem para orgânicos (ponto 18), onde a concentração de anilina nas águas atinge 2650 µg/L (Figura 5.67).

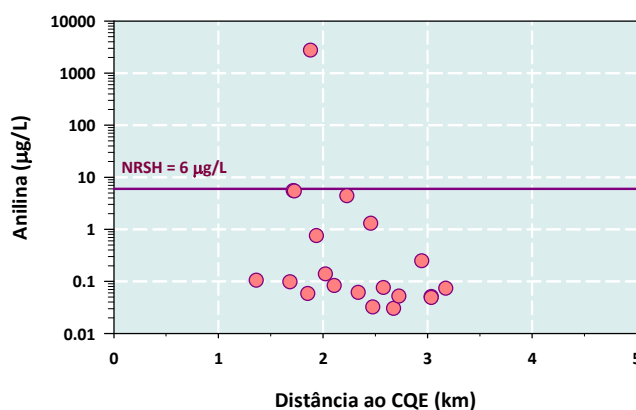


Figura 5.67- Concentração de anilina nas águas subterrâneas e respectivo nível de referência para a saúde humana calculado (6 µg/L). Os pontos foram representados em função da distância ao CQE.

Os pontos que registam concentrações elevadas de anilina e mononitrobenzeno encontram-se localizados próximo da vala de S. Filipe, conforme se pode observar no mapa da Figura 5.47.

5.4.6.2.2. Compostos orgânicos e concentrações potencialmente preocupantes

O Programa Nacional de Avaliação das Águas Subterrâneas dos EUA, além de recorrer aos valores de referência, fixados ou não pela legislação, recorre ainda aos chamados **quocientes de referência**, enquanto parâmetros adicionais na avaliação dos dados de qualidade das águas num contexto de saúde humana. Os quocientes de referência correspondem aos quocientes

obtidos entre as concentrações detectadas para cada composto analisado, e os correspondentes valores de referência, independentemente de estarem ou não fixados por lei.

Assim, além das normas de qualidade das águas subterrâneas destinadas ao consumo humano, fixadas quer pela legislação nacional, quer pela legislação norte americana, e dos valores de referência para a saúde humana calculados na secção anterior para a anilina e mononitrobenzeno, foram ainda calculados os quocientes de referência para cada concentração detectada nas águas subterrâneas. A maior concentração detectada em cada composto foi usada para calcular o **quociente de referência máximo**. Este parâmetro, por sua vez, foi utilizado para:

- identificar as concentrações potencialmente preocupantes em termos de saúde humana sempre que os valores obtidos são iguais ou superiores a 1,0;
- identificar compostos que poderão ser incluídos em programas de monitorização de tendências das baixas concentrações sempre que os valores obtidos são maiores ou iguais a 0,1. Também os compostos com frequências de detecção iguais ou superiores a 10% podem justificar a sua inclusão nestes programas de monitorização.

Segundo Zogorski *et al.* (2006), desconhecem-se as consequências da exposição às baixas concentrações de COVs nas águas de consumo humano (ou seja, concentrações inferiores às normas de qualidade), configurando-se por isso a relevância do desenvolvimento deste tipo de programas de monitorização, com a vantagem de poderem fornecer indícios prévios dos níveis de contaminação que se aproximam dos valores de referência para a saúde humana e, consequentemente, das concentrações potencialmente preocupantes.

Na Tabela 5.14 apresenta-se um resumo dos parâmetros de referência definidos para cada composto seleccionado para esta investigação, e ainda para os 4 compostos adicionais detectados nas águas subterrâneas.

Refira-se antes de mais que os compostos orgânicos semi-voláteis foram analisados em 20 dos 21 pontos seleccionados porque a garrafa da amostra 6 se partiu em laboratório.

Tabela 5.14- Frequências de detecção, concentrações mínimas e máximas, e quocientes de referência máximos dos compostos orgânicos detectados em 21 (COVs)/20 (COSVs) pontos de água amostrados na zona industrial de Estarreja.

Compostos	Número CAS	# amostras	# detecções	Frequência de detecção (%)	Concentração mínima detectada (µg/L)	Concentração máxima detectada (µg/L)	NR ⁽¹⁾	Níveis de Referência Nacionais/EUA/Saúde Humana (µg/L)	Quociente máximo de referência
Compostos orgânicos voláteis									
Tetracloroetileno	127-18-4	21	3	14.3	4.1	11	S	10 ⁽²⁾	1.1
Tricloroetileno	79-01-6	21	0	0.0	—	—	S	10 ⁽²⁾	—
1.1-Dicloroetileno	75-35-4	21	0	0.0	—	—	N	7	—
1.2- <i>cis</i> -Dicloroetileno	156-59-2	21	0	0.0	—	—	N	70	—
1.2- <i>trans</i> -Dicloroetileno	156-60-5	21	0	0.0	—	—	N	100	—
Cloreto de vinilo	70-01-4	21	9	42.9	0.5	4	S	0.5	8
Clorofórmio	67-66-3	21	3	14.3	21	102	S	100 ⁽³⁾	1.02
1.2-Dicloroetano	107-06-2	21	0	0.0	—	—	S	3	—
Clorobenzeno	108-90-7	21	5	23.8	4.8	9.5	N	100	0.10
Benzeno	71-43-2	21	2	9.5	1.9	226	S	1	226
Bromodichlorometano	75-27-4	21	1	4.8	1.7	1.7	S	100 ⁽³⁾	0.02
Dibromoclorometano	124-48-1	21	3	14.3	2.8	5.2	S	100 ⁽³⁾	0.05
Tetracloro de carbono	56-23-5	21	1	4.8	7.5	7.5	N	5	1.5
Compostos orgânicos semi-voláteis									
Anilina	62-53-3	20	20	100	0.029	2650	N	6	441.7
Nitrobenzeno	98-95-3	20	20	100	0.022	2890	N	14	206.4
Tributilfosfato	126-73-8	20	20	100	0.068	0.373	N	—	—

(1) Níveis de referência definidos para águas subterrâneas na legislação nacional (S) sim, (N) não

(2) Soma das concentrações de tetracloroetileno e tricloroetileno

(3) Soma das concentrações de clorofórmio, bromofórmio, dibromoclorometano e bromodichlorometano

Analisando os parâmetros da Tabela 5.14, verifica-se que os COSVs foram detectados em todos os pontos de água analisados, enquanto os COVs apresentam percentagens de detecção mais baixas, observadas entre 0% e 43%.

Dentro dos COVs, o cloreto de vinilo é o composto que regista maior frequência de detecção (43%). Este composto foi analisado pelo laboratório CESAB, com um limite de quantificação de 0,5 µg/L, inferior aos limites de quantificação aplicados pelo LRA-APA na análise dos COVs, que consoante os compostos é 1 µg/L ou 5 µg/L.

Isto levanta uma questão muito importante relativamente à comparação de resultados analíticos entre diferentes compostos orgânicos, mas também relativamente aos objectivos das amostragens de compostos orgânicos, uma vez que os compostos que são analisados com níveis de quantificação mais baixos podem ser detectados mais frequentemente que outros analisados com limites de quantificação mais elevados, não significando por isso que os últimos não se encontrem presentes nas águas subterrâneas, ou em menor quantidade/concentração.

A este propósito, é de referir que em 2006 compostos como o tetracloroetileno, tricloroetileno, clorofórmio, clorobenzeno, benzeno e tetracloreto de carbono foram analisados a partir de um limite de quantificação de 0,5 µg/L, e 1,2-dicloroetano com um limite de quantificação de 1 µg/L, enquanto em 2010 os limites de quantificação aplicados foram de 5 µg/L para tricloroetileno e 1,2-dicloroetano, e 1 µg/L para os restantes compostos mencionados. A análise às duas series de dados permitiu constatar que:

- a frequência de detecção dos compostos é apreciavelmente superior em 2006;
- se em 2006 os compostos tivessem sido analisados com os limites de quantificação utilizados em 2010, tetracloroetileno, tricloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno e tetracloreto de carbono teriam frequências de detecção semelhantes às observadas em 2010. Semelhante conclusão se retira das análises ao cloreto de vinilo, onde o mesmo limite de quantificação foi aplicado nos dois anos de amostragem, e registam frequências de detecção deste composto nas águas muito semelhantes.

As comparações são mais consistentes quando se comparam compostos analisados com o mesmo nível de quantificação. Porém neste trabalho as comparações com vista à

caracterização geral das detecções, semelhanças e diferenças dos compostos nas águas, serão feitas entre estes independentemente dos limites de quantificação aplicados pelos laboratórios analíticos.

Clorobenzeno apresenta uma percentagem de detecção de 24%, e concentrações que oscilam entre 4,8 µg/L e 9,5 µg/L, enquanto o benzeno com uma frequência de detecção de 9,5% regista concentrações que oscilam entre 1,9 µg/L e 226 µg/L. Não obstante tetracloroetileno, clorofórmio e dibromoclorometano apresentarem a mesma percentagem de detecção (14,3%), o clorofórmio regista maior amplitude de concentrações comparativamente aos outros dois compostos. Bromodiclorometano e tetracloreto de carbono foram detectados apenas num ponto de água, e tricloroetileno, 1,1 - dicloroetileno, 1,2 – *cis* - dicloroetileno, 1,2 – *trans* – dicloroetileno e 1,2 - dicloroetano não foram detectados nas águas subterrâneas.

Dos 11 compostos orgânicos detectados nas águas subterrâneas apenas o tributilfosfato não dispõe de valor de referência por falta de informação toxicológica relativa à saúde humana. Assim, não foi possível definir os quocientes de referência para este composto (Tabela 5.14 e Figura 5.68).

Relativamente aos restantes compostos detectados nas águas subterrâneas, bromodiclorometano e dibromoclorometano apresentam quocientes de referência inferiores a 0,1, clorobenzeno regista um quociente de referência igual a 0,1, e os demais compostos apresentam quocientes de referência superiores a 1,0 (Tabela 5.14), destacando-se os valores particularmente elevados do benzeno e anilina numa amostra, e do mononitrobenzeno em duas amostras (Figura 5.68).

Os gráficos da Figura 5.68 realçam ainda os valores dos quocientes de referência do cloreto de vinilo, que embora não sejam da mesma magnitude dos anteriormente referidos, não deixam de ser expressivos e igualmente preocupantes.

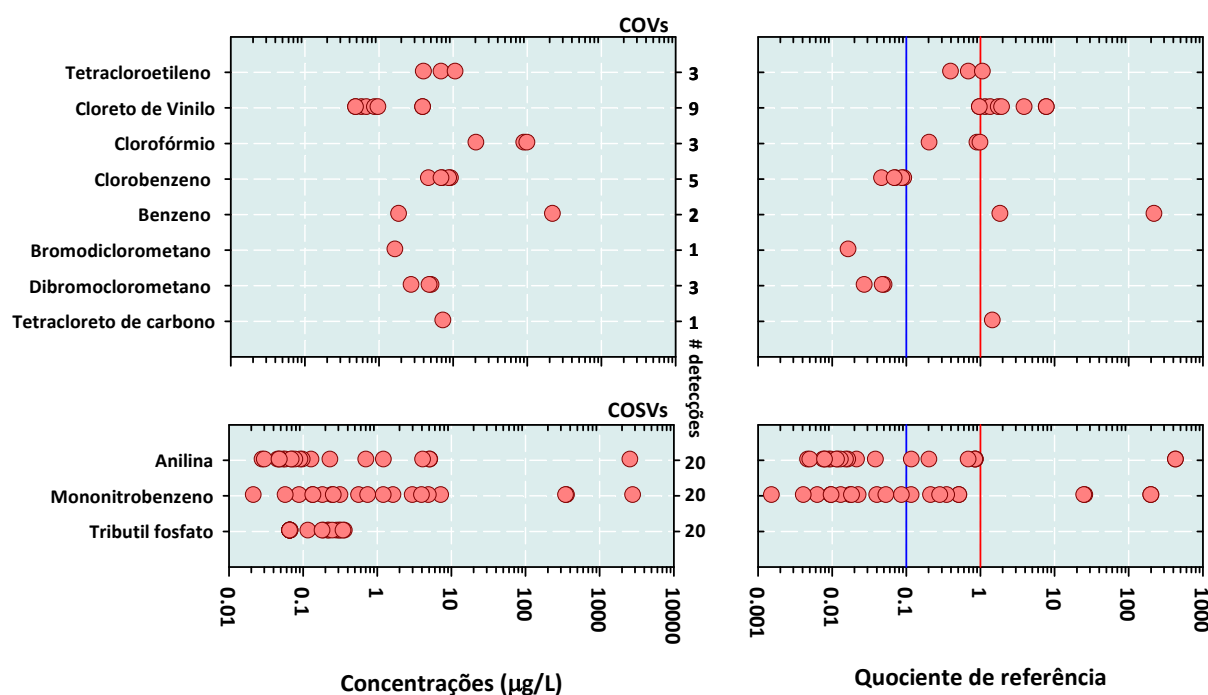


Figura 5.68- Concentrações, número de detecções, e quocientes de referência dos COVs e COSV detectados em respectivamente 21 e 20 pontos de águas subterrâneas amostrados na zona industrial de Estarreja.

Perante o conhecimento limitado que se detém actualmente sobre os compostos orgânicos nas águas subterrâneas, e as suas implicações na saúde das populações em particular, e no meio ambiente em geral, é recomendável que em trabalhos futuros se acorde com o laboratório analítico o limite de quantificação das análises aos compostos. Este passo poderá ser crucial para seleccionar os compostos a integrar um eventual programa de monitorização de tendências dos compostos com concentrações baixas, e mesmo para identificar os compostos com concentrações preocupantes para a saúde humana, que poderão ser considerados prioritários.

Com os dados obtidos, tetracloroetileno, cloreto de vinilo, clorofórmio, benzeno, tetracloroeto de carbono, anilina e mononitrobenzeno registam concentrações preocupantes para a saúde humana nalguns pontos amostrados, devendo ser considerados prioritários na zona de estudo. É recomendável que o clorobenzeno integre um plano de monitorização de tendências das baixas concentrações, uma vez que apresenta um quociente máximo de referência igual a 0,1 e uma frequência de detecção igual a 24%.

5.5. Qualidade das águas amostradas

A qualidade da água é definida consoante o fim a que se destina, ou seja, é definida não só pela sua composição química mas também pelos impactos que cada um dos seus constituintes, ou o conjunto de todos eles, pode causar nos receptores do seu principal uso. Alguns dos constituintes das águas têm impactos na salubridade das mesmas enquanto outros podem conferir às águas características estéticas (cor e sabor). Estes impactos vão estabelecer as possibilidades da utilização da água para uma série de finalidades específicas (consumo humano, indústria, irrigação, etc.) de acordo com limites estudados (normas de qualidade), fixados pela legislação actualmente em vigor.

Apesar dos sérios problemas de contaminação que afectam as águas subterrâneas da zona industrial de Estarreja, e da população local ter noção que a água subterrânea é imprópria para consumo humano, e até mesmo para os animais, continua a usá-la para irrigação das suas explorações agrícolas.

Optou-se então por comparar os resultados analíticos obtidos com as normas de qualidade estabelecidas para avaliar a qualidade das águas para rega, ao abrigo do Capítulo V do Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. Estas normas de qualidade são definidas em termos de valores máximos recomendados (VMR)⁽⁹⁾ e valores máximos admissíveis (VMA)⁽¹⁰⁾.

Os resultados analíticos das águas subterrâneas amostradas foram ainda comparados com as normas de qualidade estabelecidas para avaliar a qualidade das águas destinadas ao consumo humano, ao abrigo do Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto. Estas normas de qualidade são definidas em termos valores paramétricos, cujo significado foi apresentado na secção 5.3.2.

Refira-se que a avaliação da qualidade das águas tanto para rega como para consumo humano envolve normalmente análises bacteriológicas e a outros parâmetros químicos que não foram determinados no âmbito desta investigação.

⁽⁹⁾ Valor máximo recomendado (VMR) corresponde ao valor da norma de qualidade que, de preferência, deve ser respeitado ou não excedido.

⁽¹⁰⁾ Valor máximo admissível (VMA) corresponde ao valor da norma de qualidade que não deverá ser ultrapassado.

Nas representações gráficas dos parâmetros analisados, a comparação dos níveis com as respectivas normas de qualidade fixadas por lei foi realizada em função da distância dos pontos de água amostrados ao CQE, o que permite acompanhar a evolução dos níveis detectados.

Para cada parâmetro químico analisado representou-se ainda o valor da mediana das distribuições dos respectivos níveis, excepto para os compostos orgânicos. Na maior parte dos pontos amostrados as concentrações destes compostos encontram-se abaixo do limite de quantificação (LQ), pelo que nestes casos, e para efeitos de mera representação gráfica, as concentrações foram inseridas como metade desse valor, assinalando-se o respectivo LQ.

5.5.1.1. Qualidade das águas subterrâneas amostradas para rega

Os resultados analíticos obtidos nas amostras de água subterrânea e os respectivos valores das normas de qualidade para água de rega, encontram-se representados nos gráficos da Figura 5.69 à Figura 5.71, com os pontos de água destinados à irrigação representados a verde.

Analizando as representações gráficas, observa-se que alguns parâmetros não cumprem as normas de qualidade estabelecidas para água de rega numa série de pontos de água subterrânea amostrados. Parâmetros como o pH, Cl, TSD, índice SAR⁽¹¹⁾ e NO₃ excedem os VMR em 97%, 65%, 50%, 41%, e 26% dos pontos amostrados, respectivamente (Figura 5.69). Em termos de elementos menores e vestigiários analisados, são Mn, As, Fe, Zn e Cd que excedem os VMR em 56%, 18%, 12%, 12% e 6% dos pontos amostrados, respectivamente (Figura 5.70 e Figura 5.71). Relativamente aos restantes elementos (Al, B, Ba, Be, Li, Pb, Se, Sn e V), as concentrações determinadas cumprem com as normas de qualidade para as águas de rega em todos os pontos amostrados (Figura 5.69, Figura 5.70, Figura 5.71), e os VMR definidos para SO₄, Co, Cu e Ni são excedidos apenas num ponto de água subterrânea dos 34 amostrados (Figura 5.69, a Figura 5.71). SO₄ e Cu excedem os VMR no ponto 56, Ni no ponto 10 e Co no ponto 20.

Numa análise geral, a acidez, o TSD e os níveis de Cl e Mn constituem as principais limitações à utilização das águas subterrâneas na irrigação agrícola, afectando um número significativo de

⁽¹¹⁾ Índice SAR é um índice de adsorção de sódio (do inglês, *Sodium Adsorption Ratio*). É definido pela razão equivalente $SAR = Na / [(Ca + Mg) / 2]^{1/2}$.

pontos a esse fim destinados. Observa-se que a mediana dos valores de pH é inferior ao limite inferior do intervalo que define os VMR para este parâmetro, e que as medianas dos valores de TSD e Cl superam os respectivos VMR definidos para estes dois parâmetros, enquanto a mediana das concentrações de Mn excede ligeiramente o correspondente VMR. O incumprimento das normas de qualidade pode ter impactos na produção e qualidade dos cultivos, particularmente os metais, que podem ser tóxicos.

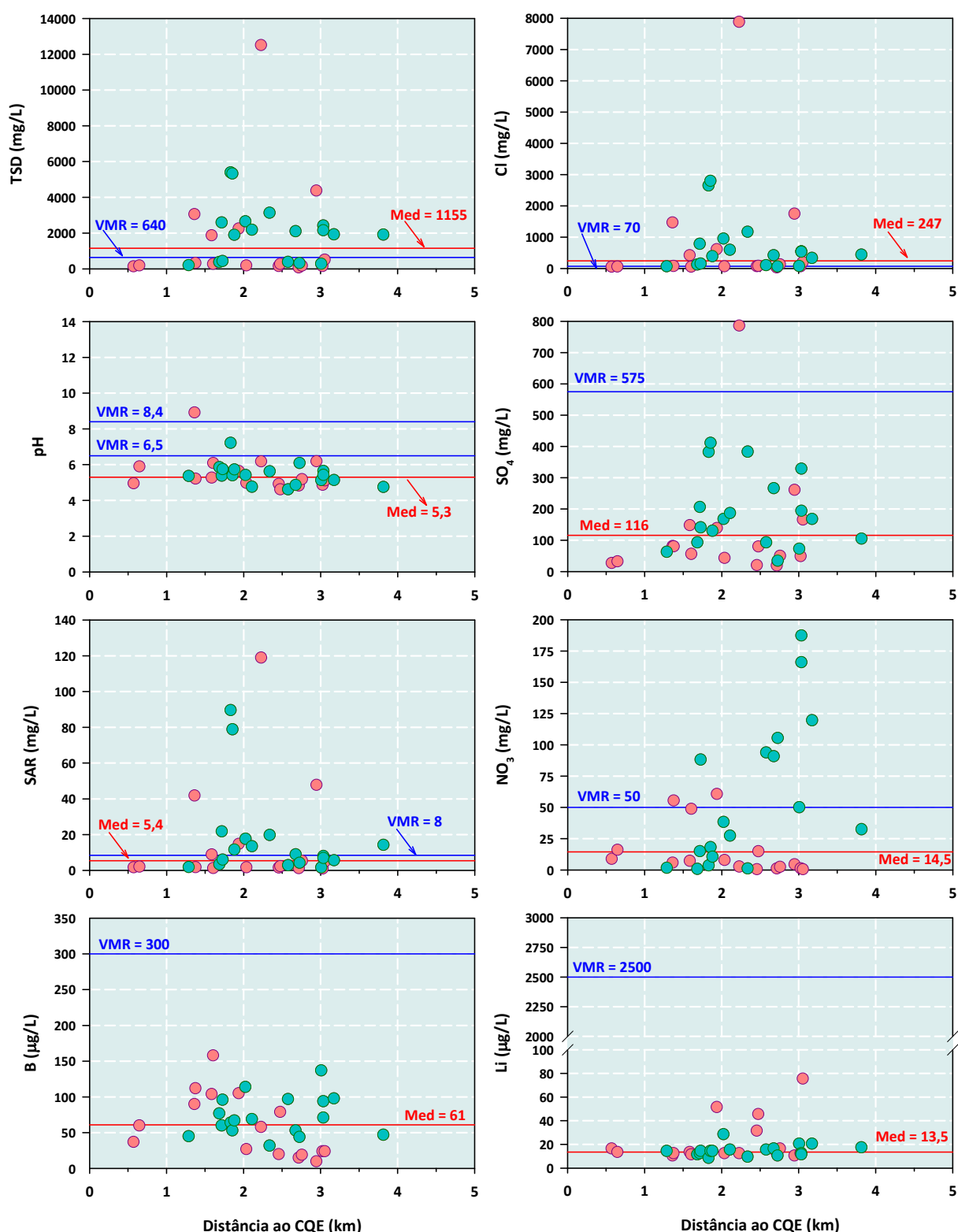


Figura 5.69- TSD, pH, índice SAR e concentrações de Cl, SO₄, NO₃, B e Li nas águas subterrâneas e respectivos VMR em águas de rega (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise. Os pontos de água destinados à irrigação encontram-se representados a verde.

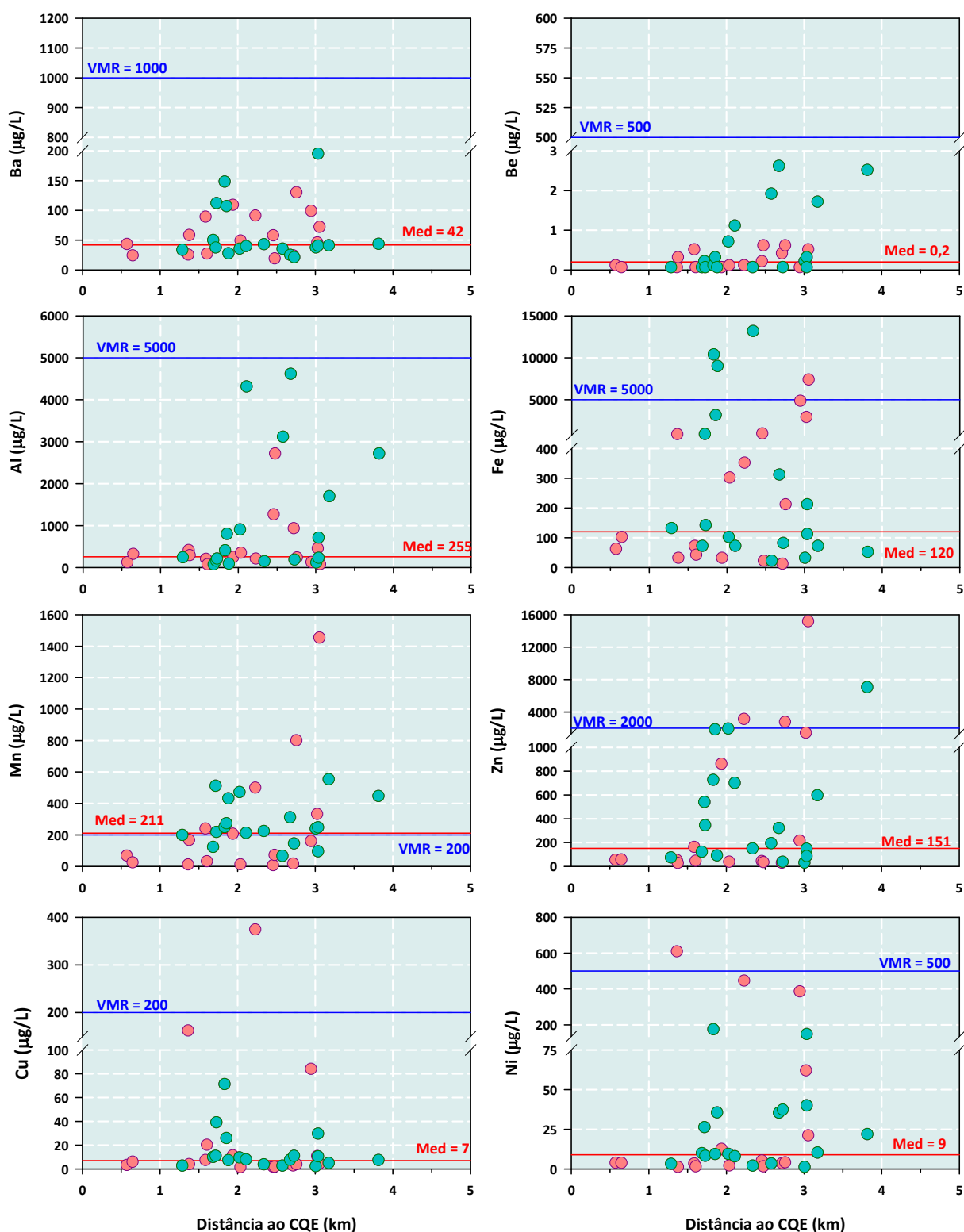


Figura 5.70- Concentração de Ba, Be, Al, Fe, Mn, Zn, Cu e Ni nas águas subterrâneas, e respectivos VMR para águas de rega (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise. Os pontos de água destinados à irrigação encontram-se representados a verde.

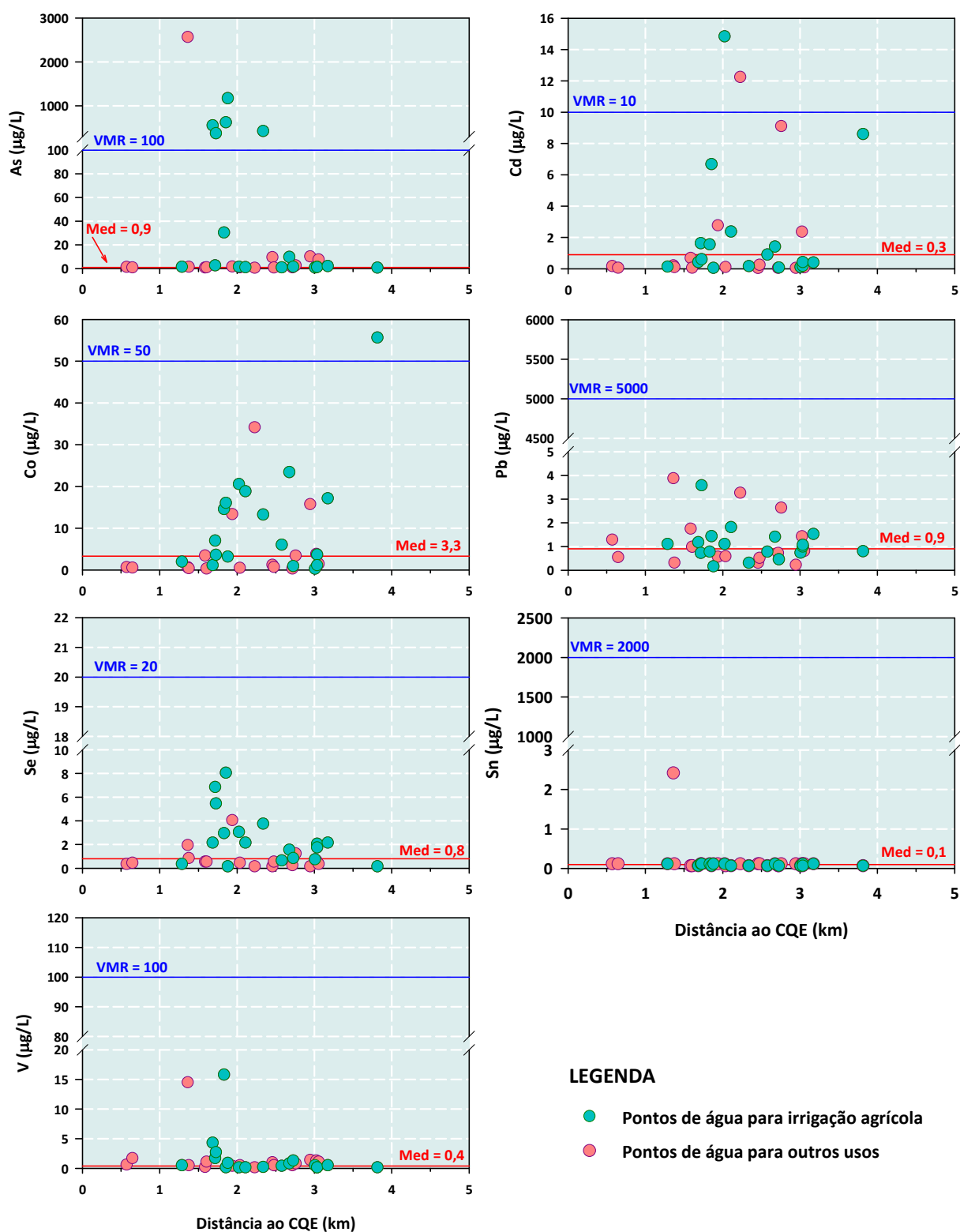


Figura 5.71- Concentração de As, Cd, Co, Pb, Se, Sn e V nas águas subterrâneas e respectivos VMR em águas de rega (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise. Os pontos de água destinados à irrigação encontram-se representados a verde.

5.5.1.2. Qualidade das águas subterrâneas amostradas para consumo humano

Nos gráficos da Figura 5.72 a Figura 5.75 encontram-se representados os resultados analíticos das águas subterrâneas amostradas, e os correspondentes valores paramétricos das normas de qualidade das águas para consumo humano.

A análise às representações gráficas permite constatar que as águas subterrâneas na zona industrial de Estarreja registam um número muito significativo de incumprimentos ao nível das normas de qualidade estabelecidas para águas destinadas ao consumo humano numa série de pontos amostrados, revelando uma qualidade muito deficiente para este fim.

Parâmetros químicos como o Ni, NO₃, As, Cd, Hg e Sb excedem os VP em, respectivamente, 47, 26, 21, 15, 9 e 9% dos pontos amostrados (Figura 5.72 e Figura 5.73). Observa-se contudo que B, Cu, Cr, Pb e Se cumprem as normas de qualidade das águas para consumo humano em todos os pontos amostrados (Figura 5.73).

Relativamente aos compostos ou grupos de compostos orgânicos em análise, maior parte dos pontos amostrados apresentam concentrações inferiores aos correspondentes VP, e na maior parte das vezes, inclusivamente inferiores aos limites de quantificação⁽¹²⁾. No entanto identificam-se 3 pontos de água (10, 12 e 56) onde, persistentemente, as concentrações se destacam das restantes, excedendo nalguns casos os correspondentes valores paramétricos (Figura 5.72). Destacam-se ainda as concentrações de cloreto de vinilo que excedem o VP em 43% das captações amostradas, o que é bastante preocupante atendendo à toxicidade deste composto.

De acordo com o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, o total de trihalometanos é determinado pela soma das concentrações de clorofórmio, dibromoclorometano, bromodiclorometano e bromofórmio. Os níveis representados deste parâmetro correspondem apenas à soma das concentrações de clorofórmio, dibromoclorometano e bromodiclorometano, uma vez que não se dispõe de análises ao bromofórmio.

⁽¹²⁾ Para efeitos de mera representação gráfica, as concentrações destes compostos que se encontram abaixo do limite de quantificação foram introduzidas como metade desse valor, permitindo desta forma diferenciá-las das que registam valores iguais ao limite de quantificação.

Ressalve-se ainda que a representação gráfica das concentrações de 1,2-dicloroetano pode induzir em erro a análise que se possa fazer relativamente ao VP. Verdadeiramente, apenas se sabe que as concentrações deste composto são inferiores ao LQ (5 µg/L), pelo que qualquer um dos pontos pode representar concentrações que podem ser inferiores, superiores ou iguais ao VP estabelecido para este composto (3 µg/L).

Os VP dos parâmetros indicadores pH, OD, Mn, Al, CE, Cl, Na, Fe e SO₄ são excedidos em 94, 88, 82, 62, 50, 50, 47, 44 e 21% dos pontos amostrados, respectivamente (Figura 5.74 e Figura 5.75).

No caso do Ca, Mg e dureza total, a legislação não fixa propriamente VP para estes parâmetros, porém expressa não ser desejável que as concentrações dos dois iões ultrapassem 100 mg/L e 50 mg/L, respectivamente. Já a dureza total é desejável que se encontre compreendida entre 150 e 500 mg/L. Por este motivo, nos gráficos dos respectivos parâmetros, estes valores são designados por REC (recomendação) (Figura 5.74). Assim, observa-se que as concentrações de Mg são inferiores a 50 mg/L em todos os pontos amostrados, e que as concentrações de Ca excedem 100 mg/L em 3 pontos de água. Em 74% dos pontos amostrados as águas apresentam dureza total inferior a 150 mg/L, tratando-se de águas com dureza média e, nalguns casos, águas macias. Nenhum ponto apresenta águas com dureza total superior a 500 mg/L.

Numa análise global, observa-se que as águas subterrâneas registam acidez, CE e concentrações de Mn Al e Cl bastante elevadas, na maior parte dos casos com valores medianos superiores aos respectivos VP, afectando um número significativo de pontos e revelando uma qualidade muito deficiente para consumo humano.

Muitos dos parâmetros em incumprimento têm efeitos prejudiciais no meio aquático sendo, por isso, considerados substâncias perigosas. É o caso do Ni, As, Hg, Sb e Cd, e dos compostos orgânicos tetracloroetileno, tricloroetileno, dos trihalometanos, do cloreto de vinilo e do benzeno. Neste conjunto de parâmetros, Hg, Cd, benzeno e clorofórmio são tóxicos, persistentes e bioacumuláveis pelo que se encontram classificados como substâncias prioritárias.

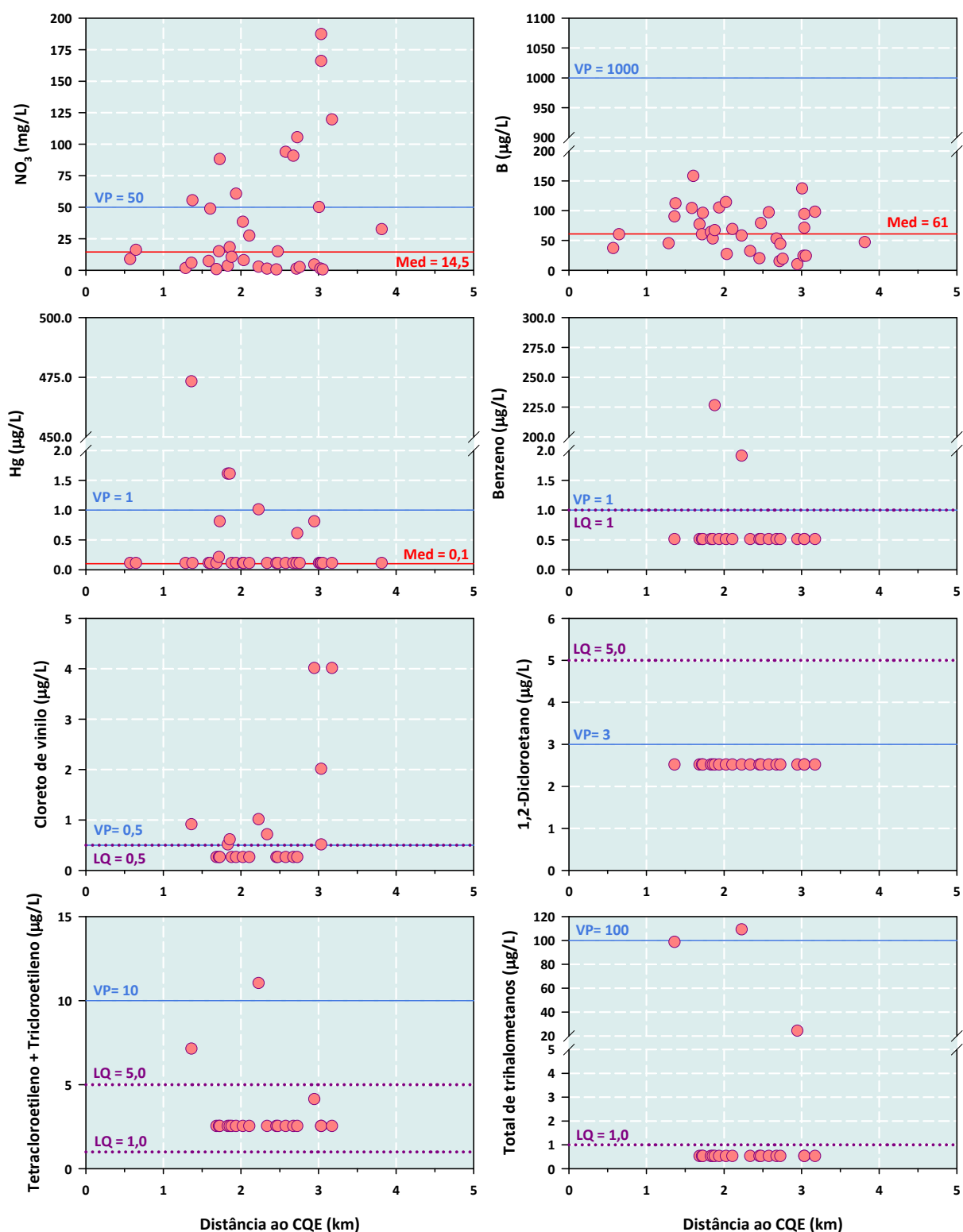


Figura 5.72- Concentrações dos parâmetros químicos NO₃, B, Hg, benzene, cloreto de vinilo, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno e tricloroetileno (soma) e de trihalometanos totais nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise, e a linha roxa o limite de quantificação (LQ) dos compostos orgânicos.

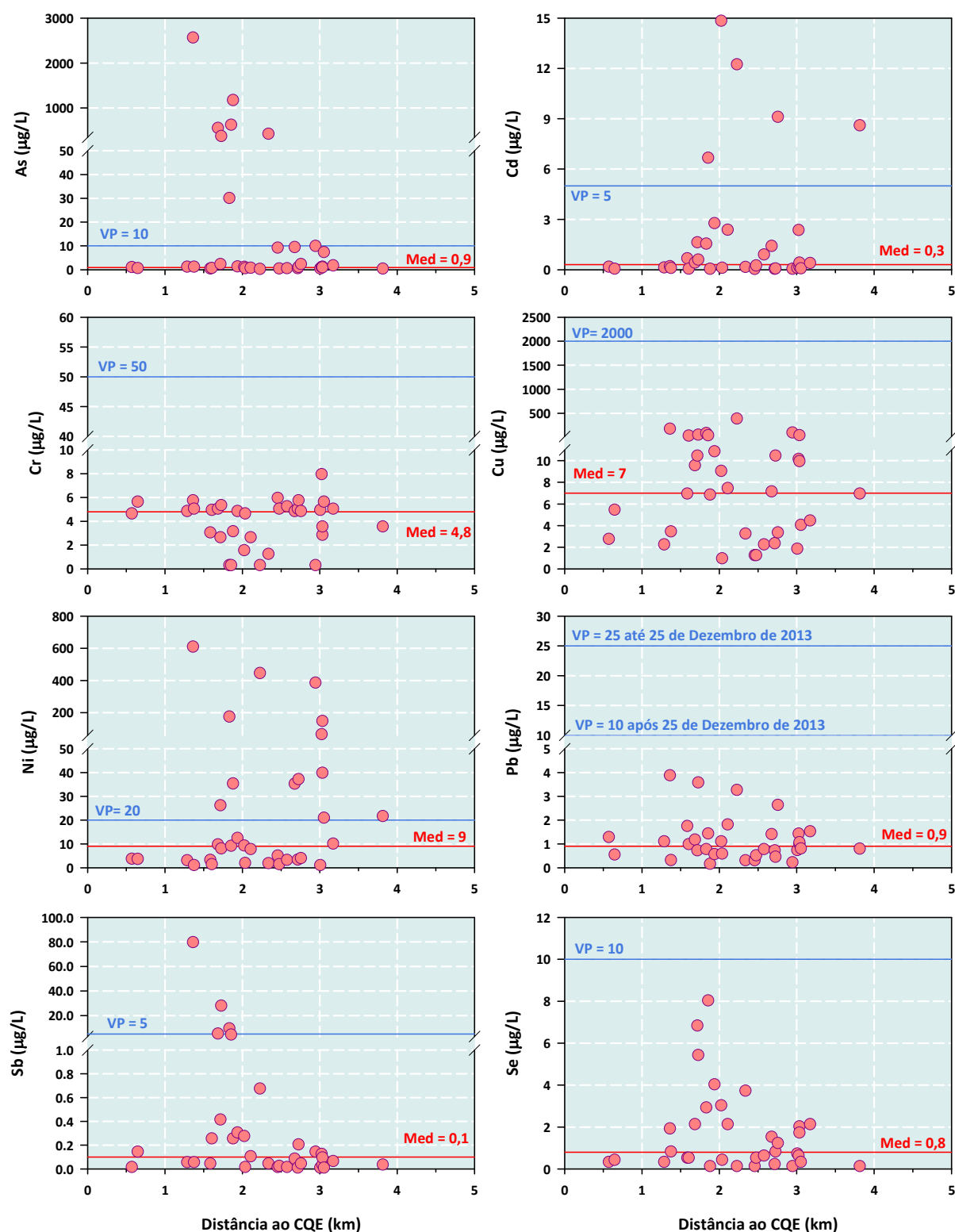


Figura 5.73- Concentrações dos parâmetros químicos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha a tracejado indica a mediana dos parâmetros em análise.

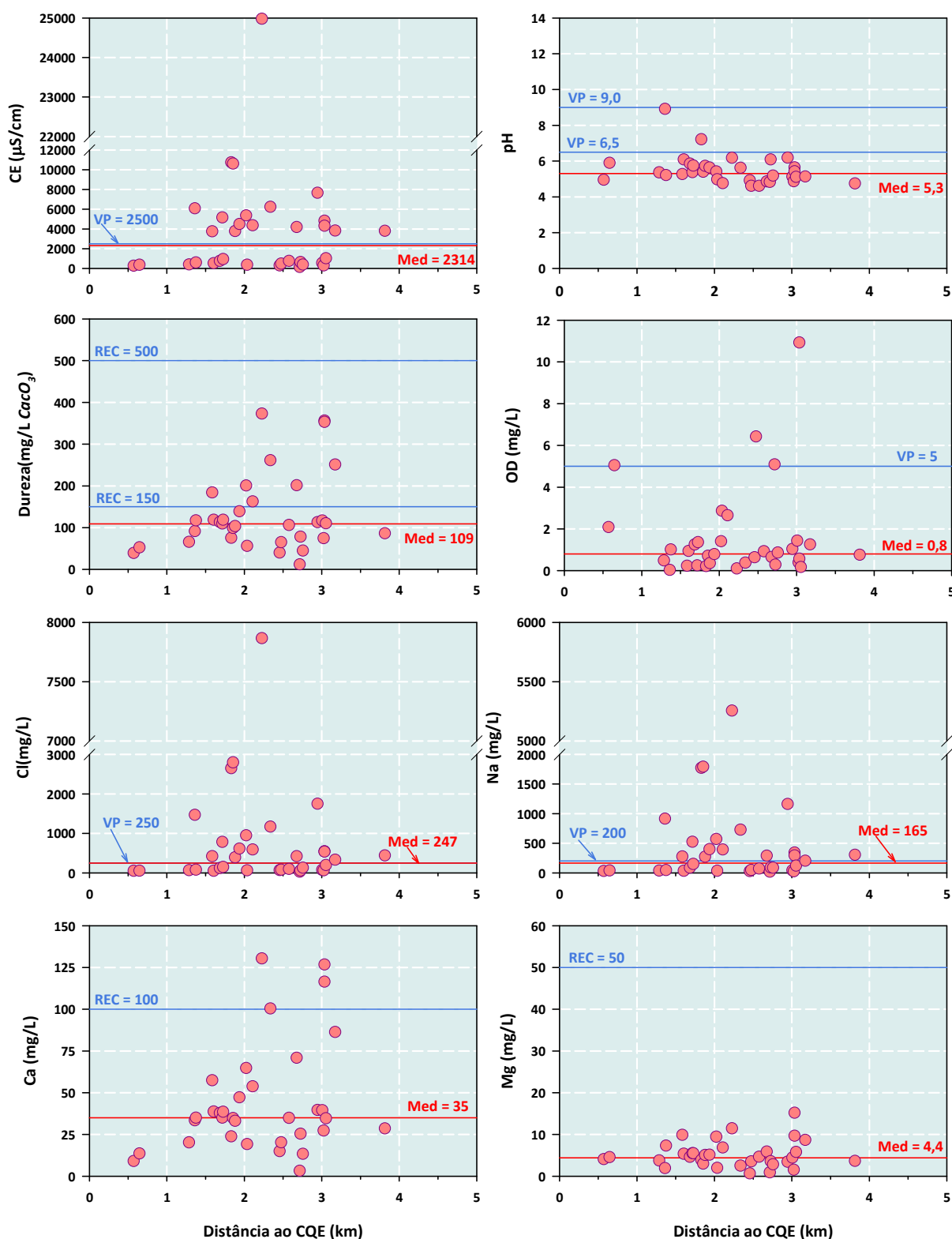


Figura 5.74- Valores dos parâmetros indicadores CE, pH dureza total e concentrações de OD, Cl, Na, Ca e Mg nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise.

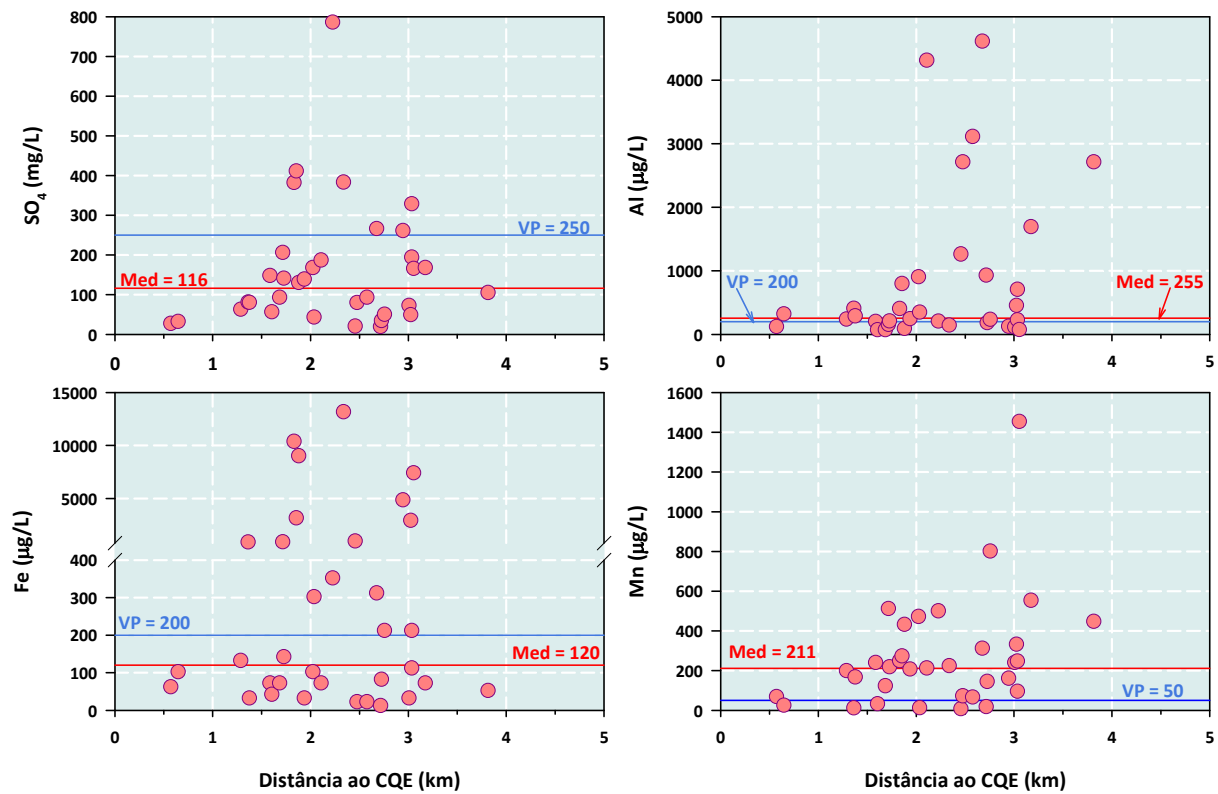


Figura 5.75- Concentrações dos parâmetros indicadores SO₄, Al, Fe e Mn nas águas amostradas, e respectivos VP em águas destinadas ao consumo humano (linha azul). A linha vermelha indica a mediana dos parâmetros em análise.

6. CONTAMINAÇÃO DA ZONA NÃO SATURADA

A caracterização de locais contaminados por compostos orgânicos constitui um grande desafio devido à natureza complexa do transporte e destino preferencial deste tipo de contaminantes, e por isso deve ser suportada por um modelo conceptual robusto. Dentro do conhecimento que se detém relativamente ao local em investigação, deverá formular-se um modelo conceptual preliminar que resuma todas as características importantes para o problema em estudo e identifique as lacunas de informação, realçando desta maneira onde é necessário centrar a investigação. À medida que esta se vai desenvolvendo, e novos dados vão sendo obtidos, o modelo conceptual deverá ser revisto e refinado, de modo a actualizar e orientar a investigação, indicando para onde deve ser direccionada.

Esta caracterização deve recorrer às técnicas de investigação que melhor se adequam ao local e aos contaminantes em análise, dentro dos recursos humanos e financeiros disponíveis para o efeito. A investigação deve ser concebida e orientada de modo a recolher dados suficientes para definir não só a natureza e a extensão da contaminação, mas também as características do meio que podem condicionar os processos de migração e o destino dos contaminantes, de modo a obter-se um conhecimento abrangente e coerente dos mecanismos de transporte no meio solo-zona não saturada- aquífero.

Compostos orgânicos como a anilina e mononitrobenzeno tendem a migrar ao longo da zona não saturada preferencialmente sob a influência da gravidade, e podem dar entrada na zona

saturada do aquífero se atingirem a superfície freática (EPA, 1994; HSDB,2010). Durante o processo de migração, este tipo de compostos pode sofrer partição em várias fases, sendo possível coexistirem fases livres imiscíveis, fases residuais adsorvidas aos sedimentos e/ou retidas no espaço intergranular, fases dissolvidas e fases gasosas. Potencialmente cada uma destas fases pode constituir uma fonte de contaminação de grande persistência no tempo. Acresce ainda que alguns contaminantes orgânicos podem ser alvo de biodegradação, processo que pode transformar compostos específicos em metabolitos, nalguns casos mais perigosos e resistentes que os seus predecessores.

Este comportamento extremamente complexo e relativamente imprevisível na subsuperfície induz padrões de distribuição de contaminantes muito heterogêneos, que vão ser determinados pelas propriedades físico-químicas dos compostos, mas também pelas características físicas e químicas do meio onde são libertados, e por isso estas devem ser estudadas detalhadamente. Características do meio como as texturas dos sedimentos, os teores de humidade e de matéria orgânica, o tipo e abundância de minerais de argila, a capacidade de intercâmbio catiónico, pH e salinidade do meio, determinam as interações dos compostos com a matriz da zona não saturada do aquífero, influenciando as características do transporte e destino preferencial dos contaminantes, com a particularidade de terem um impacto considerável na sua mobilidade e biodisponibilidade, afectando a sua capacidade de degradação.

A adequada caracterização de um local com um historial de contaminação tão longo e complexo, como é o caso da zona industrial de Estarreja, requer um conhecimento detalhado das características da zona não saturada e das heterogeneidades associadas, que podem condicionar o transporte e destino dos contaminantes. A localização e direcção da pluma de contaminação cartografada pelos métodos electromagnéticos na zona de estudo (Ordens, 2007) e os dados de hidroquímica obtidos no âmbito da presente investigação forneceram pistas para realizar uma campanha de amostragem de sedimentos para caracterização da zona não saturada do sistema aquífero.

A abordagem adoptada para esta caracterização envolveu a realização de quatro perfis de sondagens ao longo da zona não saturada destinados à recolha de amostras para análises químicas de elementos maiores, menores e vestigiários; análises de anilina e

mononitrobenzeno, dois dos principais contaminantes orgânicos; determinação de parâmetros físico-químicos dos sedimentos; estudos granulométricos e identificação dos principais minerais de argila. Os resultados obtidos foram usados para investigar os processos mais relevantes que afectam o transporte de contaminantes ao longo da zona não saturada, aprofundar o conhecimento da zona de estudo e formular o correspondente modelo conceptual.

6.1. Amostragem da zona não saturada do aquífero

Os estudos de hidroquímica e contaminação de água subterrânea realizados no âmbito da presente investigação (Capítulo 5) revelaram que em 2010 anilina e o mononitrobenzeno foram os compostos orgânicos com maior frequência de detecção e com concentrações mais expressivas nas águas subterrâneas (Figura 6.1). Estes dois compostos são sintetizados no CQE e foram identificados nos efluentes industriais (Tabela 1.1).

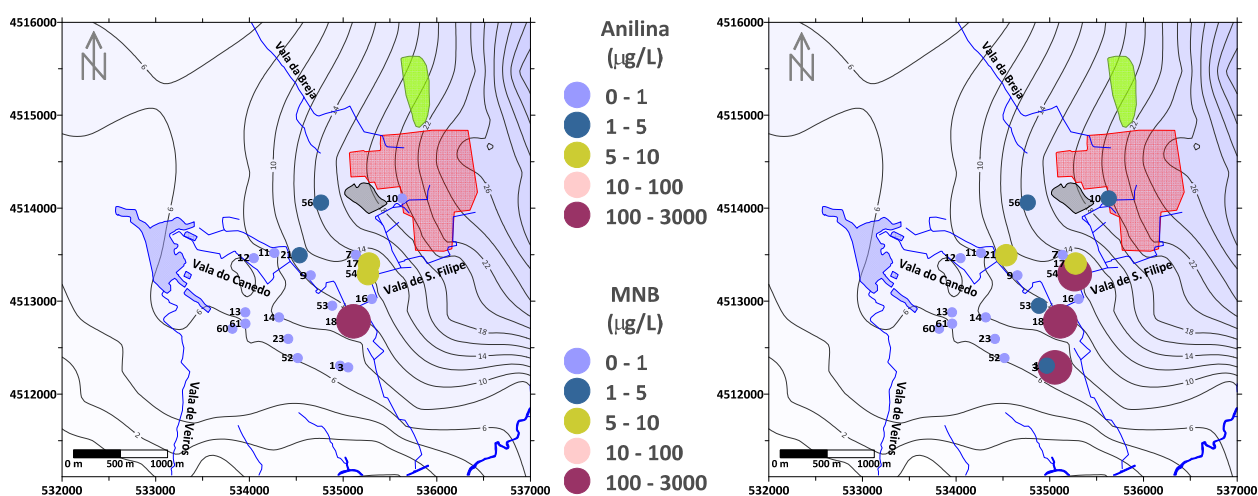


Figura 6.1- Concentrações de anilina e mononitrobenzeno nas águas subterrâneas em 2010.

Os mesmos estudos revelaram ainda fortes indícios de que os principais focos de contaminação das águas subterrâneas na zona de estudo se encontram associados ao CQE, parque de lamas da CIRES, vala de S. Filipe e vala do Canedo.

Os resultados obtidos na caracterização da contaminação das águas subterrâneas conjuntamente com os resultados dos estudos de geofísica realizados na zona (Ordens, 2007) (Figura 5.1) revelaram-se estratégicos na selecção dos locais para a realizar quatro perfis de sondagem destinados à caracterização da zona não saturada na envolvente do CQE (Figura 6.2).

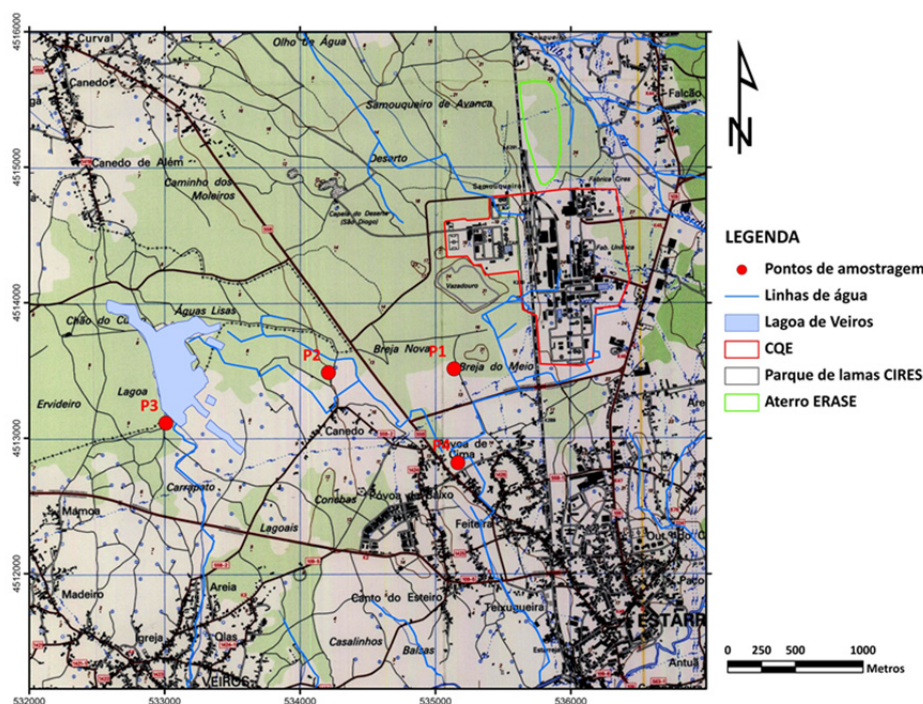


Figura 6.2- Localização dos pontos de amostragem de sedimentos para a caracterização da zona não saturada do aquífero.

Procurou-se que os locais seleccionados seguissem aproximadamente a linha central da pluma de contaminação identificada pelos métodos electromagnéticos (P1, P2 e P3), e que simultaneamente correspondessem aos locais onde os pontos de água subterrânea apresentam concentrações elevadas de contaminantes orgânicos e inorgânicos (P1, P2 e P4). A campanha de amostragem da zona não saturada decorreu em Maio de 2011. Em cada ponto seleccionado foram executadas duas sondagens adjacentes uma à outra, com um diâmetro útil de 40 mm e com 2 m de profundidade cada, tendo-se atingido o nível freático.

As sondagens foram executadas pela empresa *Geo Sonda, Sondagens Geotécnicas e Geofísicas, Lda.*, e o material foi recolhido com sondagens à percussão com cravação dinâmica do amostrador (Figura 6.3). Com este método as amostras ficam retidas no interior do amostrador, ficando protegidas e acondicionadas. Trata-se, por isso, de um método adequado para amostrar sedimentos arenosos não consolidados, permitindo a recolha de amostras não perturbadas e minimizando a perda de orgânicos por volatilização, assegurando-se desta forma a obtenção de amostras representativas do meio.

As amostras foram protegidas do calor até à sua recepção no laboratório, e destinaram-se à determinação de texturas granulométricas, minerais de argila, capacidade de intercâmbio

catiônico (CIC), teor de matéria orgânica (TMO), teor de humidade, pH, condutividade eléctrica (CE), teor de cloretos, sulfatos e nitratos, análises multi-elementares incluindo mercúrio e análises aos dois principais contaminantes orgânicos identificados na zona de estudo, anilina e mononitrobenzeno.



Figura 6.3- Recolha de amostras de sedimentos da zona não saturada com sondagens mecânicas com cravação dinâmica do amostrador. Este método assegura a recolha de amostras representativas do meio.

6.2. Procedimentos e determinações laboratoriais

Das duas sondagens executadas em cada ponto de amostragem, uma delas destinou-se exclusivamente à análise de anilina e mononitrobenzeno, enquanto a outra foi utilizada nas determinações de todos os outros parâmetros. Em cada perfil foram retirados os primeiros 20 cm de material, e a restante coluna foi subdividida em 6 secções de 30 cm de comprimento, com excepção do perfil 4 onde os 30 cm mais profundos da coluna de material foram subdivididos em secções de 15 cm (Figura 6.4). Cada secção destinou-se à determinação dos vários parâmetros anteriormente enumerados. Na Tabela 6.1 indicam-se os diferentes laboratórios e correspondentes métodos analíticos aplicados a cada uma das determinações realizadas.

6. Contaminação da Zona não Saturada



Figura 6.4- Perfis de material amostrado. Os perfis foram subdivididos em seis secções com 30 cm de comprimento para determinações dos parâmetros seleccionados e para análises químicas.

Tabela 6.1- Laboratórios e métodos analíticos utilizados na determinação dos diversos parâmetros utilizados para caracterizar a zona não saturada na zona industrial de Estarreja.

Parâmetros	Laboratório	Métodos analíticos
Granulometria	Laboratório de sedimentologia Departamento de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra	Análise granulométrica por difracção a laser
Teor de humidade	Laboratório de sedimentologia Departamento de Geociências - Universidade Aveiro	Método gravimétrico
Teor de matéria orgânica	Laboratório de fotometria de chama Departamento de Geociências - Universidade Aveiro	Perda ao rubro
pH	Laboratório de Hidrogeoquímica Departamento de Geociências - Universidade Aveiro	ISO 10390
Aniões principais	Laboratório de Hidrogeoquímica Departamento de Geociências - Universidade Aveiro	Cromatografia iónica
Condutividade eléctrica	Laboratório de Hidrogeoquímica Departamento de Geociências - Universidade Aveiro	Leitura com sonda
Minerais de argila	Laboratório de raios-X Departamento de Geociências - Universidade Aveiro	Difracção de raios X (DRX)
Capacidade de intercâmbio catiónico	Laboratório de fotometria de chama Departamento de Geociências - Universidade Aveiro	Acetato de amónio
Anilina e mononitrobenzeno	Laboratório de Referência do Ambiente APA - Lisboa	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-SM)
Catiões principais e elementos vestigiários	Actlabs - Canadá	AR - SM [†] AR - ICP [†]
Mercurio	Actlabs - Canadá	CV-FIMS [†]
[†] AR-SM: digestão com água-régia, análise por espectrometria de massa com fonte induzida de plasma [†] AR-ICP: digestão com água-régia, análise por espectrometria de massa com emissão óptica de plasma [†] CV-FIMS: sistema de injeção de fluxo de mercúrio com detecção de vapor frio		

As análises à granulometria, teor de humidade, anilina e mononitrobenzeno realizaram-se em amostras sem tratamento prévio, isto é, sobre a fracção total dos sedimentos que não foram sujeitos a qualquer processo de secagem em estufa. O material para as restantes determinações foi submetido a uma preparação inicial, tendo sido seco em estufa a uma temperatura inferior a 40°C devido às análises de mercúrio e às determinações de pH, e peneirado com crivos não metálicos para obtenção da fracção < 2 mm (Figura 6.5).

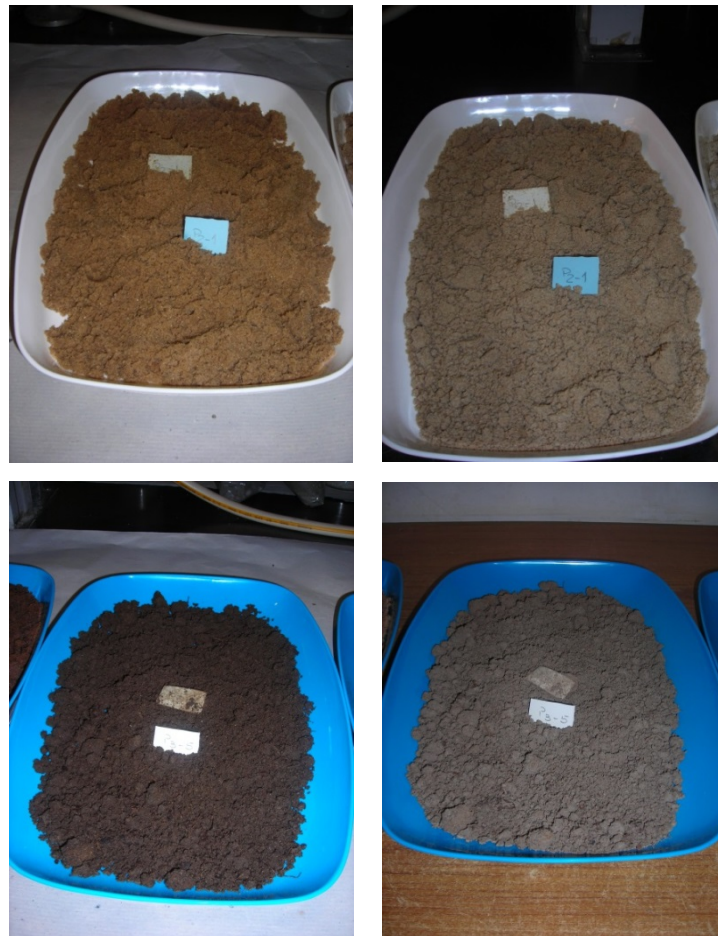


Figura 6.5- Aspecto de duas amostras antes e depois de secas em estufa a uma temperatura inferior a 40°C, respectivamente à esquerda e à direita. Em cima exemplo de uma textura predominantemente arenosa (secção 1,7-2,0 m), e em baixo, exemplo de textura siltosa (secção 0,5-0,8 m).

As amostras foram quarteadas, homogeneizadas e embaladas em sacos de plástico devidamente identificados e fechados. As descrições dos métodos utilizados na determinação de cada parâmetro são apresentadas nos parágrafos seguintes.

6.2.1. Granulometria dos sedimentos

As determinações granulométricas foram realizadas sobre a fracção total dos sedimentos. O material foi separado directamente de cada secção da coluna, sem ter sido alvo de secagem em estufa, embalado e enviado para o laboratório de sedimentologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. A determinação da granulometria dos sedimentos foi realizada recorrendo à análise granulométrica por difracção a laser (*LS Particle Size Analyzer*).

6.2.2. Teor de humidade dos sedimentos

O teor de humidade foi determinado na fracção total dos sedimentos pelo tradicional método gravimétrico, que se baseia na diferença de peso do material antes e depois de seco a uma temperatura de 105°C até se atingir uma diferença constante de peso. A temperatura de 105°C, mantida durante um determinado período de tempo controlado, é suficientemente elevada para eliminar a água gravítica, e suficientemente baixa para evitar perdas significativas por volatilização de matéria orgânica e sais instáveis. Se os procedimentos forem rigorosamente respeitados a repetibilidade e a reprodutibilidade são satisfatórias na maior parte dos solos (Pansu & Gautheyrou, 2003). O teor de humidade é obtido pela expressão [6.1]:

$$\text{Teor de humidade (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_s - m_f} \cdot 100 \quad [6.1]$$

onde:

- m_h – peso do material húmido [M];
- m_s – peso do material seco a 105°C [M];
- m_f – peso do frasco que contém o material [M].

Lamentavelmente, um lapso ocorrido no registo dos dados inviabilizou a determinação dos teores de humidade das amostras. Este parâmetro é muito importante, particularmente no transporte de contaminantes orgânicos uma vez que pode afectar o potencial de retenção dos mesmos no espaço poroso.

6.2.3. Anilina e mononitrobenzeno

As determinações de anilina e mononitrobenzeno foram realizadas na fracção total dos sedimentos. O material foi separado directamente de cada secção da coluna de sedimentos, sem ter sido alvo de secagem em estufa, e colocado em frascos de boca larga com tampa de teflon, revestidos a folha de alumínio. Os frascos das amostras foram previamente preparados e cedidos pelo Laboratório de Referência do Ambiente da APA, I.P. Para evitar a contaminação das amostras, foram utilizadas luvas de nitrilo e espátula de metal durante o acondicionamento das amostras nos frascos. As luvas foram trocadas para cada secção de material manuseada e a espátula descontaminada.

As amostras foram preservadas da luz e mantidas no frio até serem enviadas para o laboratório. As determinações de anilina e mononitrobenzeno foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-SM).

6.2.4. Teor de matéria orgânica dos sedimentos

A determinação do teor de matéria orgânica dos sedimentos amostrados foi obtida pelo método de perda ao rubro, também conhecido por perda de peso por ignição. Este método baseia-se na diferença de peso do material antes e depois de ser sujeito a uma temperatura de 500°C, de acordo com a equação [6.2]:

$$\text{Teor matéria orgânica (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{(m_i - m_c)} \cdot 100 \quad [6.2]$$

sendo:

- m_i – peso da amostra seca numa estufa a 120°C durante 24 horas para eliminação da água [M];
- m_f – peso da amostra submetida a 500°C numa mufla durante 4 horas para eliminação da matéria orgânica [M];
- m_c – peso do cadinho de porcelana [M].

6. Contaminação da Zona não Saturada

Este método foi aplicado a rigorosamente 5 g de amostra previamente preparada, e o registo do peso das amostras submetidas a 500°C só foi realizado após as amostras terem atingido a temperatura ambiente no excicador (Figura 6.6).



Figura 6.6- Vários aspectos da determinação do teor de matéria orgânica nos sedimentos. Da esquerda para a direita: cadinhos de porcelana na mufla; arrefecimento das amostras nos excicadores; aspecto das amostras após a eliminação da matéria orgânica.

6.2.5. pH dos sedimentos

O pH dos sedimentos foi determinado de acordo com o método padrão ISO 10390 (1994). Segundo este método, o pH pode ser medido com uma sonda em suspensões de solo preparadas com água desionizada, ou com solução salina de CaCl_2 (0,01 mol/L) ou de KCl (1 mol/L), numa razão amostra:solução de 1:5.

O procedimento adoptado para a determinação deste parâmetro pelo Laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, envolve leituras em suspensões de solo preparadas com água desionizada e com solução salina de CaCl_2 (0,01 mol/L). As suspensões de solo preparadas com a solução salina reduzem o efeito dos sais que interferem nas medidas de pH, evitando as flutuações nas medidas assegurando, desta maneira, maior precisão e estabilidade nas leituras deste parâmetro.

As suspensões de solo foram preparadas com 5 g de amostra (fracção < 2 mm, seca a < 40°C), aos quais se adicionaram num caso 25 ml de água desionizada, e no outro 25 ml de solução salina de CaCl_2 (0,01 mol/L). As amostras foram agitadas a 200 vibrações/minuto durante 5 minutos, e as leituras efectuadas com uma sonda de pH, devidamente calibrada, imersa na

solução sobrenadante após 2 e 24 horas de estabilização, registrando-se simultaneamente a temperatura das suspensões (Figura 6.7).

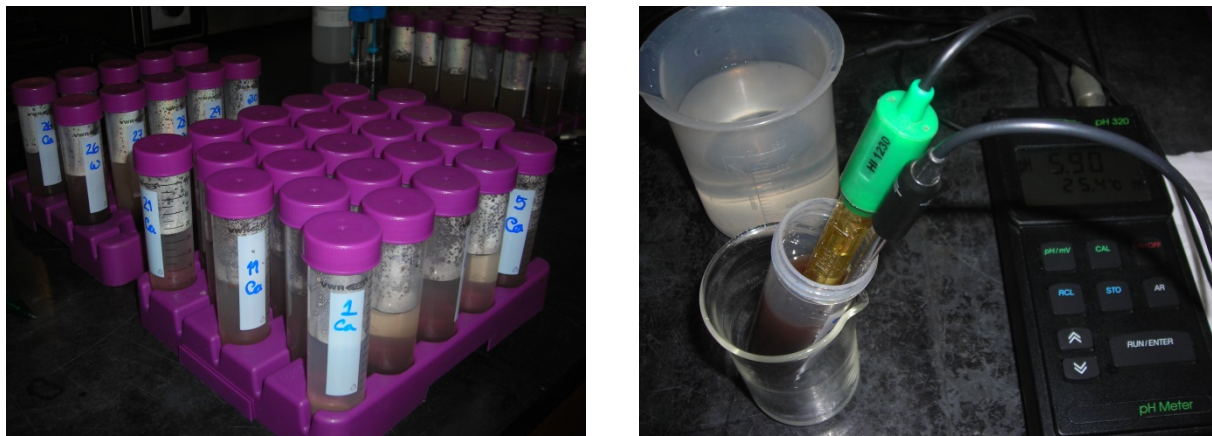


Figura 6.7- Suspensões de solo com água desionizada e com solução salina de CaCl_2 durante a estabilização para medição posterior do pH; leitura de pH com a sonda após 24 horas de estabilização da suspensão.

6.2.6. Ânions principais e salinidade dos sedimentos

Os ânions principais (cloretos, sulfatos e nitratos) foram determinados por cromatografia iônica. Porém a limitada quantidade de amostra disponível para as determinações dos diversos parâmetros levou a que se adoptasse o procedimento, que se passa a descrever, na preparação das suspensões a analisar.

O método foi aplicado à fracção $< 2 \text{ mm}$ (seca a $< 40^\circ\text{C}$) que foi sujeita uma secagem adicional a 55°C durante uma semana. A 33 g de material assim preparado adicionou-se 36 ml de água desionizada. As suspensões foram agitadas a 200 vibrações/minuto durante 1 hora, e centrifugadas a 3000 rotações/minuto durante 5 minutos. Retiraram-se 10 ml de suspensão sobrenadante, que foi filtrada ($< 45 \mu\text{m}$) e preservada para posterior análise por cromatografia iônica (Figura 6.8). Na restante suspensão realizaram-se as leituras de condutividade elétrica com uma sonda de condutividade devidamente calibrada.



Figura 6.8- Vários aspectos da preparação das amostras para as determinações químicas de aniões principais por cromatografia iónica. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: sedimentos correspondentes às seis secções de um perfil; agitação das soluções a 200 vibrações/minuto; centrifugação das amostras a 3000 rotações/minuto; amostras na centrifugadora; soluções de solo obtidas após a centrifugação; soluções para análise de aniões por cromatografia iónica e para medição da condutividade eléctrica.

6.2.7. Minerais de argila

Os minerais de argila foram determinados por difracção de raios X (DRX). Estas análises envolveram a preparação de suspensões da fracção argilosa dos sedimentos para análise de agregados orientados.

Utilizaram-se 5 g de amostra previamente preparada, e para concentrar a fracção argilosa recorreu-se ao método expedito da Lei de Stokes. Após a estabilização da suspensão procedeu-se à sua dispersão com ultra-sons durante 2 minutos. Após a estabilização da suspensão pipetou-se 1 ml de solução e colocou-se cuidadosamente nas lâminas, que ficaram a secar à temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas (Figura 6.9).



Figura 6.9- Lâminas delgadas para determinação dos principais minerais de argila por difracção de raios X.

6.2.8. Análises químicas multi-elementares

As amostras destinadas às determinações químicas multi-elementares, incluindo a de mercúrio, foram realizadas pelo laboratório acreditado *Activation Laboratories Ltd* (Actlabs) no Canadá. As amostras foram submetidas a digestão com água-régia e analisadas por espectrometria de massa com fonte induzida de plasma (AR-MS), ou por espectrometria de massa com emissão óptica de plasma (AR-OES). O mercúrio foi analisado com sistema de injeção de fluxo de mercúrio com detecção de vapor frio (FIMS).

As análises requereram 5 g de fracção < 2 mm (seca < 40°C), que foi sujeita a moagem num moinho de ágata para tentar obter uma fracção moída < 80 *mesh* (Figura 6.10).



Figura 6.10- Amostra antes e depois da moagem em moinho de ágata.

Não sendo garantido que após a moagem em moinho de ágata as amostras apresentem fracção < 80 *mesh*, cada amostra foi sujeita a uma moagem suplementar no moinho de bolas de zircónio no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (Figura 6.11).



Figura 6.11- Em cima: moinhos de bolas de zircónio. Em baixo: amostra moída a < 80 *mesh* (à esquerda) e amostras embaladas para análise multi-elementar no Canadá (à direita).

6.2.9. Capacidade de intercâmbio catiónico (CIC)

Este parâmetro foi determinado pelo método do acetato de amónio, e todos os procedimentos laboratoriais e determinações analíticas foram realizados exclusivamente pelo Laboratório de Fotometria de Chama do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

6.3. Resultados

Na Tabela 6.2 e na Tabela 6.3 apresentam-se os resultados dos parâmetros físico-químicos determinados ao longo das secções de cada perfil de sedimentos. Apresentam-se ainda as concentrações de anilina e mononitrobenzeno, e de alguns iões com interesse na caracterização da zona não saturada, nomeadamente na avaliação da mobilidade de contaminantes:

- alumínio (Al), ferro (Fe), e manganês (Mn) uma vez que muitas reacções de (ad/ab)sorção ocorrem nas superfícies dos óxidos e hidróxidos destes elementos;

- cálcio (Ca), sódio (Na), e potássio (K) enquanto catiões participantes na capacidade de intercâmbio dos sedimentos;
- cloretos (Cl) e sulfatos (SO₄) enquanto aniões principais, com a particularidade dos cloretos constituírem um traçador natural dado o seu carácter conservativo;
- arsénio (As), cobre (Cu), chumbo (Pb), e zinco (Zn) enquanto metais pesados com concentrações mais significativas nos sedimentos analisados;
- mercúrio (Hg) enquanto poluente com grande importância na zona industrial de Estarreja.

Os padrões de distribuição dos parâmetros seleccionados ao longo de cada perfil encontram-se representados graficamente na Figura 6.12 à Figura 6.15. As concentrações dos elementos ou compostos químicos abaixo do limite de detecção foram representadas graficamente como metade desse valor.

Tabela 6.2- Granulometria, minerais de argila, capacidade de intercâmbio catiónico e teor de matéria orgânica nos sedimentos dos quatro perfis analisados.

Profundidade	Granulometria				Minerais de Argila						CIC	TMO	
	Areia	Silte	Argila	Colóides	Ilite	Caulinite	Esmectite	Clorite	Ilite-Vermiculite	Vermiculite			
m	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	meq/100 g	%	
1	0.2 - 0.5	72.0	24.0	3.0	0.9	54	29	0	5	3	8	3.0	2.85
	0.5 - 0.8	81.1	15.8	2.4	0.7	49	37	0	4	5	5	3.0	2.58
	0.8 - 1.1	91.9	5.9	1.8	0.4	ni	ni	ni	ni	ni	ni	20.4	1.83
	1.1 - 1.4	88.9	7.9	2.6	0.5	42	45	0	7	6	0	6.2	1.90
	1.4 - 1.7	95.0	3.3	1.4	0.4	79	13	0	0	6	3	2.6	0.70
	1.7 - 2.0	96.0	3.3	0.5	0.2	58	17	0	8	7	9	3.2	0.28
2	0.2 - 0.5	85.1	13.3	1.2	0.5	54	27	4	3	6	6	3.4	3.39
	0.5 - 0.8	77.5	20.3	1.7	0.5	52	25	3	4	3	13	2.2	1.75
	0.8 - 1.1	86.3	10.1	2.8	0.9	53	24	0	1	10	12	1.0	1.20
	1.1 - 1.4	11.1	65.9	17.8	5.3	55	29	0	3	2	11	1.4	1.16
	1.4 - 1.7	97.7	1.5	0.6	0.2	59	22	0	11	3	5	0.8	0.26
	1.7 - 2.0	97.1	2.5	0.2	0.2	73	1	0	12	0	14	0.6	0.26
3	0.2 - 0.5	42.7	48.7	6.7	2.0	42	22	8	5	4	19	6.2	3.12
	0.5 - 0.8	27.7	59.5	10.1	2.7	47	33	1	3	2	14	7.2	3.31
	0.8 - 1.1	79.6	15.4	4.0	1.1	58	24	5	5	8	1	3.6	1.46
	1.1 - 1.4	93.5	4.4	1.7	0.5	72	9	4	11	3	2	3.0	0.78
	1.4 - 1.7	97.2	1.7	0.8	0.3	60	23	0	6	5	6	3.2	0.47
	1.7 - 2.0	97.2	1.9	0.6	0.2	58	0	0	42	0	0	2.4	0.84
4	0.2 - 0.5	88.9	9.5	1.2	0.5	57	31	1	3	2	6	2.8	1.77
	0.5 - 0.8	88.4	10.0	1.1	0.5	51	30	4	1	5	9	3.8	1.83
	0.8 - 1.1	89.7	8.7	1.1	0.5	58	31	0	2	1	9	6.8	1.20
	1.1 - 1.4	91.7	6.4	1.4	0.4	65	17	0	10	0	7	4.2	1.93
	1.4 - 1.7	92.9	4.8	1.9	0.4	73	0	0	0	15	12	4.2	1.75
	1.7 - 1.85	93.7	4.9	1.1	0.3	64	14	0	4	9	9	1.6	0.61
	1.85 - 2.0	91.9	6.6	1.2	0.4	48	27	0	5	4	16	2.0	0.46
ni - não foi possível identificar os minerais de argila nesta amostra													

Tabela 6.3- Acidez, salinidade, e concentrações de elementos químicos seleccionados, anilina e mononitrobenzeno nos sedimentos dos quatro perfis analisados.

	Profundidade	pH	pH	CE	Catiões					Aniões		Metais					Anilina	MNB	
		H ₂ O	CaCl ₂		Al	Fe	Mn	Na	K	Ca	Cl	SO ₄	As	Cu	Pb	Zn			Hg
	m	—	—	μS/cm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	
Perfil 1	0.2 - 0.5	6.65	5.25	124	4700	3100	29	170	600	700	7.96	7.76	10.2	6.2	16.0	30.6	100	23.0	3.6
	0.5 - 0.8	6.80	5.37	96	5200	2200	15	190	500	500	5.76	11.7	6.5	3.4	10.8	15.1	67	12.0	< 1.7
	0.8 - 1.1	6.84	5.03	68	4900	1200	6	210	400	300	4.61	11.4	1.2	0.7	4.4	4.1	8	8.8	< 1.6
	1.1 - 1.4	6.08	4.46	93	3700	1300	6	210	500	100	7.36	16.8	1.2	0.8	4.4	4.3	11	13.0	2.3
	1.4 - 1.7	5.39	4.47	108	1500	900	4	190	500	<100	9.80	22.9	0.3	0.4	2.8	1.0	<5	17.0	4.3
	1.7 - 2.0	6.84	5.56	243	2400	700	5	370	900	100	52.60	21.8	0.4	0.5	3.4	3.5	<5	6.3	< 1.8
Perfil 2	0.2 - 0.5	5.98	4.84	75	4900	3200	50	170	500	500	3.26	2.25	6	3.8	11.1	22.6	56	12.0	< 1.6
	0.5 - 0.8	6.26	4.75	47	6600	2900	21	180	700	300	0.48	2.96	3.4	2.3	6.6	12.3	29	26.0	15
	0.8 - 1.1	6.41	4.80	41	4000	1700	12	190	500	100	1.36	3.72	1	0.7	3.2	3.0	9	13.0	3.3
	1.1 - 1.4	6.48	5.13	60	5300	2500	25	180	600	200	2.39	<1.1	2.1	2.1	5.4	8.0	16	14.0	4.4
	1.4 - 1.7	7.13	5.87	50	2000	600	7	210	500	100	1.82	4.35	0.6	0.6	2.8	0.9	<5	1.6	4.2
	1.7 - 2.0	7.03	5.82	90	2200	600	10	260	800	200	2.83	2.88	0.7	0.9	3.3	1.6	<5	4.7	< 1.7
Perfil 3	0.2 - 0.5	4.22	3.93	176	6400	3700	22	200	600	100	37.60	18.5	3.8	3.5	10.2	21.8	25	< 1.7	< 1.7
	0.5 - 0.8	4.35	3.94	265	6600	3700	21	220	600	100	53.10	40.1	3.5	3.4	11.4	20.3	23	9.2	100.0
	0.8 - 1.1	4.82	4.24	317	3000	900	8	200	400	<100	73.70	42.9	0.7	0.8	4.2	17.6	9	33.0	49.0
	1.1 - 1.4	5.46	4.47	421	3000	900	12	290	500	100	115.00	45.7	0.5	0.6	3.7	11.3	<5	9.0	2.6
	1.4 - 1.7	5.86	4.45	529	1500	500	5	320	500	100	148.00	46.8	0.5	0.4	2.4	3.4	<5	8.8	< 1.6
	1.7 - 2.0	5.82	4.62	500	1700	300	5	270	300	100	139.00	45.8	0.5	0.8	2.0	3.5	<5	11.0	4.5
Perfil 4	0.2 - 0.5	5.94	4.62	58	2600	1800	21	180	500	200	4.21	2.17	63.1	15.4	13.1	14.5	333	7.70	< 1.6
	0.5 - 0.8	5.78	4.42	57	3500	2500	29	170	500	200	1.74	4.28	95	21.5	17.8	18.8	443	13.00	1.70
	0.8 - 1.1	6.33	5.17	112	3800	2500	26	190	600	1400	2.22	11.8	47.4	4.5	13.0	10.8	163	28.00	4.80
	1.1 - 1.4	5.82	4.24	79	4900	2100	13	230	500	200	5.64	12.3	347	24.1	7.3	5.5	308	6.80	< 1.6
	1.4 - 1.7	5.44	4.20	128	4400	1400	9	230	400	100	19.10	21.1	446	21.6	8.0	1.6	242	14.00	3.00
	1.7 - 1.85	5.65	4.36	145	2200	800	8	280	600	100	22.00	25.5	102	3.1	3.8	1.4	323	7.50	< 1.6
	1.85 - 2.0	5.91	4.36	141	2000	800	11	270	600	100	21.40	22.6	35.6	1.2	2.9	3.6	419	4.50	< 1.6

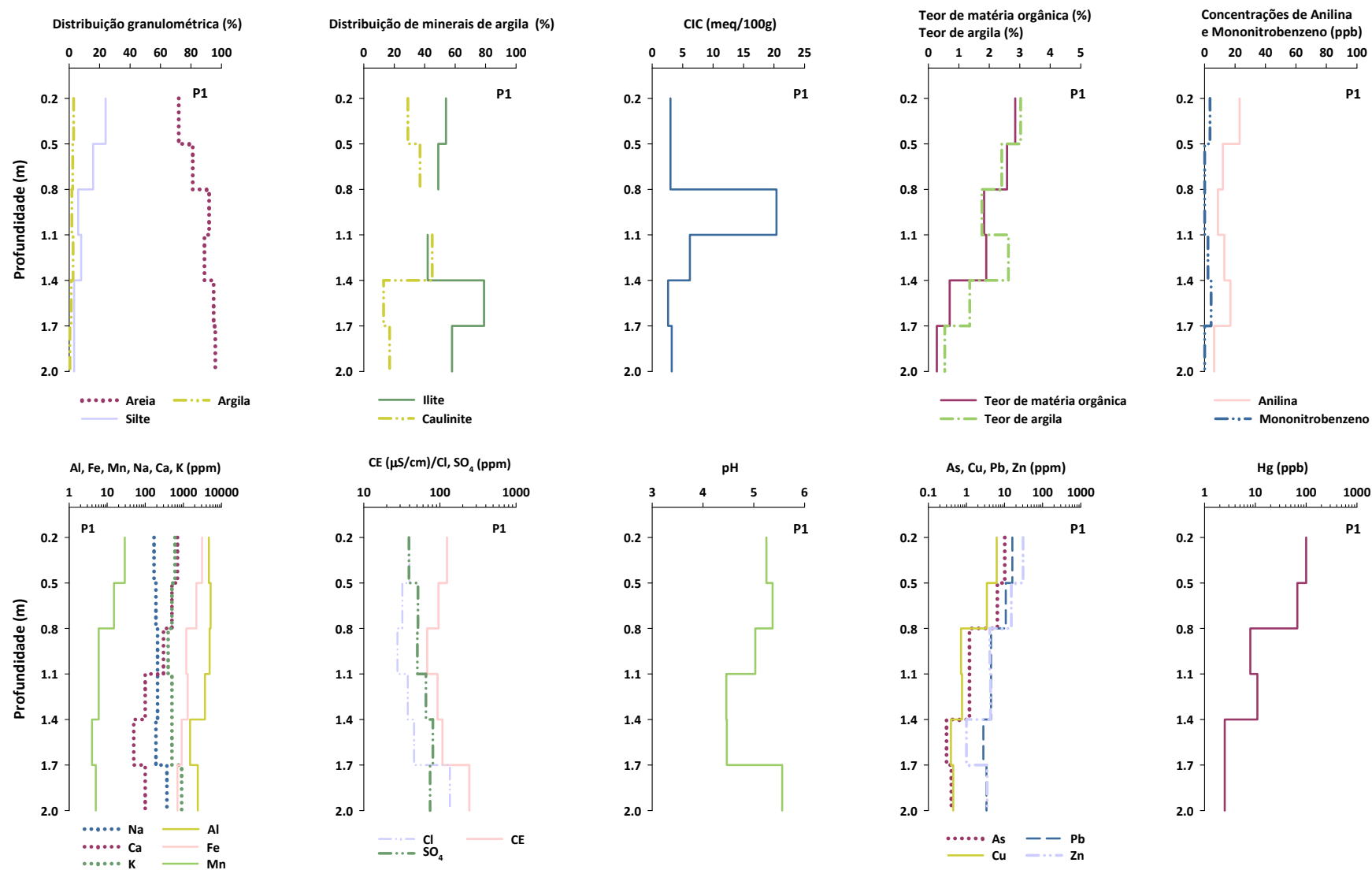


Figura 6.12- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 1.

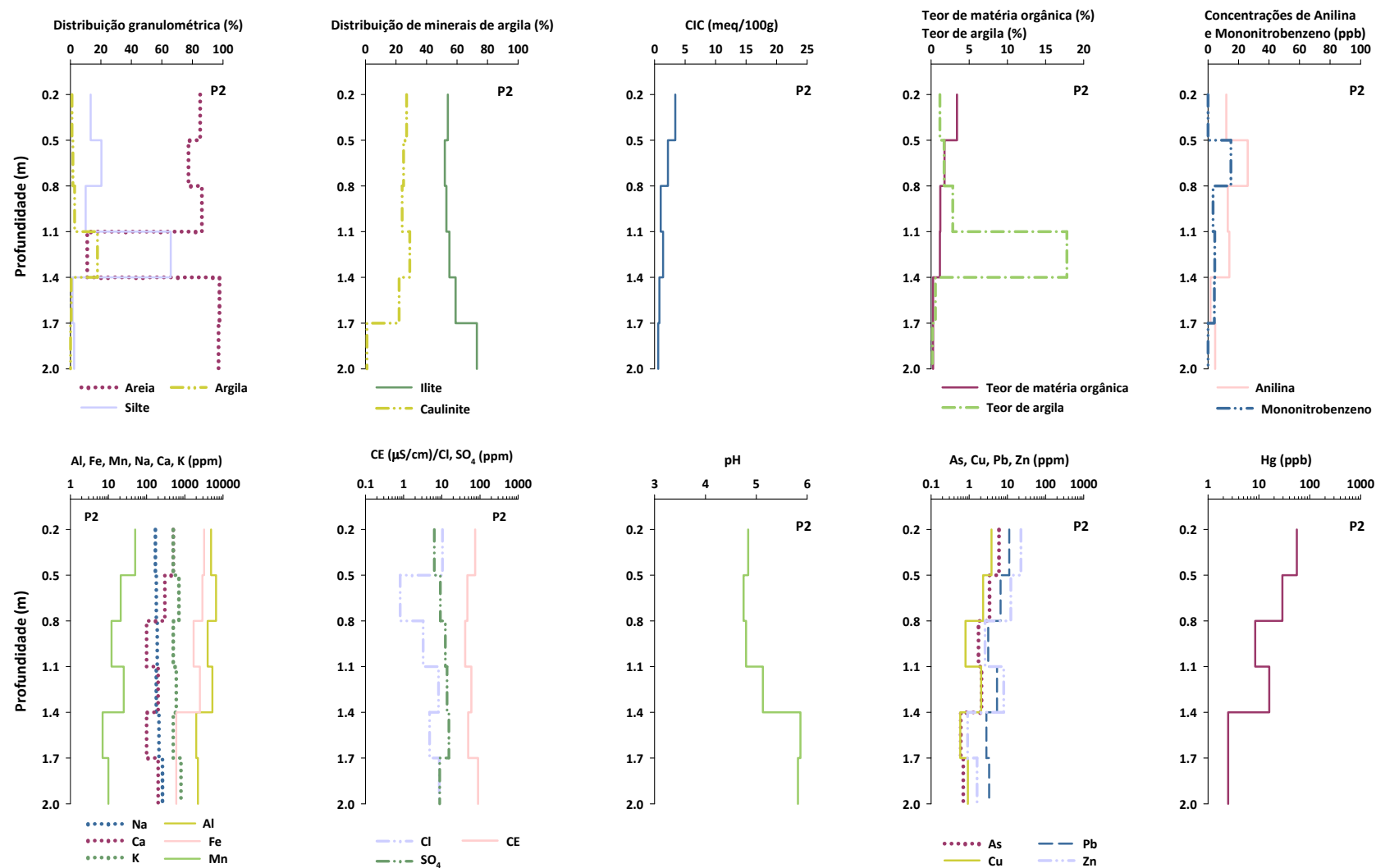


Figura 6.13- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 2.

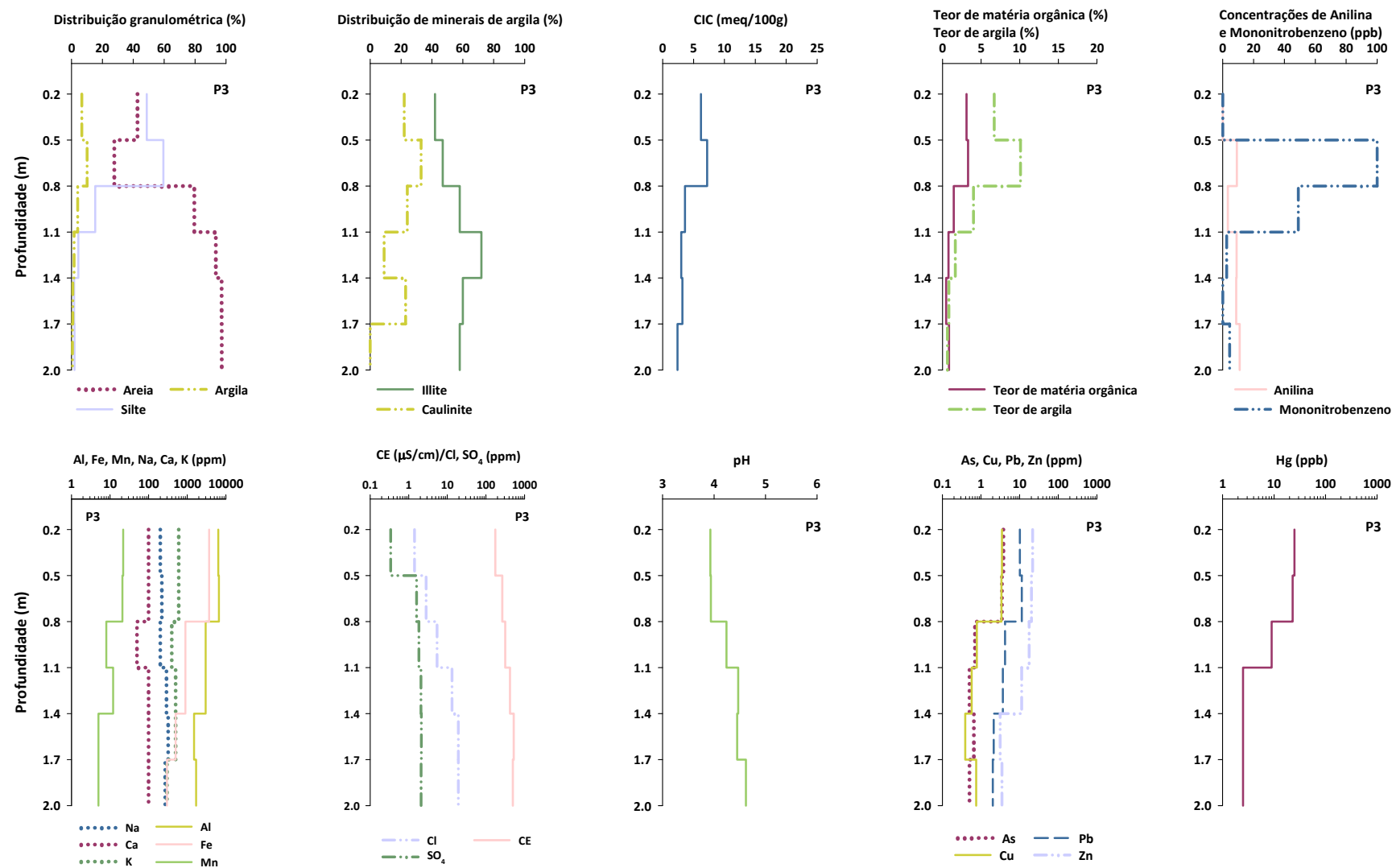


Figura 6.14- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 3.

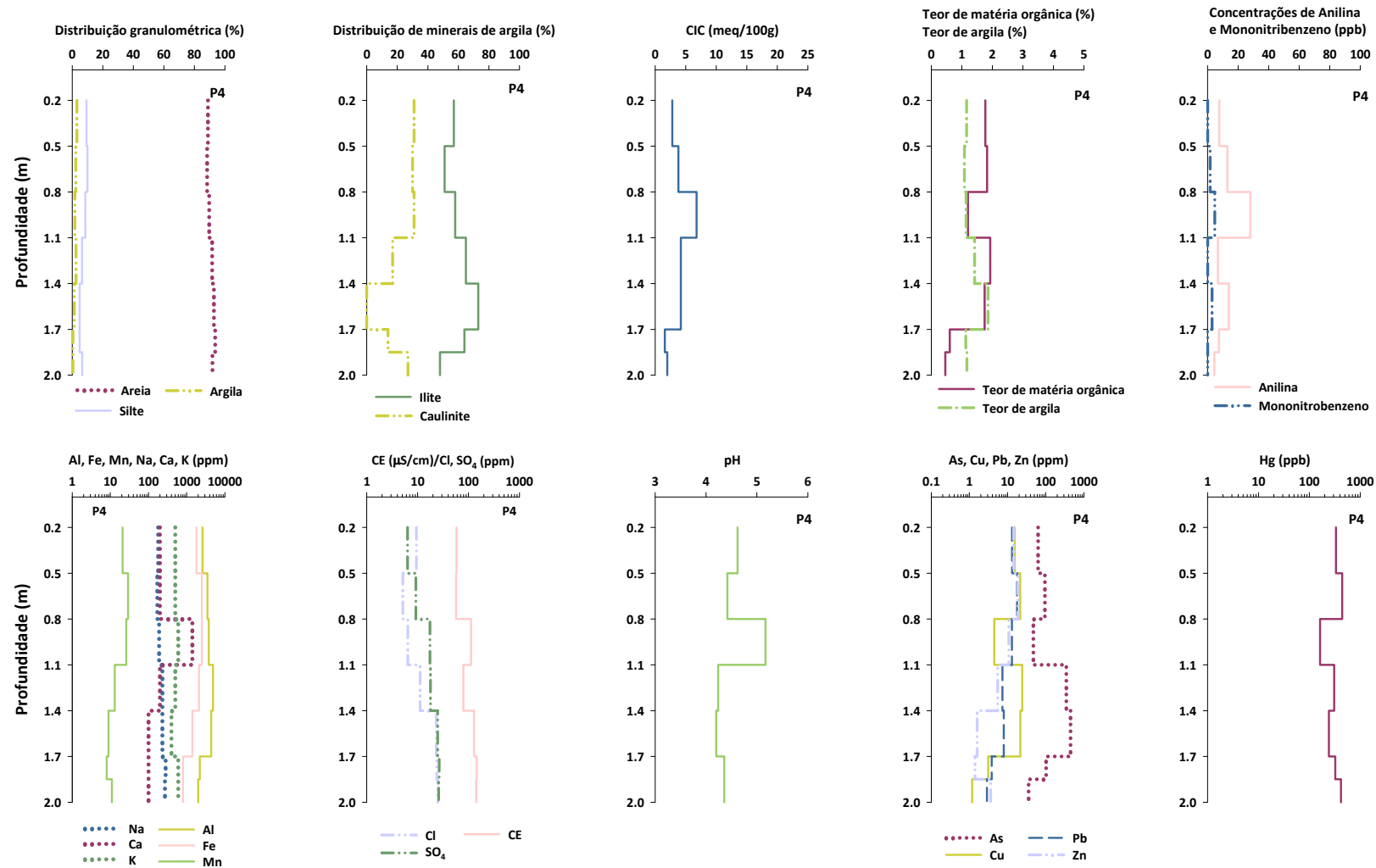


Figura 6.15- Padrões de distribuição dos parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos do perfil 4.

Regra geral, os dados de granulometria dos sedimentos analisados revelam que a zona não saturada do sistema aquífero apresenta uma matriz predominantemente arenosa, com uma componente de fracções finas (silte e argila) que oscila sensivelmente entre 10 e 30%, e teores de argila pouco expressivos, normalmente inferiores a 5% (Figura 6.16). Contudo, esta distribuição não é uniforme ao longo do perfil e parece condicionar o padrão de distribuição de outros parâmetros. As fracções finas decrescem em profundidade à semelhança dos teores de matéria orgânica e da capacidade de intercâmbio catiónico.

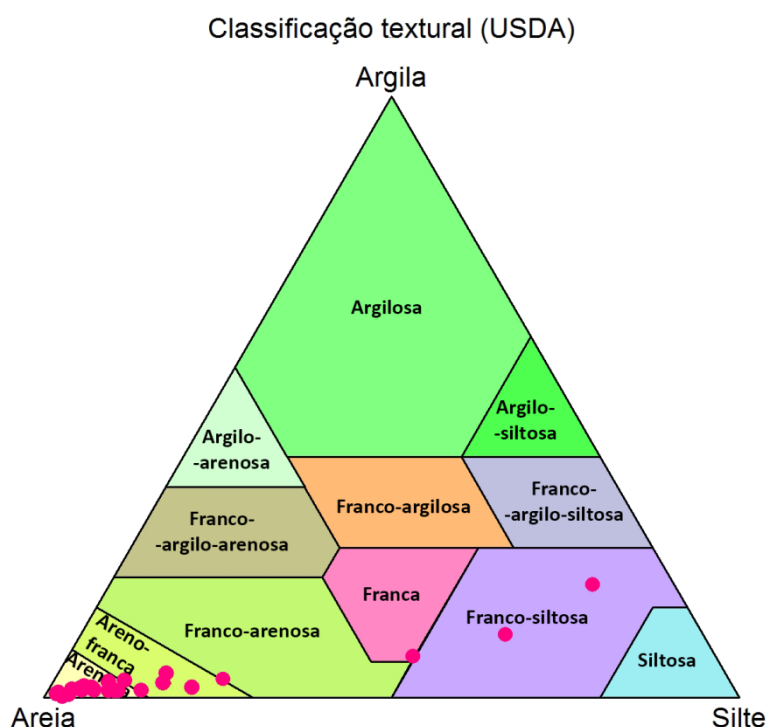


Figura 6.16- Classificação das texturas dos sedimentos da zona não saturada do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo segundo a classificação do *United States Department of Agriculture* (USDA).

Os sedimentos analisados apresentam capacidades de intercâmbio catiónico, em média, inferiores a 4 meq/100g. No entanto, na secção compreendida entre os 80 e 110 cm de profundidade do perfil 1 destaca-se um valor anormalmente elevado (CIC = 20,4 meq/100g) em comparação com os demais valores deste parâmetro. A textura predominantemente arenosa dos sedimentos e os baixos teores de matéria orgânica (92% de areias e 1,8% de matéria orgânica) nessa secção indiciam que poderá ter ocorrido um erro na determinação deste parâmetro nesta amostra específica. O próprio laboratório também considerou o valor

bastante elevado tendo em consideração o carácter arenoso da amostra mas comunicou que não pôde repetir a determinação por não dispor de mais amostra para o efeito.

A baixa capacidade de intercâmbio catiónico dos sedimentos da zona não saturada do sistema aquífero é consistente com as percentagens diminutas da fracção argilosa, com os minerais de argila predominantes (ilites e caulinites), e com os baixos teores de matéria orgânica, em média da ordem dos 1,5%. Estes padrões de distribuição parecem determinar os padrões de distribuição dos elementos químicos.

As distribuições em profundidade do ião cálcio, que no conjunto dos catiões intermutáveis apresenta maior afinidade para o intercâmbio ($\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$), seguem aproximadamente o padrão de distribuição da capacidade de intercâmbio catiónico, enquanto sódio e potássio, com menor afinidade para o intercâmbio, apresentam concentrações sensivelmente constantes ao longo dos perfis.

Também a distribuição dos metais seleccionados segue o padrão de distribuição das fracções finas, da matéria orgânica e da capacidade de intercâmbio catiónico, o sugere a associação destas espécies químicas à matéria orgânica e à fracção argilosa. Com efeito, os metais tendem a concentrarem-se nas fracções finas dos sedimentos, acrescido do facto de apresentarem grande afinidade para a matéria orgânica, com a qual formam complexos organometálicos. Outro factor que parece controlar a distribuição de metais é o pH, dado que as concentrações de metais decrescem em profundidade com o aumento do pH. Os padrões de distribuição de pH são consistentes com a distribuição de matéria orgânica uma vez que esta promove a acidez do meio. De acordo com a classificação do *Institut National de la Recherche Agronomique* (França) citada em Pansu & Gautheyrou (2003), os sedimentos da zona de estudo são muito ácidos a ácidos.

Normalmente as concentrações médias de metais nos sedimentos de cada perfil seguem o padrão $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Hg}$, com excepção do perfil 4 onde o padrão observado é $\text{As} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Hg}$ (Tabela 6.4).

Observa-se ainda que as concentrações médias de arsénio, cobre e mercúrio neste perfil são significativamente superiores às registadas nos outros perfis, reflectindo a sua localização relativamente à vala de S. Filipe, um dos focos de contaminação da zona de estudo.

Tabela 6.4- Concentrações médias de arsénio, cobre, chumbo, zinco e mercúrio em cada perfil de sedimentos da zona de estudo.

Metais	As	Cu	Pb	Zn	Hg
P1	3.3	2.0	7.0	9.8	31.8
P2	2.3	1.7	5.4	8.1	19.2
P3	1.6	1.6	5.7	13.0	10.8
P4	162.3	13.1	9.4	8.0	318.7
<i>concentrações expressas em ppm com excepção de Hg (ppb)</i>					

Observa-se ainda que as concentrações médias de Hg diminuem significativamente com o aumento da distância ao CQE.

Os metais apresentam ainda grande afinidade com os óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, normalmente presentes na fracção argilosa. Os padrões de distribuição destes três elementos são semelhantes entre si e consistentes com os padrões de distribuição dos metais, ou seja, decrescem gradualmente em profundidade. Contudo, as concentrações destes elementos foram determinadas na fracção < 2 mm, pelo que no caso do alumínio e do ferro, apenas uma pequena fracção destas concentrações estará associada aos respectivos óxidos e hidróxidos, dado que estes elementos integram a composição de inúmeros minerais presentes noutras fracções granulométricas. O manganês, à semelhança dos metais, tende a concentrar-se nas fracções finas, integrando a composição de um número muito inferior de minerais e em menores proporções, o que se reflecte em concentrações significativamente inferiores às de alumínio e ferro.

Os perfis de condutividade eléctrica e da concentração de cloretos revelam um aumento da concentração de sais em profundidade. A natureza arenosa da matriz da zona não saturada, a diminuta componente argilosa, os minerais de argila predominantes e os baixos teores de matéria orgânica revelam um meio onde os processos de (ad/ab)sorção não terão grande expressão e onde a lixiviação dos diferentes elementos ou compostos para a zona saturada se encontra favorecida. Os valores de condutividade eléctrica dos sedimentos, compreendidos entre 41 e 529 $\mu\text{S}/\text{cm}$, são relativamente baixos e podem ser indicadores de que a lixiviação pode ser um processo que condiciona a concentração das espécies químicas na zona não saturada.

Anilina e mononitrobenzeno encontram-se presentes nos sedimentos da zona não saturada, embora em pequenas concentrações, inferiores a 1% da massa de solo. A distribuição aleatória destes dois compostos sugere que a sua presença possa ocorrer sob a forma dissolvida ou sob a forma de pequenas gotas ou filmes retidos no espaço poroso da matriz arenosa. Geralmente, as concentrações de anilina são superiores às de mononitrobenzeno, excepto em duas amostras do perfil 3, onde se registam concentrações de mononitrobenzeno de 100 ppb e 49 ppb. Estas duas concentrações são as mais elevadas dos dois compostos analisados e surpreendentemente foram detectadas em amostras a jusante da lagoa de Veiros.

6.4. Avaliação preliminar da capacidade de atenuação natural da zona não saturada

As propriedades e correspondentes padrões de distribuição dos parâmetros determinados indicam que na área correspondente à zona de estudo, a zona não saturada é pouco reactiva, apresenta capacidade de retenção limitada, e permeabilidade significativa, o que favorece a migração de contaminantes em direcção à zona saturada do aquífero.

Efectivamente a matriz é predominantemente arenosa. A fraca componente argilosa é dominada por ilites e caulinites, minerais de argila com fraca capacidade de intercâmbio catiónico, e os teores de matéria orgânica são baixos. Estas características vão limitar os processos de (ad/ab)sorção em geral, assim como os processos de intercâmbio catiónico. Os baixos teores de matéria orgânica especificamente vão limitar os processos de complexação de metais.

A acidez do meio constitui outro factor que limita bastante alguns processos de atenuação natural de contaminantes. Com efeito, o pH ácido da zona não saturada favorece a dissolução de fases minerais como os carbonatos e os óxidos e hidróxidos alumínio, ferro e manganês, que contribuem significativamente para a retenção de contaminantes, condicionando reacções de precipitação, adsorção e complexação. Em contrapartida, a acidez do meio é favorável a alguns processos de biodegradação, nomeadamente a redução anaeróbia de cloro (Wiedemeier, 1998), mas poderá ser limitante para outros.

No caso particular da anilina e do mononitrobenzeno, o transporte e o destino ambiental destes dois compostos depende não só das características do meio mas também das suas propriedades físico-químicas intrínsecas (Tabela 6.5).

Tabela 6.5- Propriedades físicas e químicas da anilina e do mononitrobenzeno

Composto	Número CAS	Densidade [†]	Viscosidade [†]	Solubilidade na água [†]	Pressão de vapor [‡]	Constante da lei de Henry [‡]	K _{oc} [‡]
	—	g/cm ³	cP	mg/L	mmHg	atm.m ³ /mol	L/Kg
Anilina	62-53-3	1.02 (20°C)	4.35 (20°C)	36000 (25°C)	0.667 (25°C) [†]	0.00000202 [†]	43.8 - 3870 [†]
Nitrobenzeno	98-95-3	1.2 (20°C)	1.86 (25°C)	2090 (25°C)	0.25 (25°C) [†]	0.000024 [†]	30.6 - 370 [†]
<i>fonte: [†] Hazard Substances Data Base; [‡] US EPA (1998)</i>							

Estes compostos podem ser libertados para o meio sob a forma de uma FLNA ou sob a forma dissolvida numa mistura aquosa (secção 5.4.6), podendo ou não migrar para a zona saturada do aquífero dependendo da quantidade de contaminantes libertados e do carácter contínuo ou episódico da libertação.

Apesar das concentrações de anilina e mononitrobenzeno detectadas nas amostras não indicarem a presença de uma fonte de FLNAs, esta hipótese não pode ser excluída já que estes contaminantes apresentam padrões de distribuição na subsuperfície bastante complexos.

A exploração do cenário de destino ambiental mais complexo destes dois compostos parte do princípio que estes contaminantes entram no meio sob a forma de FLNAs decorrentes de fugas contínuas das condutas de eliminação de efluentes.

Quando libertados no meio sob a forma de FLNAs, estes compostos com densidades superiores à da água ($\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g/cm}^3$) tendem a migrar em direcção à zona saturada por acção da gravidade específica e da viscosidade dinâmica, ocorrendo normalmente alguma dispersão lateral. Este processo de migração é favorecido pela porosidade do meio e pelo teor de humidade, presumivelmente elevado atendendo à reduzida espessura da zona não saturada e às características climáticas húmidas da região.

O teor de humidade da zona não saturada é um factor de grande importância no transporte dos contaminantes orgânicos uma vez que pode afectar o potencial de retenção dos mesmos devido à molhabilidade do espaço poroso. A molhabilidade é uma propriedade relacionada com

o revestimento preferencial de uma superfície sólida por um fluido, num sistema com múltiplos fluidos, como é o caso da zona não saturada. Normalmente esta zona encontra-se parcialmente humedecida pela água, sendo o espaço poroso ocupado pela água, pelos compostos orgânicos em e pelo ar. Regra geral, a água é o agente molhante e vai revestir preferencialmente as paredes do espaço poroso ocupando as superfícies dos poros e os poros de menores dimensões, relegando os contaminantes para as aberturas de maiores dimensões (EPA, 2004).

Contudo, a distribuição de humidade na zona não saturada não é, normalmente, uniforme e a retenção de compostos orgânicos vai ser dominada por forças capilares. Como tal, pequenas gotas ou nódulos de anilina e mononitrobenzeno podem ficar retidos no espaço intergranular à saturação residual⁽¹³⁾, ou revestir os grãos da matriz sob a forma de pequenos filmes. Estas características vão determinar uma distribuição muito heterogénea de contaminantes orgânicos na zona não saturada. Estas fases residuais retidas na matriz da zona não saturada ficam sujeitas a vários processos de atenuação natural: volatilização, adsorção, dissolução e biodegradação. A importância de cada um destes processos depende das características do meio e das características intrínsecas dos contaminantes.

As baixas pressões de vapor da anilina e do mononitrobenzeno e os valores da constante da lei de Henry (Tabela 6.5) não fazem prever que a volatilização constitua um processo de destino ambiental preferencial. De acordo com a US EPA (1994, 1995), tanto a anilina como o mononitrobenzeno volatilizam muito lentamente dos solos. Acresce ainda o facto de que se estes contaminantes entrarem no meio na fase dissolvida, é pouco provável que gerem plumas de vapor significativas (*Wisconsin Department of Natural Resources*, 2003).

Apesar de a anilina apresentar um potencial de adsorção à matéria orgânica no solo moderado (US. EPA, 1994), os baixos teores de matéria orgânica determinados não fazem prever que este seja um processo importante de retenção deste composto na zona não saturada. De acordo com *Hazard Substances Data Bank* (HSDB), os potenciais do mononitrobenzeno para a adsorção em solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica são baixos pelo que, à semelhança da

⁽¹³⁾ De acordo com Cohem & Mercier (1993), a saturação residual corresponde à quantidade de composto retida no espaço poroso relativamente à capacidade de retenção máxima dos sedimentos, sendo expressa como uma percentagem do volume poroso total. A propensão do composto para ficar retido é função da distribuição das dimensões dos poros do meio, da molhabilidade, da viscosidade e densidade do composto, da tensão interfacial, e dos gradientes hidráulicos.

anilina, não é previsível que este composto fique retido na zona não saturada por este processo.

As solubilidades limitadas de anilina e mononitrobenzeno na água (Tabela 6.5) limitam a dissolução de fases residuais, eventualmente retidas no espaço poroso da matriz arenosa da zona não saturada, pelos sucessivos episódios de recarga, o que potencia a persistência da contaminação por estes compostos. Em contrapartida, anilina e mononitrobenzeno dissolvem facilmente na maioria dos solventes orgânicos, alguns dos quais detectados nos efluentes industriais e nas águas subterrâneas (tetracloroetileno, clorobenzeno, benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano) o que, dependendo dos teores de humidade, poderá potenciar a presença de fases dissolvidas retidas no espaço poroso das formações arenosas.

Anilina e mononitrobenzeno podem ainda ser alvo de biodegradação, tal como já referido na secção 5.4.6.1.3. De acordo com a síntese apresentada na Tabela 5.11, a biodegradação destes compostos ocorre preferencialmente em ambiente oxidante mediada por bactérias aeróbias. Apesar de não se terem realizado medições de Eh nas amostras da zona não saturada, é provável que o ambiente redox predominante seja oxidante tendo em consideração que a sua reduzida espessura (≈ 2 m) e a permeabilidade das formações arenosas favorecem a circulação de oxigénio através da infiltração e percolação da água decorrente da precipitação. De acordo com a análise efectuada, é provável que as condições redox do meio favoreçam a biodegradação dos compostos em análise, desde que existam no meio os microorganismos responsáveis pela degradação destes compostos. Contudo, foram detectadas concentrações destes dois contaminantes no meio aquífero, pelo que a capacidade de biodegradação da zona não saturada poderá estar limitada (nomeadamente pelo consumo de oxigénio) em pontos muito localizados. Estes pontos poderão corresponder aos pontos de entrada de contaminantes no meio a partir das condutas subterrâneas de eliminação de efluentes.

6.5. Modelo conceptual da zona de estudo

Na Figura 6.17 apresenta-se o modelo conceptual da migração de compostos orgânicos como a anilina e o mononitrobenzeno na zona de estudo.

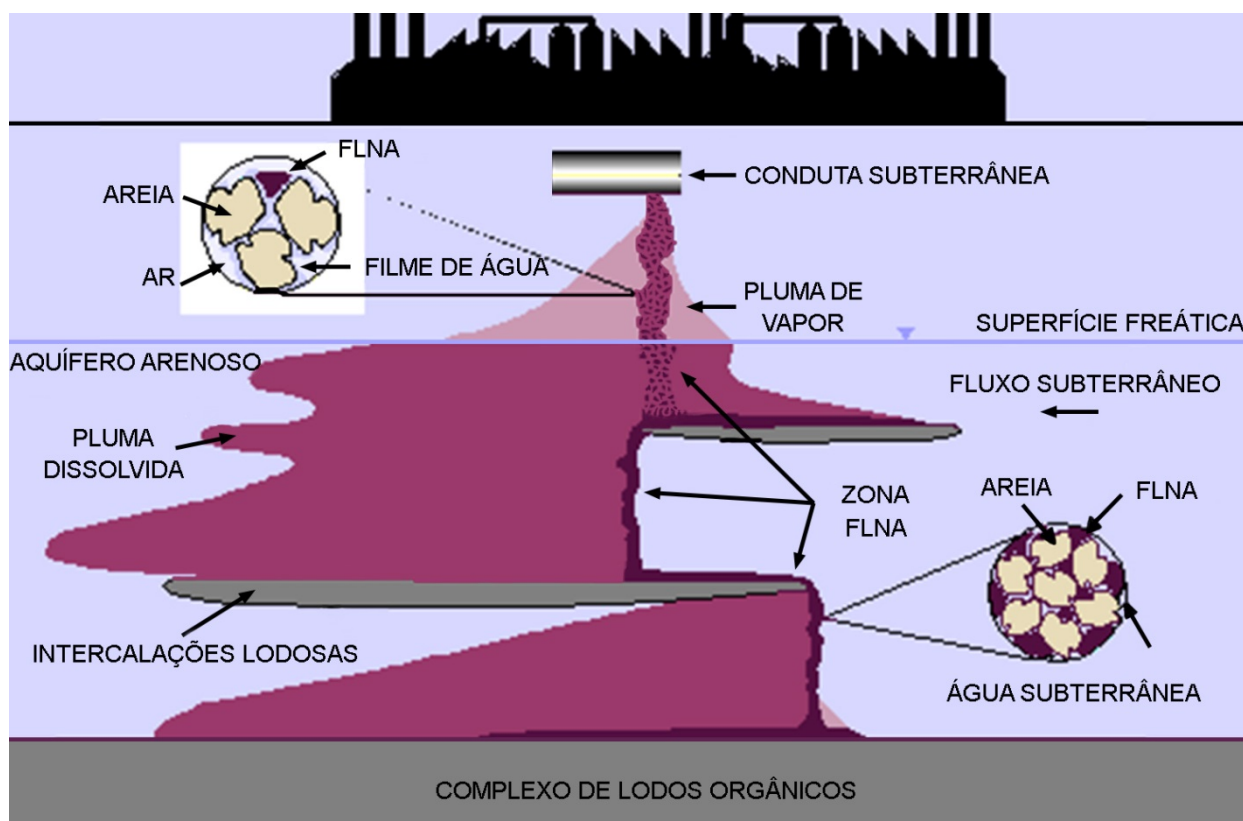


Figura 6.17- Modelo conceptual dos processos de migração da anilina e do mononitrobenzeno no aquífero superficial na zona de estudo (Adaptado de Jackson, 1998).

O modelo proposto assume que os compostos dão entrada na subsuperfície a partir de fugas contínuas nas condutas subterrâneas de eliminação dos efluentes industriais, considera que podem estar presentes FLNAs no meio, e descreve os potenciais destinos ambientais destes compostos tanto na zona não saturada como na zona saturada do aquífero superficial.

Presumivelmente, maior parte da massa contaminante dá entrada na subsuperfície na fase dissolvida, não sendo de excluir a possibilidade de existirem formas residuais de FLNAs de anilina e mononitrobenzeno no meio. A pluma dissolvida tende a migrar em direcção à zona saturada do aquífero, presumindo-se que a massa de FLNAs, a existir, será pequena, constituindo uma forma residual de FLNA que tende a ficar retida no espaço poroso da matriz

arenosa. A retenção de fases dissolvidas e pequenas gotas ou filmes de anilina e mononitrobenzeno no espaço poroso da matriz estará condicionada aos teores de humidade.

A natureza arenosa, pobre em fracções finas e matéria orgânica da matriz da zona não saturada não favorece a retenção dos contaminantes por adsorção, e as baixas pressões de vapor destes dois compostos indicam capacidade limitada de gerarem plumas de vapor, principalmente a partir das fases dissolvidas, prevendo-se que as fases de vapor não tenham grande dispersão.

Na zona saturada os processos de migração das fases dissolvidas são fundamentalmente controlados pela velocidade e direcção do fluxo, enquanto as fases residuais de FLNAs, a existirem, tendem a ficar retidas no meio poroso por forças capilares desenvolvidas pela tensão que se gera entre as interfaces dos líquidos orgânicos e da água. Na maior parte dos meios porosos, nem mesmo gradientes hidráulicos relativamente elevados conseguem mobilizar estas formas residuais, que retidas se dissolvem lentamente no fluxo subterrâneo, dando origem a plumas aquosas. Dado que a solubilidade da maior parte dos líquidos orgânicos na água é relativamente baixa, e as velocidades do fluxo subterrâneo são também elas baixas, as formas residuais das FLNAs podem constituir fontes de contaminação com grande persistência no tempo. De facto, podem-se passar várias décadas, e nalguns casos centenas de anos, até que todo o líquido orgânico residual seja consumido por processos naturais. Dada a natureza esporádica e tortuosa das ocorrências de FLNAs nas zonas de emissão, as correspondentes plumas dissolvidas vão exibir grande variabilidade espacial em termos de concentrações. No actual estado de conhecimento da zona de estudo, deverá ainda considerar-se a possibilidade das FLNAs se acumularem nos horizontes de baixa permeabilidade correspondentes às intercalações lodosas e camada de lodos orgânicos com comportamento aquitardo. Estas acumulações de FLNAs são igualmente alvo de lenta dissolução dos compostos, gerando também elas plumas dissolvidas.

As concentrações de anilina e mononitrobenzeno no aquífero podem ser alvo de biodegradação, dependendo da existência de microorganismos capazes de degradar os contaminantes e das condições redox do meio.

Os estudos de contaminação realizados nas águas subterrâneas revelaram que as plumas dissolvidas de anilina e mononitrobenzeno atingem captações de água particulares, algumas

6. Contaminação da Zona não Saturada

utilizadas para rega, e de acordo com as direcções de fluxo subterrâneo determinadas, podem atingir o esteiro de Estarreja.

7. MODELO DE FLUXO

Os modelos constituem actualmente uma ferramenta extremamente útil e apelativa no processo de resolução de problemas que afectam os sistemas hidrogeológicos, sejam de natureza quantitativa ou de natureza qualitativa. As capacidades que os modelos apresentam de simulação, interpretação e previsão de cenários são sobretudo úteis nos campos mais práticos das engenharias e do planeamento e gestão de recursos hídricos, embora não seja de descurar a sua importância no campo meramente científico. De facto, os modelos constituem uma das maneiras mais eficazes de organizar e sintetizar dados de campo e orientar a recolha posterior de dados adicionais, uma vez que se pode identificar zonas onde são necessários e/ou essenciais dados de campo detalhados para que o modelo constitua a melhor reprodução possível do sistema real. A qualidade e a distribuição espacial dos dados são cruciais, especialmente quando se pretende utilizar o modelo para fins de previsão.

Não obstante as grandes vantagens oferecidas pela modelação, os modelos comportam sempre um grau de incerteza que deverá estar omnipresente em qualquer interpretação, reconstituição, avaliação ou tomada de decisão que se faça com base nas previsões geradas. Este grau de incerteza decorre não só de aspectos meramente técnicos, como seja a precisão dos cálculos (*hardware/software*), mas sobretudo das simplificações que se têm forçosamente que introduzir na complexidade dos sistemas reais, sob pena de tornar a modelação impraticável.

Os vários trabalhos de investigação realizados na zona industrial de Estarreja, sobretudo desde os anos 80 até à actualidade (Secção 1.3), permitiram entender o funcionamento do sistema aquífero Quaternário de Aveiro naquela zona e os problemas de contaminação que o afectam.

Efectivamente, três décadas de investigação viabilizaram a recolha de dados do sistema aquífero de natureza diversa (litoestratigráfica, piezométrica, hidráulica, geofísica, hidroquímica) e em número suficiente para formular um modelo conceptual da zona que reproduz o mais fielmente possível as condições reais do sistema, sintetizando as principais características hidrogeológicas e de contaminação. O modelo conceptual formulado para o fluxo subterrâneo é suficientemente robusto para viabilizar o desenvolvimento de um modelo numérico do sistema aquífero na zona de estudo. Uma vez calibrado, o modelo poderá simular trajectórias de partículas que permitem conhecer a componente advectiva do transporte, constituindo por isso um passo intermédio entre o modelo de fluxo subterrâneo e o modelo de transporte reactivo.

Adicionalmente, o modelo de fluxo calibrado poderá dar o suporte necessário à modelação posterior do transporte reactivo de contaminantes, ferramenta de grande importância na gestão e avaliação de risco de locais contaminados, dado que não só permite avaliar e prever os efeitos das actividades contaminantes de forma eficaz, como também testar e antever a eficácia das medidas de remediação que se considerem necessárias aplicar com vista à reabilitação do pesado passivo ambiental que afecta a zona industrial de Estarreja, representando por isso uma vantagem ambiental e económico-financeira considerável.

7.1. Modelos matemáticos de fluxo subterrâneo

Existem vários tipos de modelos que se podem utilizar na resolução de problemas hidrogeológicos. Contudo, com o advento dos computadores os modelos matemáticos foram alvo de grande desenvolvimento, apresentando grandes vantagens sobre os modelos físicos e analógicos: são muito versáteis, expeditos e económicos. Em contrapartida, pode-se fazer um uso inadequado do modelo, não só pela dificuldade na discretização dos processos contínuos, como também pelo facto de alguns processos físicos serem difíceis de representar matematicamente, uma vez que nem sempre existem funções matemáticas que os descrevam convenientemente.

Em hidrogeologia, o modelo matemático simula o fluxo subterrâneo de maneira indirecta através de leis que regem os processos físicos que ocorrem no sistema, em articulação com equações que descrevem os níveis ou os fluxos de água ao longo das fronteiras do modelo –

condições de fronteira. Quando os problemas em análise são dependentes da variável tempo, é ainda necessária a equação que descreve a distribuição inicial de níveis piezométricos no sistema – **condições iniciais** (Anderson & Woessner, 1992).

As equações diferenciais parciais que descrevem o fluxo subterrâneo podem ser resolvidas matematicamente através de métodos analíticos ou de métodos numéricos. Apesar dos métodos analíticos fornecerem soluções exactas, estas nem sempre são possíveis de obter, uma vez que requerem que as propriedades e fronteiras do fluxo sejam muito bem idealizadas, talvez até de maneira irrealista.

Quando os problemas que afectam as águas subterrâneas são mais complexos, as equações de fluxo subterrâneo são resolvidas aplicando métodos numéricos. As variáveis contínuas são substituídas por variáveis discretas definidas numa malha de blocos ou células, de forma que a equação diferencial contínua, que define o nível piezométrico em qualquer ponto do domínio modelado, é substituída por um número finito de equações algébricas que definem o nível piezométrico em pontos específicos. Como tal, as soluções obtidas correspondem a aproximações e não a valores exactos. A resolução do modelo matemático de fluxo através de métodos numéricos requer o uso de uma aplicação informática que normalmente obtém as soluções numéricas através dos métodos de diferenças finitas ou de elementos finitos.

7.1.1. Leis que regem o fluxo subterrâneo

O fluxo subterrâneo é modelado através da descrição matemática e da articulação de duas equações: a equação do movimento – lei de Darcy – e a equação de continuidade – equação do balanço de massa – de onde resulta a **equação do fluxo subterrâneo**.

A **lei de Darcy** foi formulada estudando a dinâmica da água em meios porosos, particularmente descrevendo a relação empírica entre a velocidade de fluxo de um fluido com a variação da carga hidráulica, isto é, com o gradiente hidráulico, segundo a Equação [7.1]:

$$q = -K \text{grad } h \quad [7.1]$$

sendo:

- q o vector velocidade com componentes q_x , q_y e q_z ;
- K a condutividade hidráulica com componentes K_x , K_y e K_z ;
- h a carga hidráulica ou nível piezométrico;
- $grad\ h$ o vector gradiente com componentes $\partial h/\partial x$, $\partial h/\partial y$, e $\partial h/\partial z$.

Considere-se um Volume Elementar Representativo (VER) do meio aquífero, definido num sistema de eixos cartesiano com coordenadas rectangulares (x,y,z) , e com faces de dimensões Δx , Δy e Δz , conforme se ilustra a Figura 7.1:

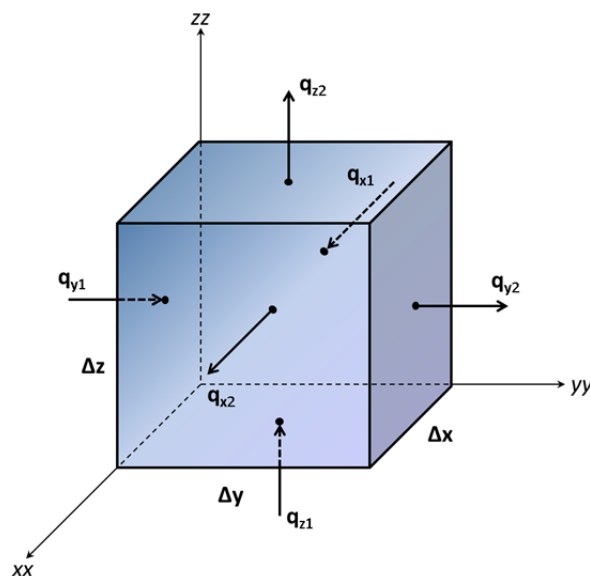


Figura 7.1- Volume elementar representativo

A **lei da conservação da massa** (Equação [7.2]) estabelece que a diferença entre a quantidade de massa de fluido que entra num VER e a quantidade que sai, durante um certo intervalo de tempo, é igual à variação da massa armazenada no VER durante o intervalo de tempo considerado, ou seja:

$$\text{Entradas} - \text{Saídas} = \text{Variação no armazenamento} \quad [7.2]$$

O balanço de massa ao longo da direcção de cada eixo cartesiano é dado pelas expressões:

$$\blacksquare \text{ Segundo a direcção } xx: q_{x1} \cdot \Delta y \Delta z - q_{x2} \cdot \Delta y \Delta z = (q_{x1} - q_{x2}) \cdot \Delta y \Delta z \quad [7.3]$$

$$\blacksquare \text{ Segundo a direcção } yy: q_{y1} \cdot \Delta x \Delta z - q_{y2} \cdot \Delta x \Delta z = (q_{y1} - q_{y2}) \cdot \Delta x \Delta z \quad [7.4]$$

$$\blacksquare \text{ Segundo a direcção } zz: q_{z1} \cdot \Delta x \Delta y - q_{z2} \cdot \Delta x \Delta y = (q_{z1} - q_{z2}) \cdot \Delta x \Delta y \quad [7.5]$$

Considerando todo o VER, o balanço de massa (Equação [7.2]) pode ser expresso matematicamente por:

$$(q_{x1} - q_{x2}) \cdot \Delta y \Delta z + (q_{y1} - q_{y2}) \cdot \Delta x \Delta z + (q_{z1} - q_{z2}) \cdot \Delta x \Delta y = - \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad [7.6]$$

onde a expressão do segundo membro da equação representa a variação no armazenamento, ou seja, a variação da massa de água (ΔV) armazenada no VER no intervalo de tempo considerado (Δt). Simplificando a Equação [7.6]:

$$\left[\frac{(q_{x1} - q_{x2})}{\Delta x} + \frac{(q_{y1} - q_{y2})}{\Delta y} + \frac{(q_{z1} - q_{z2})}{\Delta z} \right] \cdot \Delta x \Delta y \Delta z = - \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad [7.7]$$

$$\left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right] \cdot \Delta x \Delta y \Delta z = - \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad [7.8]$$

Uma vez que é necessário prever a existência de fontes de água (poços de injeção ou outras fontes de recarga) e/ou sumidouros (poços de extracção) no aquífero, há que adicionar à Equação [7.8] um termo W^* ⁽¹⁴⁾ que os representa:

$$\left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} - W^* \right] \cdot \Delta x \Delta y \Delta z = - \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad [7.9]$$

A variação da massa de água no armazenamento é representada pelo armazenamento específico (S_s), isto é, o volume de água libertado pelo armazenamento por cada alteração unitária no nível piezométrico (h), por unidade de volume de aquífero:

⁽¹⁴⁾ Este termo tem sinal positivo no caso de representar uma fonte de água, e sinal negativo quando representa um sumidouro.

$$S_s = -\frac{\Delta V}{\Delta h \Delta x \Delta y \Delta z} \quad [7.10]$$

Escrevendo ΔV em função de S_s e substituindo na Equação [7.9], vem:

$$\left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} - W^* \right] \cdot \Delta x \Delta y \Delta z = -S_s \frac{\partial h}{\partial t} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \quad [7.11]$$

Simplificando, obtém-se a **equação da continuidade**:

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = -S_s \frac{\partial h}{\partial t} + W^* \quad [7.12]$$

Articulando a equação da continuidade [7.12] com a equação de Darcy [7.1]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(-K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = -S_s \frac{\partial h}{\partial t} + W^* \quad [7.13]$$

Simplificando:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} - W^* \quad [7.14]$$

Considerando o meio isotrópico, $K_x = K_y = K_z$, a Equação [7.14] vem dada pela expressão:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial h}{\partial z} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} - W^* \quad [7.15]$$

Considerando que $\frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial h}{\partial x} \right) \cong K \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$, e que o mesmo é válido para as outras direcções do espaço, obtém-se a **equação do fluxo subterrâneo**:

$$K \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = S_s \frac{\partial h}{\partial t} - W^* \quad [7.16]$$

Considerando que a espessura do aquífero é praticamente constante, a Equação [7.16] pode ser expressa sob a forma:

$$T \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \right] = S \frac{\partial h}{\partial t} - W^* \quad [7.17]$$

onde $T = K.b$ e $S = S_s.b$, sendo T a transmissividade aquífera, e S o coeficiente de armazenamento.

Quando o fluxo se processa em regime estacionário ou de aproximadamente equilíbrio, não há variação dos níveis piezométricos com o tempo, pelo que a equação de fluxo subterrâneo [7.16] se simplifica para a forma:

$$K \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \right] = 0 \quad [7.18]$$

Simplificando, obtém-se a **equação de Laplace**:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0 \quad [7.19]$$

7.1.2. Condições de fronteira

Num modelo matemático, além de se definirem as leis que regem o fluxo, há ainda que definir as condições de fronteira e as condições iniciais, estas últimas quando se pretende modelar fluxos em regime transitório. A correcta selecção das condições de fronteira é um dos passos mais críticos na concepção do modelo, dado que uma fronteira mal definida pode conduzir a erros graves nos resultados.

As condições de fronteira são condições matemáticas que definem fronteiras ao fluxo no domínio a modelar, diferenciando-se três tipos:

- **Condição de Dirichlet ou nível específico:** esta condição descreve fronteiras onde os níveis piezométricos são conhecidos, e como tal podem ser utilizados no cálculo de outros níveis no domínio modelado;
- **Condição de Neumann ou fluxo específico:** esta condição descreve fronteiras onde os gradientes hidráulicos são conhecidos, e implicitamente os fluxos. Nestes casos, o nível

piezométrico é uma incógnita e deverá ser determinado como parte integrante do processo de resolução. Segundo Custódio & Llamas (2001), esta condição é particularmente indicada quando se pretende modelar um subdomínio do aquífero que não se encontre naturalmente delimitado por fronteiras físicas ou hidráulicas;

- **Condição de Cauchy, Robin, mista ou fluxo dependente do nível:** trata-se de uma combinação linear das duas condições anteriores, ou seja, os contornos são representados matematicamente como uma combinação linear do nível piezométrico e do fluxo. Normalmente calcula-se o fluxo para um determinado nível piezométrico da fronteira, pelo que a condição vai depender da diferença entre um determinado nível atribuído num dos lados da fronteira, e o nível calculado pelo modelo no outro lado.

7.2. Metodologia de modelação

De acordo com Anderson & Woessner (1992), para que a modelação de um certo domínio aquífero seja bem-sucedida e representativa da situação real, é aconselhável seguir uma série de procedimentos, resumidos de forma esquemática no organigrama da Figura 7.2, normalmente designados no seu conjunto como metodologia de modelação.

Quando se chega à conclusão de que é necessário um modelo numérico para solucionar determinado problema, há que estabelecer objectivamente a finalidade do modelo e iniciar todo um processo de concepção e execução do mesmo. A metodologia de modelação inclui a concepção, calibração, análise de sensibilidade e capacidade de previsão do modelo, podendo ainda incluir a selecção e a verificação da aplicação informática que irá ser usada. Nos parágrafos seguintes definem-se os vários procedimentos sugeridos na metodologia de modelação para o modelo da zona de estudo. Cada um destes procedimentos constitui um suporte na demonstração de que o modelo é capaz de produzir resultados significativos, ou seja, que o modelo é válido. O processo de validação do modelo engloba toda a metodologia de modelação descrita.

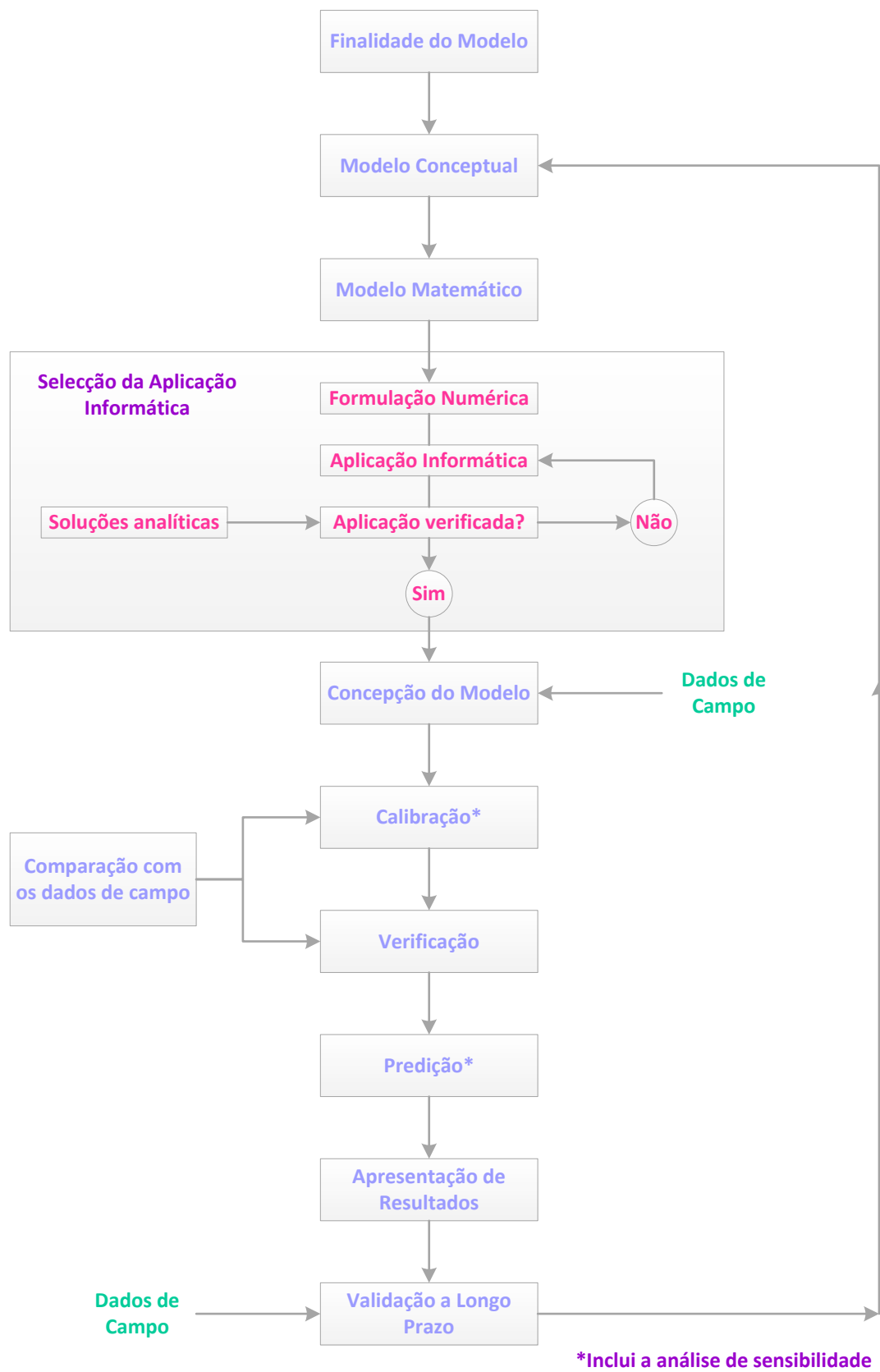


Figura 7.2- Procedimentos da metodologia de modelação (segundo Anderson & Woessner, 1992).

7.2.1. Finalidade do modelo

A modelação do fluxo subterrâneo constitui um pré-requisito imprescindível à modelação do transporte de contaminantes no sistema aquífero, pelo que em última análise o principal objectivo da modelação do fluxo subterrâneo na zona de estudo destina-se a dar suporte à modelação posterior do transporte reactivo de contaminantes, constituindo uma primeira abordagem nesse sentido.

O desenvolvimento do modelo numérico de fluxo viabiliza uma descrição do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja que permite, de uma maneira eficaz, avaliar o actual grau de conhecimento do seu funcionamento hidráulico. Com efeito, o desenvolvimento do modelo numérico de fluxo permitiu compilar uma série de dados dispersos por vários trabalhos realizados no passado na zona de estudo, mas também dados obtidos no âmbito da presente investigação, integrá-los, e assim testar e melhorar o modelo conceptual formulado para o sistema aquífero, e implicitamente aprofundar o conhecimento da dinâmica de fluxo subterrâneo local, nomeadamente através da simulação de trajectórias de partículas. Estas técnicas são bastante úteis na determinação de trajectórias e tempos de trânsito de contaminantes, a partir de fontes de emissão ou alvos receptores conhecidos, permitindo conhecer as características do transporte advectivo, constituindo por isso uma abordagem intermédia entre o modelo de fluxo e o modelo de transporte reactivo de contaminantes.

O modelo de fluxo subterrâneo, por si só, vai viabilizar inúmeras aplicações, desde orientar a recolha de dados adicionais para estudos futuros, fornecer informação quer para a implementação de redes de monitorização com objectivos específicos, quer para a realização de ensaios de campo, além de permitir avaliar o comportamento do sistema aquífero face a perturbações específicas que nele sejam introduzidas, desenvolver cenários e prever impactos decorrentes de alternativas hidrogeológicas, e conceber soluções práticas para problemas específicos, constituindo por tudo isto um precioso auxiliar de apoio à decisão.

7.2.2. Aplicação informática de modelação

A modelação do fluxo subterrâneo do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de Estarreja foi feita com a aplicação informática *MODFLOW-2005*[®] (Harbaugh, 2005). Trata-se de uma aplicação que simula tridimensionalmente o fluxo subterrâneo através do método das diferenças finitas com uma malha de células centradas. Esta aplicação foi lançada pela primeira vez pelo *United States Geological Survey* (USGS) em 1984 numa versão de domínio publico, e tem sido alvo de várias revisões, conforme comprovam as várias versões desde então lançadas: *MODFLOW-88*, *MODFLOW-96*, *MODFLOW-2000* (Harbaugh *et al.*, 2000; Hill *et al.*, 2000), e *MODFLOW-2005* (Harbaugh, 2005), a versão mais recente. Actualmente o *MODFLOW*[®] é a aplicação informática mais usada a nível mundial na simulação de fluxo subterrâneo, sendo considerada uma aplicação de referência na simulação e previsão das condições de fluxo subterrâneo e das interacções água superficial/água subterrânea.

Originalmente o *MODFLOW*[®] foi concebido para simular sistemas aquíferos onde:

- o fluxo se processa na zona saturada;
- a lei de Darcy é válida;
- a densidade e a viscosidade dinâmica da água subterrânea são constantes;
- as principais direcções da condutividade hidráulica horizontal (ou transmissividade) não variam dentro do sistema modelado.

O *MODFLOW*[®] apresenta uma estrutura modular, e cada funcionalidade de simulação tem sido exaustivamente testada e verificada. A aplicação recorre a séries de dados de entrada para construir e resolver as equações do fluxo subterrâneo no sistema aquífero. Além disso, encontra-se disponível uma grande variedade de aplicações informáticas, concebidas pelo USGS, outras agências federais dos EUA e empresas privadas, para analisar dados de campo e construir séries de dados de entrada para o *MODFLOW*[®], assim como para ler os ficheiros de saída ou representar graficamente os resultados da modelação de maneira acessível.

A entrada de dados, o seu pré-processamento, a criação dos ficheiros de entrada, e a leitura dos ficheiros de saída do *MODFLOW*[®], foram gerados pela interface gráfica *Visual*

MODFLOW®2011.1, um pré e pós-processador do *MODFLOW*® desenvolvido pela *Schlumberger Water Services*. O *Visual MODFLOW* ®2011.1 permite ainda a visualização gráfica dos resultados da modelação de fluxo.

7.2.3. Modelo conceptual

A realidade de qualquer sistema hidrogeológico é demasiado complexa para que a sua reconstituição integral seja exequível em termos de modelação. Nesse sentido formulou-se um modelo conceptual do sistema aquífero que procurou reter as principais características que são relevantes para explicar o funcionamento hidrogeológico do sistema aquífero Quaternário de Aveiro dentro da área modelada, constituindo um suporte na construção do modelo de fluxo numérico.

O modelo conceptual formulado expressa a interpretação das principais características, processos e interacções hidrodinâmicas com relevância na modelação do fluxo subterrâneo, descritos em detalhe particularmente no Capítulo 3 (Hidrogeologia), mas também nos Capítulos 2 (Geologia) e 4 (Recarga Subterrânea), tendo havido o cuidado de avaliar muito claramente o grau de detalhe a ser negligenciado para que as simplificações não comprometessem a adequada reprodução do comportamento do sistema aquífero.

Assim, o modelo conceptual proposto na Figura 7.3 corresponde à síntese das características essenciais da geometria e funcionamento hidrodinâmico do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de Estarreja.

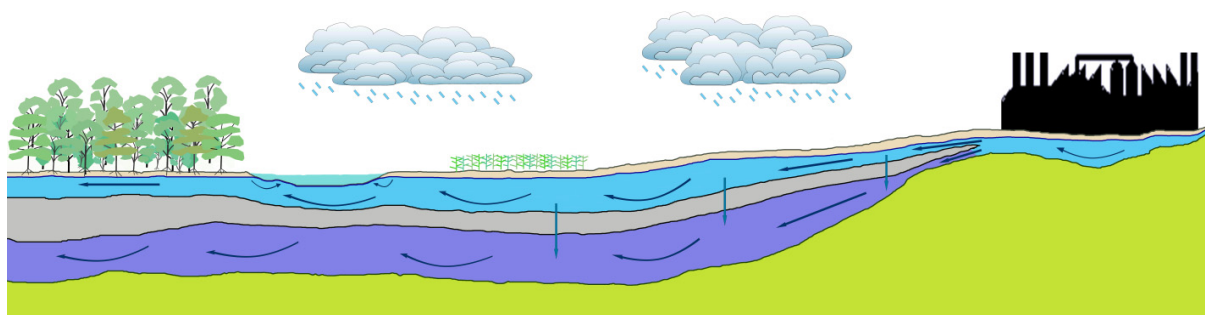


Figura 7.3- Modelo conceptual do funcionamento hidráulico do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo, segundo um perfil com orientação E-W. A escala vertical encontra-se exagerada 12,5 vezes relativamente à escala horizontal.

O modelo representa um perfil do sistema aquífero com direcção Este – Oeste e integra dados litoestratigráficos decorrentes das sondagens realizadas na zona. A escala vertical foi exagerada 12,5 vezes relativamente à escala horizontal.

No modelo destaca-se ainda o uso e ocupação de solo, nalguns casos associados às principais actividades económicas desenvolvidas na região, indústria e agricultura, responsáveis pela contaminação detectada nas águas subterrâneas do aquífero superficial, com especial destaque para a actividade industrial.

O desenvolvimento do modelo conceptual do sistema aquífero contemplou:

- a definição da área a ser modelada e dos correspondentes limites;
- a definição das unidades hidroestratigráficas;
- a definição do sistema de fluxo.

Cada um destes pontos será analisado em detalhe nos parágrafos seguintes.

▪ **Definição da área modelada e dos correspondentes limites**

A área modelada corresponde integralmente à zona de estudo (Figura 7.4). Trata-se de uma pequena área com 25 km², estabelecida numa zona compreendida entre o CQE e a lagoa de Veiros, onde em 2006 foi cartografada uma pluma de contaminantes no aquífero superficial (Ordens, 2007).

Esta área não se encontra delimitada por discordâncias geológicas ou inferências hidrogeológicas com excepção do limite este (e inferior) estabelecido por contactos geológicos discordantes entre a sequência sedimentar Quaternária e o substrato rochoso constituído por xistos pré-Câmbricos a Este e grés do Cretácico a Oeste. Estas litologias apresentam condutividades hidráulicas suficientemente baixas para serem consideradas, em termos práticos, como materiais impermeáveis. Os limites Norte, Sul e Oeste foram estabelecidos pelas linhas da quadrícula quilométrica UTM, fuso 29 – elipsóide internacional *datum* europeu da folha nº 163 da Carta Militar de Portugal 1:25 000 do Instituto Geográfico do Exército, respectivamente 4 516 000, 4 511 000, e 532 000 (Figura 7.4).

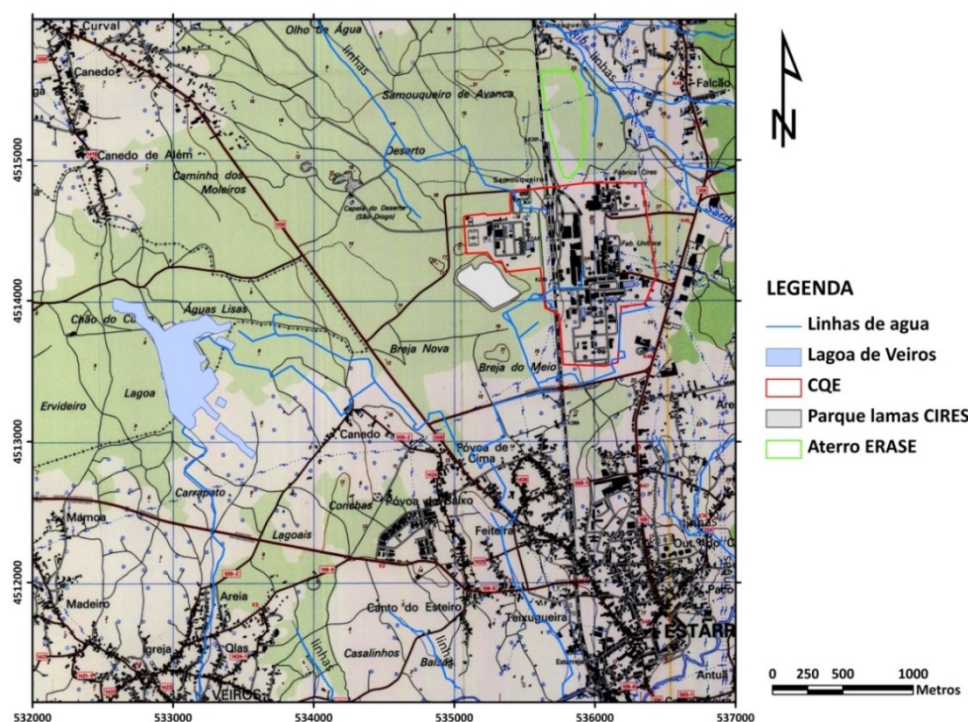


Figura 7.4- Área definida para a zona de estudo na envolvente do Complexo Químico de Estarreja

Em termos de modelação, a opção mais adequada teria sido considerar uma área alargada à zona de estudo delimitada integralmente por fronteiras naturais. Com efeito, a zona de estudo encontra-se enquadrada por duas linhas de água, nomeadamente o rio Fontela e Ribeira da Sardinha, seu afluente, ambos com direcção NW-SE e o rio Antuã com direcção NE-SW (Figura 7.5). A Oeste a zona é delimitada naturalmente pela Ria de Aveiro, mantendo-se os contactos geológicos discordantes a Este e no fundo da sequência sedimentar.

Contudo o limitado número de sondagens executadas em toda a área exterior à zona de estudo e o limitado número de dados referentes às propriedades hidráulicas das formações nessa zona levou a que essa opção fosse abandonada, uma vez que a reprodução do sistema real iria ficar comprometida, sujeita a erros consideráveis na definição da geometria do sistema aquífero e condutividade hidráulica das unidades hidroestratigráficas.

Conforme se poderá constatar oportunamente, a opção da área modelada se circunscrever à zona de estudo teve repercussões na selecção das condições das fronteiras atribuídas aos limites da área modelada.

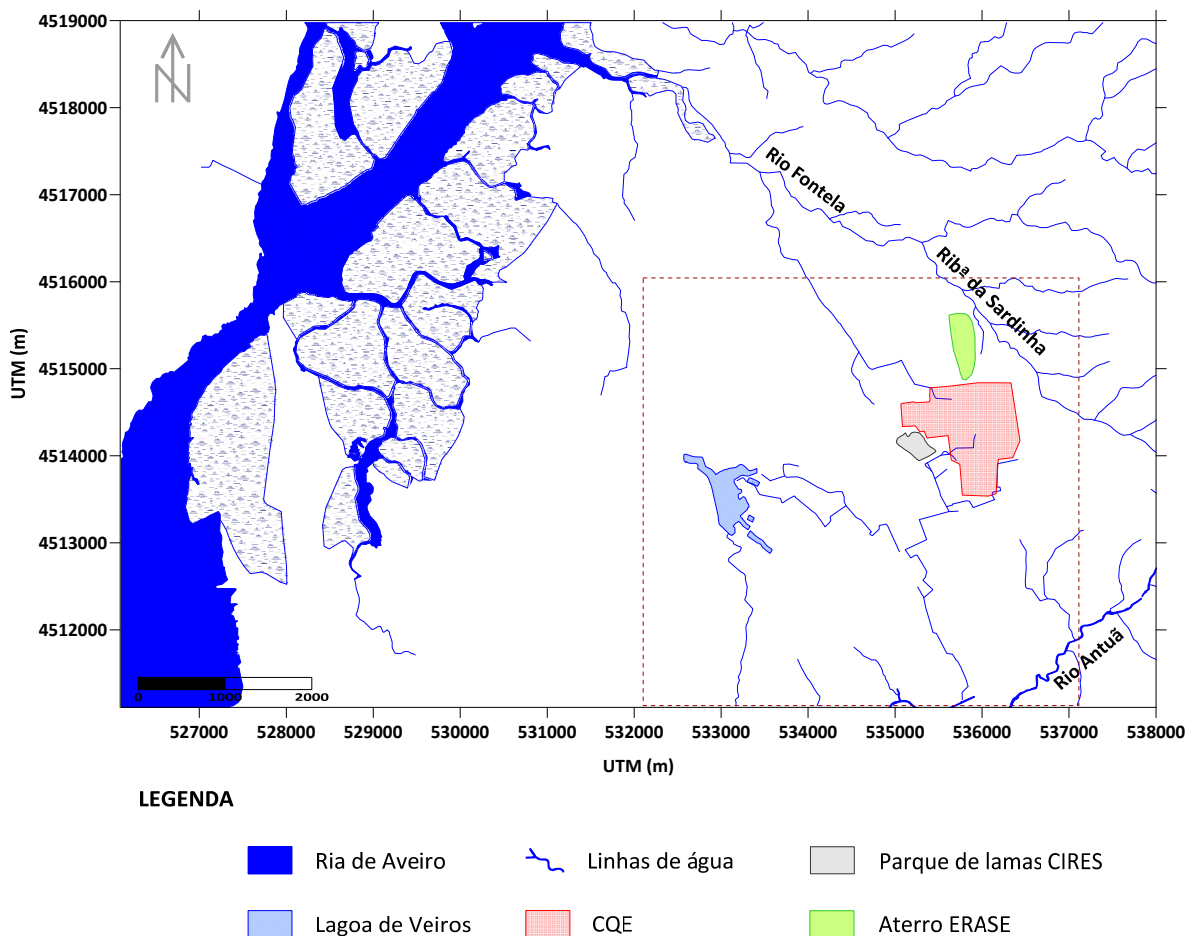


Figura 7.5- Principais linhas de água que delimitam naturalmente a zona de estudo, assinalada na figura a tracejado.

▪ Definição das unidades hidroestratigráficas

Na modelação de sistemas de fluxo regional as unidades aquíferas e as camadas confinantes são definidas recorrendo ao conceito de unidades hidroestratigráficas (Maxey, 1964; Seaber, 1988), isto é, unidades geológicas com propriedades hidrogeológicas semelhantes. Este conceito foi adoptado na formulação do modelo conceptual da zona de estudo apesar de se tratar de uma área à escala piloto. As unidades hidroestratigráficas consideradas encontram-se descritas na Tabela 7.1.

As unidades hidroestratigráficas foram estabelecidas tendo em consideração toda a informação geológica e litoestratigráfica disponível, nomeadamente a distribuição dos materiais geológicos, descrita em detalhe no Capítulo 2 (Geologia), em articulação com a informação hidrogeológica

7. Modelo de Fluxo

descrita no Capítulo 3 (Hidrogeologia), particularmente as propriedades hidráulicas dos diversos sedimentos.

Tabela 7.1 - Relação entre as camadas litoestratigráficas e as unidades hidrogeológicas do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo.

Camadas litoestratigráficas	Litoestratigrafia	Unidade hidrogeológica	Camada do modelo	Unidade aquífera
Camada 9	areias de duna, surraipa e terra vegetal	Unidade permeável freática	1	Aquífero Superficial
Camada 7b	lodos com variação lateral para Este para argilas arenosas			
Camadas 7 e 7a	areias finas, por vezes com pequenos calhaus rolados no topo			
Complexo 6	lodos, lodos arenosos e areias finas lodosas com variação lateral para argilas arenosas	Unidade semi-confinante a confinante	2	Aquitardo
Camada 5	areias finas a grosseiras com calhaus rolados cuja dimensão aumenta para Oeste	Unidade permeável semi-confinada a localmente confinada	3	Aquífero Profundo
Camadas 3 e 4	lodos, lodos arenosos e areias finas muito lodosas com variação lateral para Este para argilas por vezes arenosas			
Camada 2	areias finas a grosseiras com calhaus rolados de pequena e grande dimensão			

O modelo conceptual do sistema aquífero na zona de Estarreja considera três camadas que correspondem ao aquífero superficial (camada 1), aquitardo (camada 2) e aquífero profundo (camada 3). A superfície topográfica limita superiormente o topo da primeira camada do modelo.

▪ Definição do sistema de fluxo

Não existem dados de níveis piezométricos que reportem a períodos anteriores à década de 60 (época a partir da qual o sistema aquífero passou a ser sujeito a intensa exploração) que possibilitem apresentar as superfícies potenciométricas das duas unidades aquíferas em regime não influenciado pelas extracções de água subterrânea.

Já em regime influenciado, os diversos trabalhos desenvolvidos no aquífero superficial permitiram que se fosse adquirindo um número considerável de dados que possibilita a apresentação de várias superfícies potenciométricas que reportam à época em que os dados foram obtidos (Ferreira, 1989; Barradas, 1992; Leitão, 1996; Ordens, 2007). Lamentavelmente,

o mesmo não é válido relativamente ao aquífero profundo, onde são praticamente inexistentes dados dos níveis piezométricos em número suficiente para se definir uma superfície potenciométrica, conforme se teve oportunidade de verificar no Capítulo 3.

A superfície piezométrica do aquífero superficial que reporta a Julho de 2010, apresentada no Capítulo 3 e que se apresenta uma vez mais na Figura 7.6, define uma superfície radial divergente a partir do CQE, indicando um fluxo subterrâneo que se desenvolve predominantemente de Este para Oeste, seguindo a topografia da zona, mas registando divergências no escoamento subterrâneo em direcção a NW e a SW, onde localizam as principais linhas de água da zona.

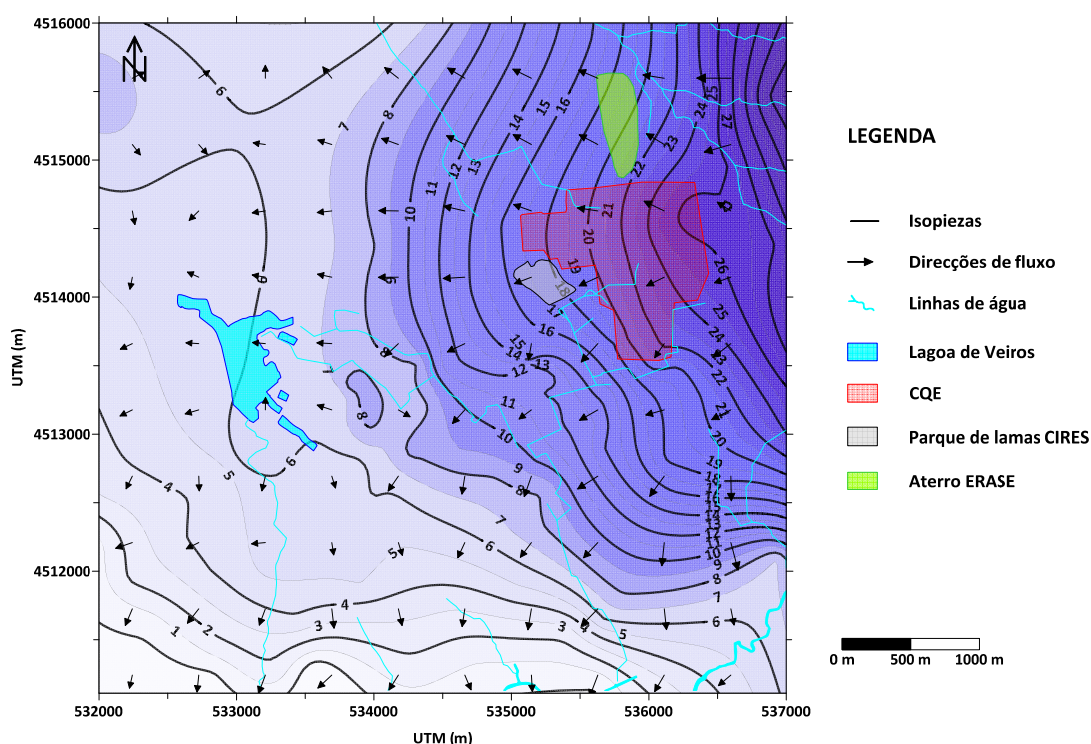


Figura 7.6- Superfície piezométrica do aquífero superficial na zona de estudo em 2010

O fluxo subterrâneo processa-se a velocidades variáveis em função da distribuição espacial do gradiente hidráulico, permeabilidade e espessura das formações, podendo ainda existir a influência da topografia e da exploração de água subterrânea. Regra geral, a zona envolvente e mais próxima do CQE, regista maiores gradientes hidráulicos (0,007 - 0,008), estimando-se velocidades de fluxo da ordem dos 2m/dia (700 m/ano). Já na planície que se estende a oeste do CQE a altitudes mais baixas, registam-se gradientes hidráulicos menores (0,001-0,003),

estimando-se que nesta zona o fluxo subterrâneo se processe a velocidades médias compreendidas entre 0,25-0,75 m/dia (90-275 m/ano).

Conforme se teve oportunidade de verificar no Capítulo 3, apesar de não existir qualquer superfície potenciométrica do aquífero profundo, existem alguns dados que, com algumas limitações, permitem caracterizar o fluxo subterrâneo desta unidade aquífera. Os dados disponíveis indicam que presumivelmente o fluxo subterrâneo desta unidade aquífera se processa genericamente de Este para Oeste, à semelhança da unidade aquífera superior, porém com gradientes hidráulicos e velocidades médias de fluxo manifestamente inferiores, respectivamente da ordem dos 0,001 e 0,1 m/dia (36 m/ano).

Alguns dados de monitorização indicam que as diferenças de níveis piezométricos entre as duas unidades aquíferas favorecem as transferências de água do aquífero superficial para o aquífero profundo. No entanto, estas transferências de água podem estar condicionadas pela espessura da camada de lodos semi-confinantes que poderá conferir relativa independência hidráulica entre as duas unidades aquíferas e assim limitar a recarga do aquífero profundo por drenância vertical do aquífero superficial. Presumivelmente, maior parte da recarga subterrânea do aquífero profundo processa-se por infiltração directa da precipitação na zona Este da zona de estudo onde as duas unidades aquíferas se encontram indiferenciadas. Por sua vez, o aquífero superficial recebe recarga em toda a sua extensão, decorrente fundamentalmente da infiltração directa da precipitação. Os estudos de recarga subterrânea desenvolvidos no Capítulo 4 estimam que na zona de estudo a taxa média de recarga desta unidade aquífera seja da ordem dos 400 mm/ano.

Na zona de estudo as descargas subterrâneas do aquífero superficial processam-se fundamentalmente para a lagoa de Veiros e para as valas de drenagem durante o período húmido, e ainda para o aquífero profundo, não se conhecendo zonas de descarga subterrânea do aquífero profundo na zona correspondente à zona de estudo.

7.2.4. Concepção e descrição do modelo matemático

O modelo conceptual apresentado na Figura 7.3 foi adaptado ao conceito de modelo matemático a fim de tornar a esquematização adequada à modelação numérica, e encontra-se representado na Figura 7.7.

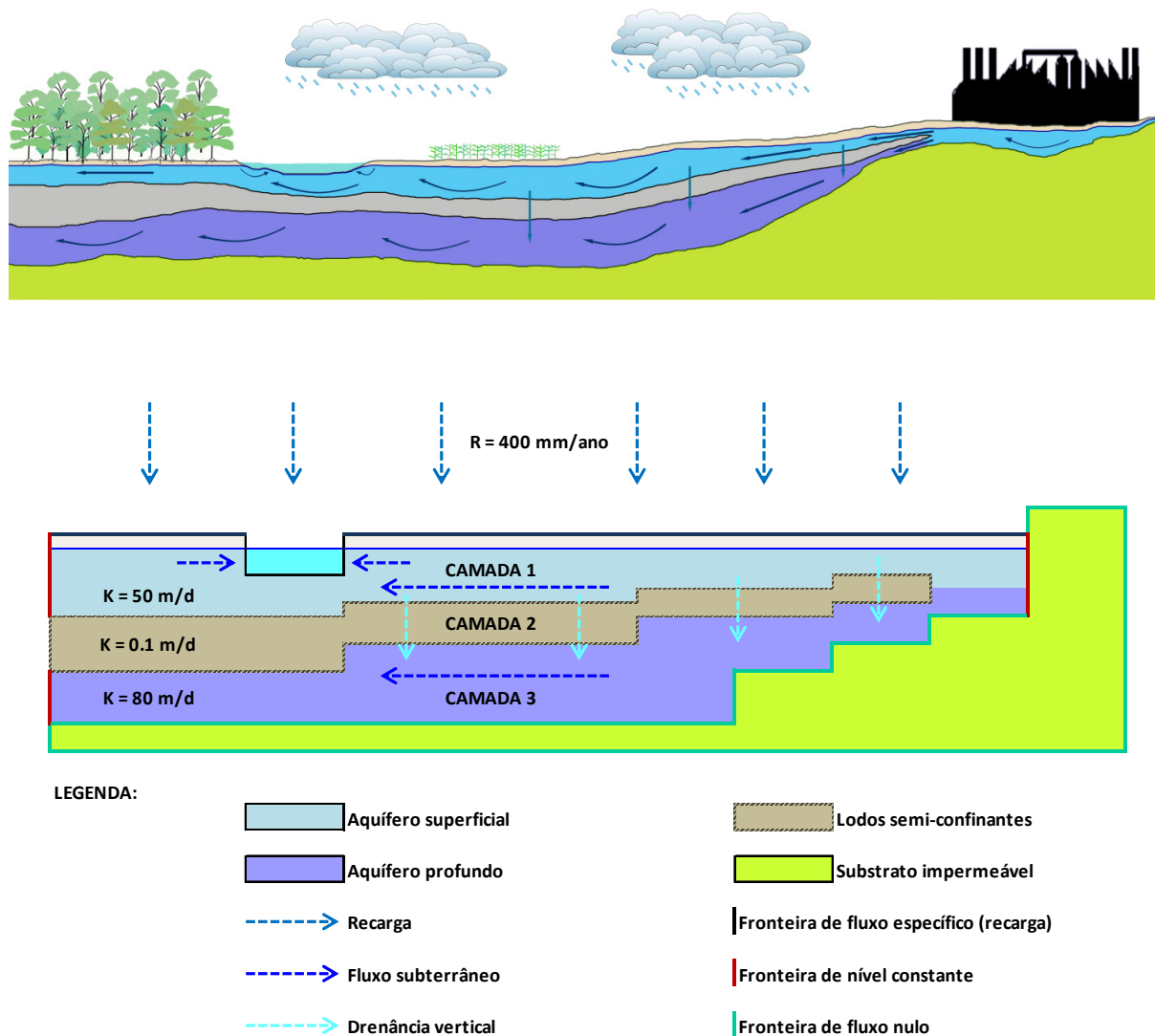


Figura 7.7- Modelo conceptual do fluxo do sistema aquifero na zona de estudo segundo um perfil com orientação E-W e correspondente adaptação ao conceito de modelo matemático.

Esta adaptação requer que se tenha uma noção muito clara do grau de detalhe que pode ser negligenciado, quais vão ser as dimensões do modelo numérico, que discretização espacial e temporal vai ser aplicada, que processos vão ser simulados e quais vão ser descartados, uma

vez que perversamente uma concepção errada do modelo matemático poderá gerar soluções razoáveis.

As componentes fundamentais na concepção do modelo numérico do fluxo subterrâneo são:

- discretização temporal;
- discretização espacial;
- selecção das condições de fronteira;
- atribuição de propriedades hidráulicas;
- atribuição de níveis iniciais.

Adicionalmente a concepção do modelo contemplou ainda especificações de:

- poços de observação;
- balanços hídricos;
- trajectórias de partículas.

Cada uma destas componentes será abordada detalhadamente nos parágrafos seguintes.

7.2.4.1. Discretização temporal do modelo

Apesar de condições verdadeiramente estacionárias não se observarem em sistemas naturais, em última análise devido às flutuações decorrentes das variações climáticas (sazonais, anuais, ou de maior duração), a simulação do fluxo subterrâneo na zona de estudo foi realizada assumindo que o sistema aquífero na zona de Estarreja pode ser representado por um estado de equilíbrio dinâmico ou por uma condição de aproximadamente equilíbrio. Os dados de piezometria disponíveis suportam este pressuposto uma vez que:

- os hidrogramas de alguns pontos de água do aquífero superficial (Figura 3.7, Figura 4.8) revelam uma variação relativamente constante ao longo do tempo, corroborada pelas superfícies piezométricas disponíveis para este aquífero (Ferreira, 1989; Barradas, 1992; Leitão, 1996; Ordens, 2007) incluindo a que reporta a Julho de 2010 representada na Figura 7.6.

- os hidrogramas de alguns pontos de água do aquífero profundo (Figura 3.5, Figura 3.7) demonstram que após a recuperação dos níveis piezométricos observada no início da década de 80, estes apresentam uma variação relativamente constante ao longo do tempo à semelhança do que se observa no aquífero superficial;
- as variações sazonais dos níveis de água nas duas unidades aquíferas apresentam pequena amplitude.

As simulações de fluxo em condições estacionárias ou de equilíbrio dinâmico produzem resultados médios. Idealmente a simulação do fluxo subterrâneo em condições estacionárias deveria basear-se numa série de monitorização de níveis piezométricos das duas unidades aquíferas ao longo de vários anos consecutivos, das quais se extrairiam os respectivos níveis médios para cada ponto de água monitorizado. Perante a inexistência dessas séries de dados e porque os dados dos níveis piezométricos disponíveis o permitem, optou-se por simular o fluxo subterrâneo considerando dois períodos que descrevem a variação sazonal média dos níveis piezométricos ao longo de um ano hidrológico: período húmido (dados de 2006, Ordens, 2007) e período seco (dados de 2010, obtidos na presente investigação).

7.2.4.2. Discretização espacial do modelo

Em modelação numérica a discretização espacial é um dos passos mais críticos no processo de concepção do modelo dado que condiciona a representação mais ou menos adequada de uma série de características a modelar. A malha de diferenças finitas adoptada para discretizar o domínio a modelar procurou:

- representar convenientemente as propriedades hidráulicas, as acções exteriores ao sistema e as complexidades/heterogeneidades do campo de fluxo para os objectivos do estudo, tendo para isso seleccionando um número de células adequado para permitir que a complexidade da distribuição de níveis seja simulada;
- contribuir para a estabilidade do modelo ao aliar uma grelha uniforme, orientada segundo a principal direcção de fluxo, a uma discretização detalhada de todo o domínio modelado, contribuindo desta maneira para minimizar os erros do balanço hídrico.

Na zona de estudo, o volume modelado contempla uma área de 25 km² e uma espessura variável em função da topografia e da geologia do terreno.

Para implementar a malha de diferenças finitas no domínio a modelar aplicou-se uma discretização horizontal de 125 linhas e 125 colunas uniformemente espaçadas, que define células quadradas com 40 m de lado representando cada uma delas uma área de 1600 m² (Figura 7.8).

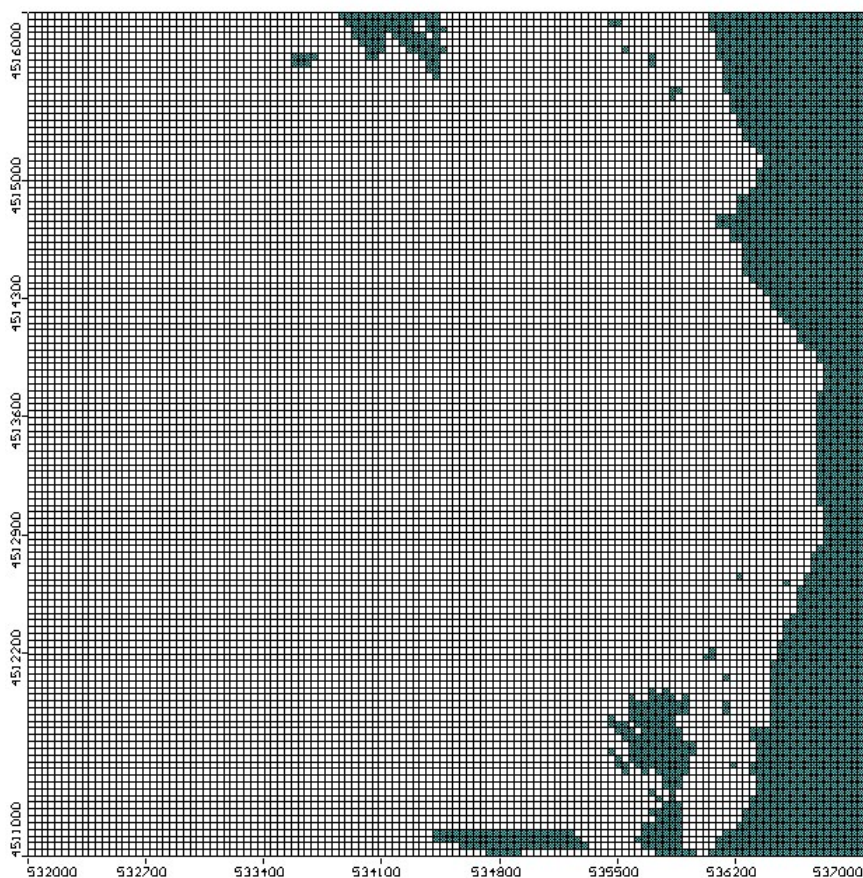


Figura 7.8- Malha de discretização horizontal aplicada ao domínio do modelo de fluxo da zona de estudo, definida por 125 linhas e 125 colunas uniformemente espaçadas. A área activa a modelar encontra-se representada por células brancas, enquanto a zona inactiva se encontra representada por células verdes.

Verticalmente o domínio foi discretizado em três camadas com uma grelha deformada, ajustada a cada uma das unidades hidroestratigráficas consideradas, ou seja, ajustada às propriedades hidrogeológicas de cada camada (Figura 7.9). Este tipo de discretização permite que a continuidade horizontal das camadas seja mantida, garantindo que as células definidas contêm material geológico e propriedades hidráulicas de uma única unidade

hidroestratigráfica. Em contrapartida as faces das células não são quadradas e o número de células definido é inferior ao número de células definido com uma grelha uniforme, factores que vão introduzir algum erro no método das diferenças finitas. Porém, de acordo com McDonald & Harbaugh (1988) este erro é, regra geral, pequeno.

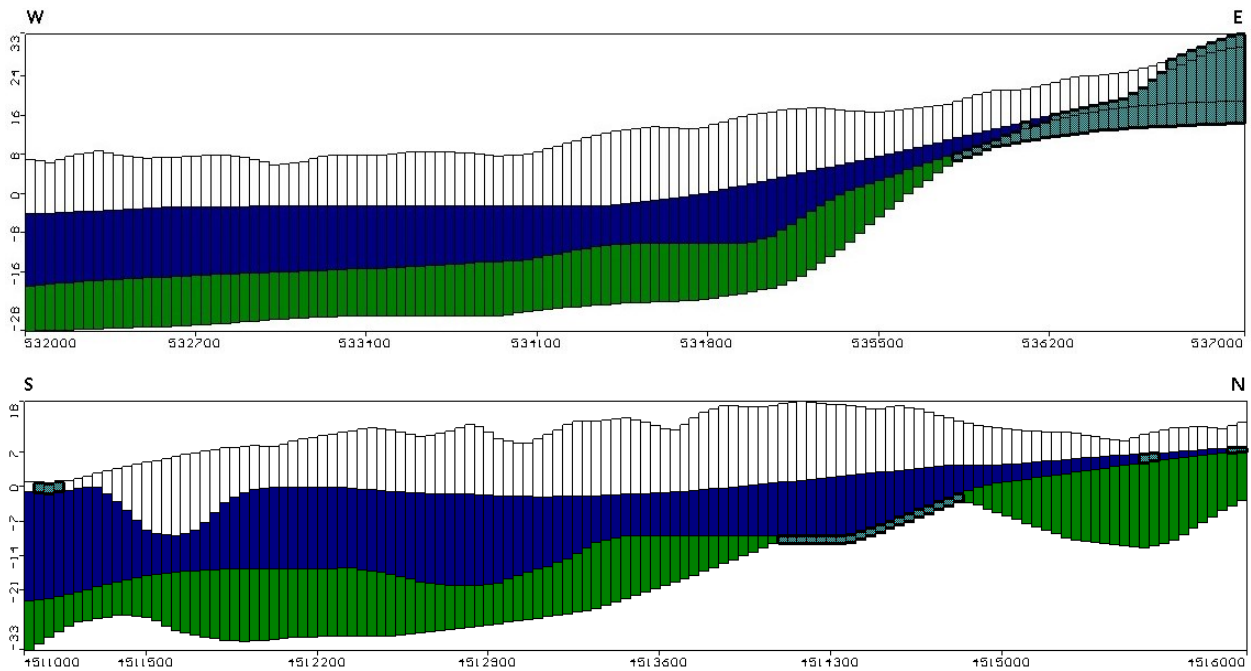


Figura 7.9- Malha de discretização vertical aplicada no modelo de fluxo subterrâneo da zona de estudo definida por 3 camadas, 125 linhas e 125 colunas. A primeira secção transversal representada na figura corresponde à linha 63 da malha de discretização, e a segunda secção transversal corresponde à coluna 65 da malha de discretização. Cada camada activa encontra-se ajustada às propriedades hidráulicas de cada unidade hidroestratigráfica do sistema aquífero. A escala vertical encontra-se exagerada 20 vezes relativamente à escala horizontal.

Na malha de discretização aplicada no modelo as linhas encontram-se numeradas segundo a direcção Norte-Sul, as colunas segundo a direcção Oeste-Este, e as camadas de cima para baixo.

No modelo da zona de estudo, a superfície topográfica corresponde à superfície que delimita superiormente a primeira camada do modelo aquífero. Esta superfície foi definida a partir de vários pontos cotados obtidos na folha nº 163 da Carta Militar de Portugal 1:25 000 do Instituto Geográfico do Exército e nas bases de dados de pontos de água e sondagens executadas na zona de estudo. As superfícies que delimitam inferiormente cada camada do modelo foram definidas a partir dos *logs* das sondagens executadas na zona de estudo. Os dados de altimetria de cada superfície considerada foram directamente importados e processados no *Visual MODFLOW*® com métodos de *krigagem* linear. Na Figura 7.10 encontram-se representadas as

7. Modelo de Fluxo

superfícies geradas e na Figura 7.11 a correspondente representação tridimensional. Na Figura 7.12 apresenta-se a representação tridimensional das quatro superfícies que definem a geometria do modelo.

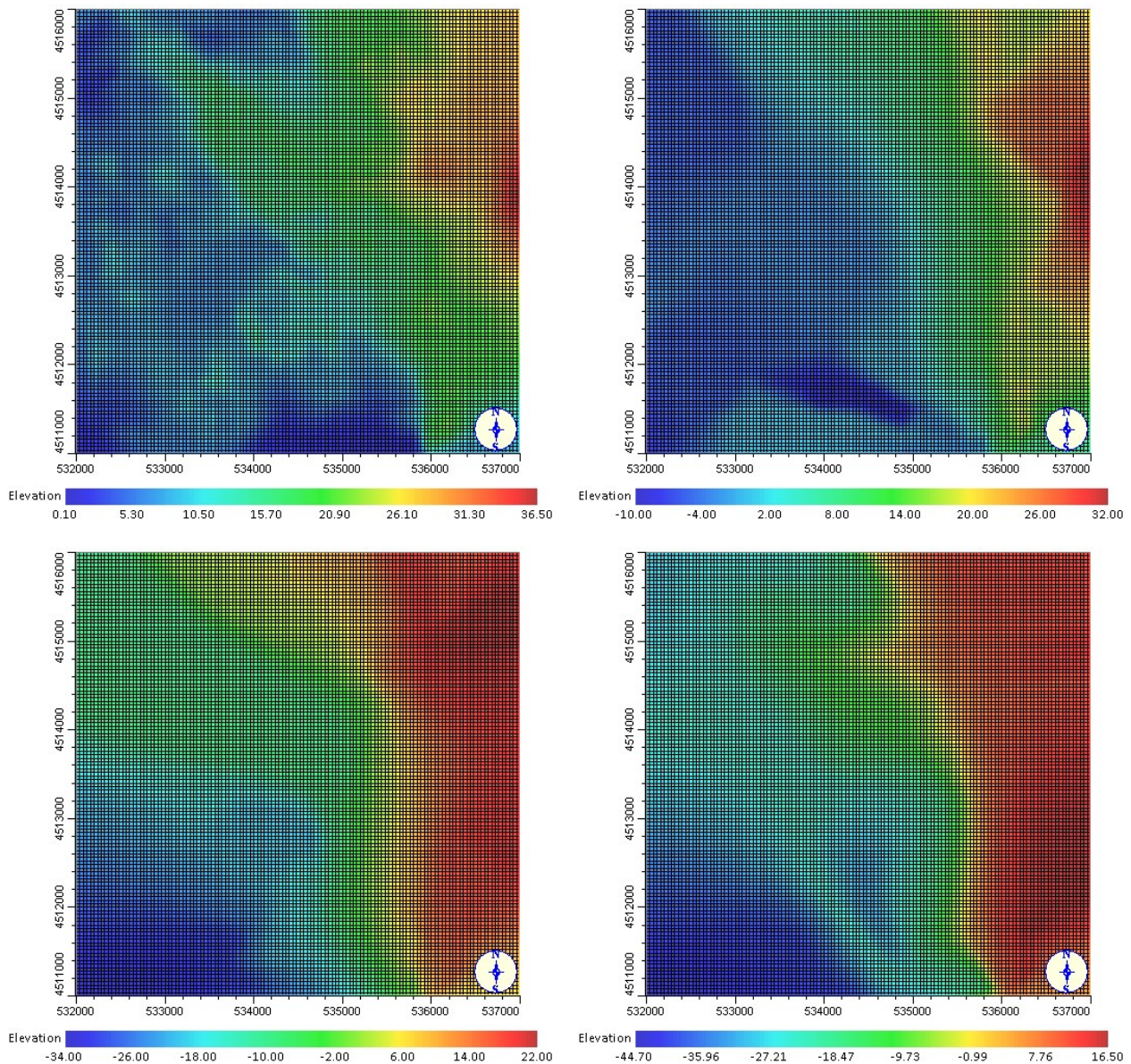


Figura 7.10- Superfícies delimitadoras das camadas do modelo da zona de estudo. Da esquerda para a direita e de cima para baixo, superfície topográfica, superfície inferior do aquífero superficial, superfície inferior do aquitardo e superfície inferior do aquífero profundo.

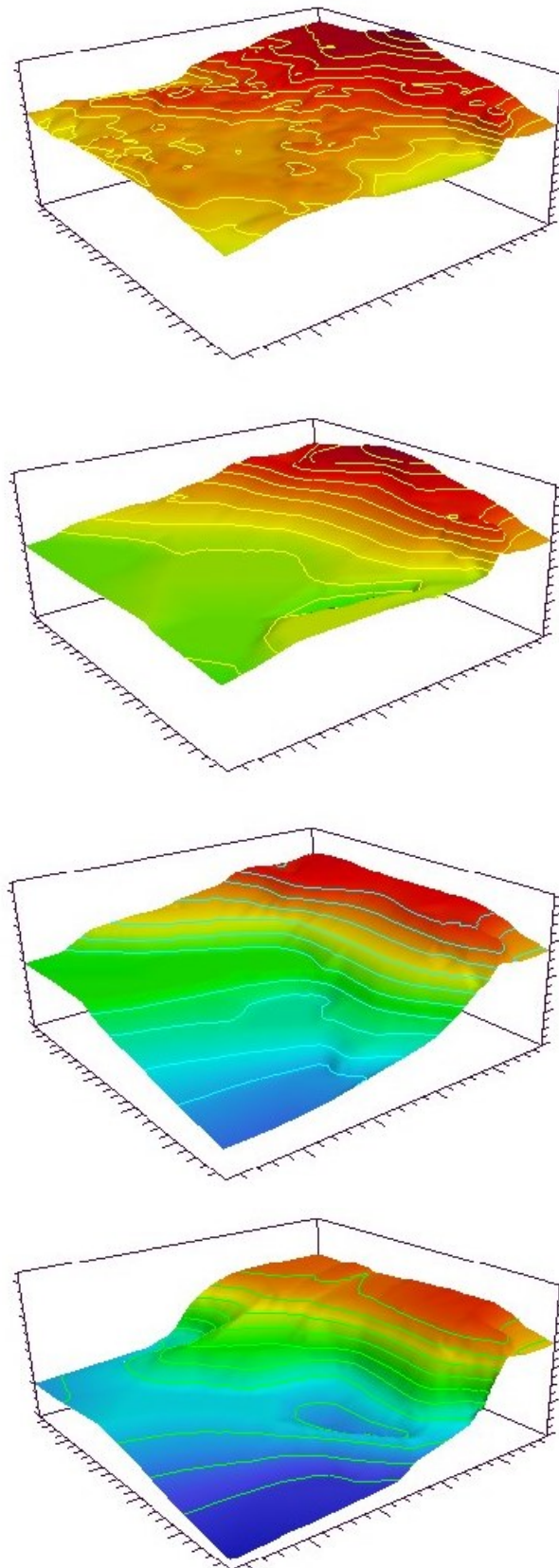


Figura 7.11- Representação tridimensional das superfícies delimitadoras das unidades hidroestratigráficas consideradas no modelo da zona de estudo. Da cima para baixo, superfície topográfica, superfície inferior do aquífero superficial, superfície inferior do aquitardo e superfície inferior do aquífero profundo.

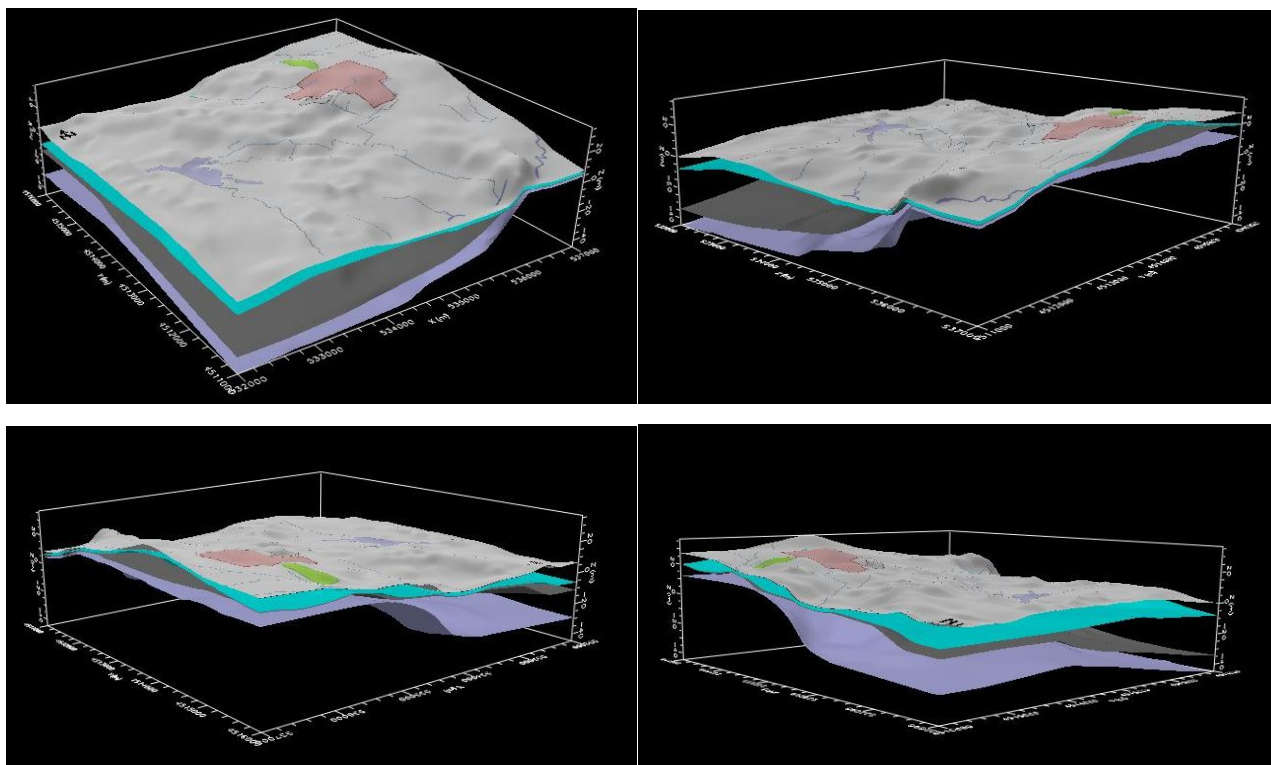


Figura 7.12- Representação tridimensional da geometria do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja, vista de SW, SE, NE e NW, respectivamente da esquerda para a direita, e de cima para baixo. Esta representação encontra-se afectada de um exagero vertical segundo um factor 20.

7.2.4.3. Condições de fronteira

As condições de fronteira constituem uma componente chave da conceptualização de um sistema de aquífero. No modelo da zona de estudo as condições de fronteira foram aplicadas não só para definir os limites da zona activa a modelar, mas também para representar condicionalismos ao fluxo subterrâneo, que existem dentro do domínio modelado, decorrentes da recarga subterrânea por infiltração directa da precipitação e das interações de água superficial da lagoa de Veiros ou das valas de drenagem com o aquífero superficial.

7.2.4.3.1. Limites do domínio do modelo

Tal como mencionado anteriormente, a área modelada corresponde integralmente à zona de estudo, a qual não se encontra totalmente delimitada por fronteiras naturais. O número de dados referentes a sondagens e a propriedades hidráulicas das unidades hidroestratigráficas numa zona exterior à área de estudo é insuficiente para reproduzir aceitavelmente o sistema real e as heterogeneidades associadas, o que conduziu à opção de não considerar, como seria

desejável, uma área de modelação alargada à zona de estudo delimitada integralmente por fronteiras naturais (Figura 7.5).

Para ultrapassar estas limitações, houve necessidade que definir fronteiras artificiais nos limites Norte, Sul e Oeste do domínio modelado, opção que estando longe de corresponder à situação ideal poderá ser desejável à de considerar uma zona delimitada integralmente por fronteiras naturais mas deficientemente caracterizada em termos de geometria do sistema aquífero e propriedades hidráulicas das formações hidroestratigráficas.

Dado que as acções exteriores que são exercidas no sistema podem atingir as suas fronteiras, o uso de fronteiras artificiais pode não representar com exactidão a resposta do sistema real às acções exteriores, e assim gerarem-se erros. Como tal, as fronteiras aplicadas aos limites do domínio modelado, particularmente as fronteiras artificiais, foram cuidadosamente seleccionadas e definidas pelas seguintes condições de fronteira:

▪ **Fronteiras de nível constante ou específico**

Os limites norte, sul e oeste foram definidos nas duas unidades aquíferas através de níveis específicos com base nas medições de campo dos níveis piezométricos, nos níveis piezométricos disponíveis no SNIRH e nos dados de altimetria. Dada a escassez de dados piezométricos do aquífero profundo, assumiu-se que nestas fronteiras existe uma diferença constante de níveis piezométricos entre as duas unidades aquíferas de 7 m. No aquífero superior foram ainda atribuídos níveis constantes na zona Este, onde a espessura aquífera é muito reduzida, garantindo-se desta forma que o fluxo automaticamente calculado corresponde aos níveis especificados (Figura 7.13).

Para controlar a tendência de acumulação de erros nas fronteiras, houve o cuidado de verificar ao longo do exercício de modelação se os níveis na fronteira respondiam de forma consistente com o funcionamento do sistema real.

Uma crítica que poderá ser apontada à opção de recorrer à definição das fronteiras da zona de estudo aplicando níveis constantes nos limites da área modelada é que se está a preconditionar o fluxo pelas condições de fronteira. Apesar de ser verdade, existem duas considerações importantes que pesaram na opção tomada:

7. Modelo de Fluxo

- os níveis constantes aplicados nos limites da área modelada do aquífero superior foram determinados por interpolação de um número razoável de níveis piezométricos medidos no campo, tratando-se por tanto de dados reais;
- a alternativa de obter a modelação do fluxo subterrâneo do sistema aquífero na zona de estudo recorrendo à modelação da área limitada por fronteiras naturais iria corresponder à modelação de uma área muito extensa. Nestas circunstâncias, o razoável seria seleccionar uma grelha com maior espaçamento entre nós, e aplicar um refinamento à grelha na área correspondente à zona de estudo o que, à semelhança das fronteiras artificiais aplicadas, iria preconditionar o fluxo.

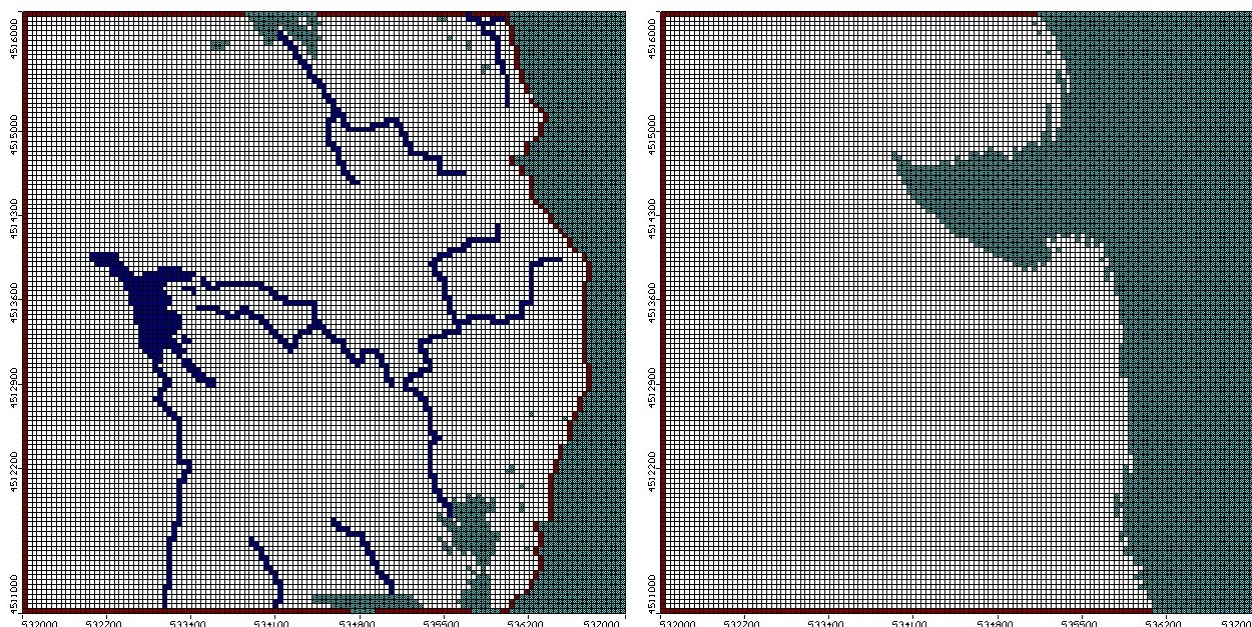


Figura 7.13- Representação das condições de fronteira aplicadas para definir os limites da área modelada, lagoa de Veiros e valas de drenagem. À esquerda encontram-se representadas as condições de fronteira aplicadas no aquífero superficial, e à direita as condições de fronteira aplicadas no aquífero profundo.

▪ Fronteiras de fluxo nulo⁽¹⁵⁾

No modelo encontram-se áreas representadas por células inactivas correspondentes a fronteiras de fluxo nulo, ou seja, células onde o fluxo subterrâneo não é simulado. Estas áreas correspondem ao substrato rochoso de todo o sistema aquífero, que por apresentar uma

⁽¹⁵⁾ Caso particular das fronteiras de fluxo específico.

diferença significativa de permeabilidade relativamente às sequências sedimentares Quaternárias é considerado na prática como impermeável. As zonas inactivas foram definidas com o auxílio de rotinas geradas no Matlab® numa cortesia do Dr. Alexander Vandenbohede para o projecto CRUDE.

7.2.4.3.2. Condicionalismos ao fluxo subterrâneo

A recarga subterrânea decorrente da infiltração directa da precipitação e as interacções da água superficial da lagoa de Veiros e das valas de drenagem com o aquífero superficial podem condicionar o fluxo subterrâneo e são, por isso, representadas pelas seguintes condições de fronteira:

▪ Recarga subterrânea decorrente da infiltração directa da precipitação

Este mecanismo foi simulado com o módulo *Recarga* (RCH) do MODFLOW. Assumiu-se que a recarga subterrânea se distribui uniformemente por toda a área modela, tendo sido atribuída à camada activa superior do modelo, o que evita que a superfície freática atravessasse várias camadas (Reilly, 2001). Especificou-se uma taxa de recarga de 400 mm/ano em toda a camada superior activa, de acordo com os valores estimados no Capítulo 4.

▪ Interacções da lagoa de Veiros e das valas de drenagem com o aquífero superficial

A lagoa de Veiros e as valas de drenagem constituem elementos geográficos da zona de estudo não totalmente penetrantes no aquífero superficial. Para garantir maior rigor, não só na representação destes elementos, mas sobretudo na simulação das interacções entre o aquífero superficial e a lagoa de Veiros, ou as valas de drenagem, aplicou-se um refinamento vertical segundo um factor 5 à primeira camada do modelo (correspondente ao aquífero superficial) subdividindo-a em cinco camadas de igual espessura (Figura 7.14).

A lagoa de Veiros e as valas de drenagem foram simuladas com o módulo *Rios* (RIV) do MODFLOW (Figura 7.13). Este módulo simula a interacção água superficial/água subterrânea através de uma camada de infiltração, correspondente a um depósito de materiais finos, que separa a massa de água superficial da massa de água subterrânea do sistema, e que apresenta uma determinada condutância, isto é, uma determinada resistência ao fluxo entre as duas massas de água.

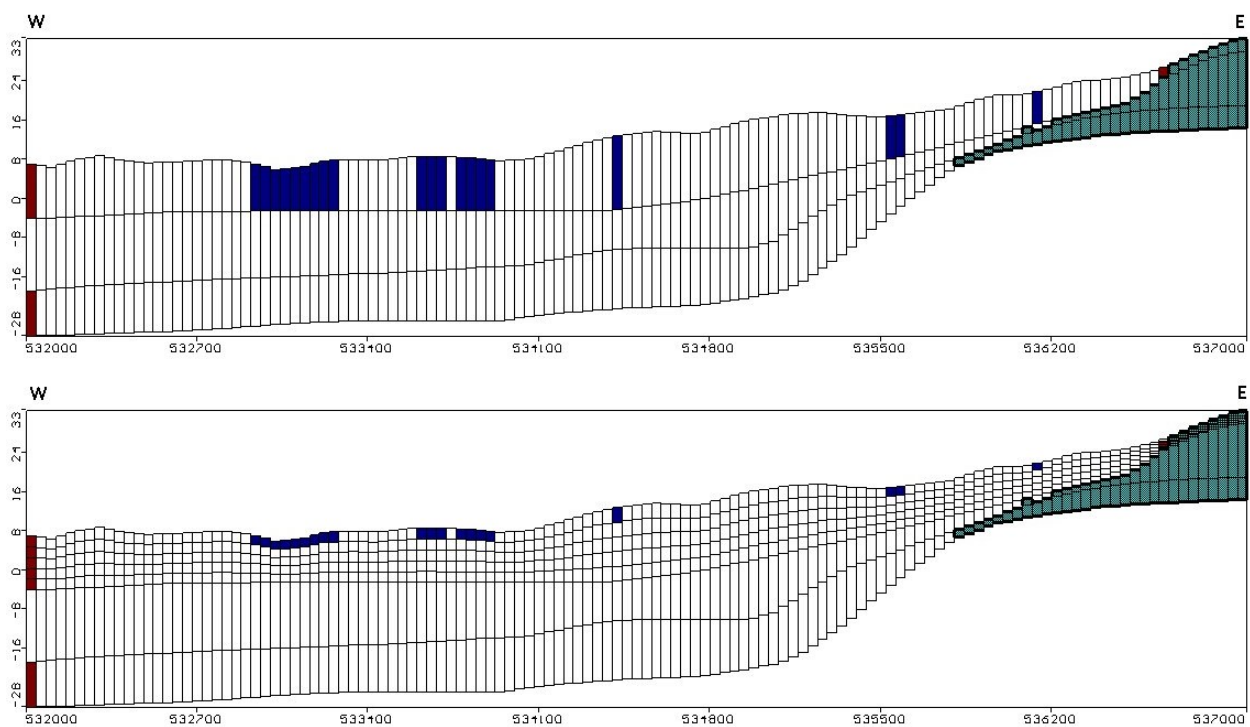


Figura 7.14- Representação da lagoa de Veiros e valas de drenagem na camada 1 da malha de discretização vertical inicialmente adoptada (em cima) e na camada 1 da malha de discretização refinada segundo um factor 5 (em baixo). A secção transversal representada corresponde à linha 63 da malha de discretização. A escala vertical encontra-se exagerada 20 vezes relativamente à escala horizontal.

Normalmente a condutância da camada de infiltração das massas de água superficial é um parâmetro desconhecido, porém para elementos lineares, como as valas de drenagem, pode ser determinada pela expressão [7.20]:

$$C = \frac{L \times W \times K_v}{M} \quad [7.20]$$

onde:

- C - condutância da camada de infiltração [L^2T^{-1}];
- L - comprimento da vala [L];
- W - largura da vala [L];
- K_v - condutividade hidráulica vertical da camada de infiltração [LT^{-1}];
- M - espessura da camada de infiltração [L].

A condutância da camada de infiltração de elementos de superfície como a lagoa de Veiros pode ser determinada pela expressão [7.20], bastando para isso substituir as variáveis L e W pela área ocupada pela superfície.

Na Tabela 7.2 apresentam-se os valores médios adoptados para o cálculo da condutância na lagoa de Veiro e nas valas de drenagem.

Tabela 7.2- Valores médios adoptados no cálculo da condutância da camada de infiltração da lagoa de Veiros e das valas de drenagem.

	L	W	A	Kv	M	C
	m	m	m ²	m/d	m	m ² /d
Lagoa de Veiros						
	—	—	260000	0.001	1	250
Valas de drenagem						
	3700	0.75	—	0.01	0.3	100

Considera-se que a espessura da camada de infiltração nas valas de drenagem é da ordem dos 30 cm, e que na lagoa de Veiros será aproximadamente de 1 m. Considerando que os sedimentos depositados no fundo da lagoa são bastante lodosos atribui-se uma condutividade hidráulica vertical de 0,001 m/d. Já os sedimentos depositados no fundo das valas não aparentam ser tão lodosos tendo-lhes sido atribuída uma condutividade hidráulica vertical de 0,01 m/d, 10 vezes superior à atribuída ao fundo da lagoa.

Para simular as interacções da lagoa de Veiros e das valas de drenagem no fluxo subterrâneo considerou-se que:

- a lagoa de Veiros regista uma variação no nível hídrico de 1 m da estação húmida para a estação seca;
- o nível hídrico da lagoa no período húmido é 7 m, enquanto no período seco é 6 m;
- a condutância do material depositado no fundo da lagoa é 250 m²/dia;
- as valas apresentam uma profundidade média constante em toda a sua extensão;
- o nível hídrico nas valas se encontra 0,25 m abaixo da superfície topográfica no período húmido, enquanto no período seco se encontra 0,5 m abaixo da superfície topográfica;

7. Modelo de Fluxo

- a altura da coluna de água nas valas é 0,75 m no período húmido, e 0,5 m no período seco;
- a condutância do material depositado no fundo das valas é 100 m²/dia.

Na Tabela 7.3 encontram-se sintetizados os pressupostos assumidos na simulação da lagoa e das valas de drenagem na modelação.

Tabela 7.3- Pressupostos assumidos para a simulação das valas e da lagoa de Veiros na modelação do fluxo subterrâneo na zona de estudo.

Período		Nível hidráulico	Conductância
		m sobre n.m.m.	m ² /d
Lagoa	Húmido	7	250
	Seco	6	
Valas	Húmido	f(z) = z - 0.25	100
	Seco	f(z) = z - 0.50	
z = cota topográfica			

7.2.4.4. Parâmetros hidráulicos

Para simular o fluxo subterrâneo na zona de estudo utilizaram-se os seguintes parâmetros hidráulicos:

- condutividade hidráulica horizontal (K_x , K_y): os valores médios aplicados foram obtidos através da interpretação de ensaios de bombagem e de determinações laboratoriais pelo método de Hazen (Tabela 3.2, Tabela 3.3, **Error! Reference source not found.**, no Capítulo 3);
- condutividade hidráulica vertical (K_z): os valores médios foram estimados considerando-se 50 vezes inferiores aos de K_x e K_y nas unidades aquíferas, e 100 vezes inferior na unidade aquitarda;

Em meios sedimentares, a condutividade hidráulica revela fortes contrastes entre os valores medidos segundo a direcção de deposição das formações (K_h), e os valores medidos segundo uma direcção perpendicular àquela (K_v), sendo frequente as razões K_h/K_v variarem entre 10 e 100 (Custodio & Llamas, 1983).

Na Tabela 7.4 apresentam-se os valores dos parâmetros hidráulicos atribuídos a cada unidade hidroestratigrafica durante a construção do modelo de fluxo, e posteriormente ajustados

durante o processo de calibração com vista a um melhor ajuste do modelo. Na tabela constam ainda os parâmetros de armazenamento das unidades hidroestratigráficas (armazenamento específico S_s , cedência específica S_y , porosidade total φ_t , e porosidade eficaz φ_e) apesar de não terem sido utilizados na simulação do fluxo subterrâneo dado que este se processou em condições estacionárias.

Tabela 7.4- Parâmetros hidráulicos atribuídos a cada unidade hidroestratigráficas na simulação do fluxo subterrâneo na zona de estudo.

Unidade hidroestratigráfica	$K_x = K_y$	K_z	K_x / K_z	S_s	S_y	φ_t	φ_e
	m/d	m/d	—	m^{-1}	%	%	%
Aquífero superficial	50	1	50	$10^{-4} (^{†})$	20	30	20
Aquitardo	0,1 $(^{†})$	0,001	100	$10^{-6} (^{†})$	18 $(^{†})$	35 $(^{†})$	18 $(^{†})$
Aquífero profundo	80	1.6	50	10^{-4}	30 $(^{†})$	35 $(^{†})$	30 $(^{†})$
<i>$(^{†})$ valores citados em Anderson & Woessner, 1992; Custódio & Llamas, 1991; Freeze & Cherry, 1979.</i>							

Os valores de parâmetros hidráulicos apresentados na Tabela 7.4 representam nalguns casos valores médios de um conjunto de dados disponíveis para a zona de estudo, obtidos por distintos métodos com diferentes representatividades associadas, conforme exposto na secção 3.2.3 do Capítulo 3 (Hidrogeologia). Aos parâmetros que não dispõem de determinações específicas para a zona de estudo, foram-lhes atribuídos valores normalmente citados na bibliografia (Anderson & Woessner, 1992; Custódio & Llamas, 1991; Freeze & Cherry, 1979) de acordo com as características dos materiais litológicos em questão. Contudo, estes valores devem ser assumidos com alguma cautela dado que as dispersões relativamente aos materiais geológicos da zona de estudo podem ser grandes.

A cada camada do modelo correspondente a uma unidade hidroestratigráfica foram atribuídas propriedades hidráulicas uniformes, conforme se encontra ilustrado na Figura 7.15 para o caso específico da condutividade hidráulica horizontal.

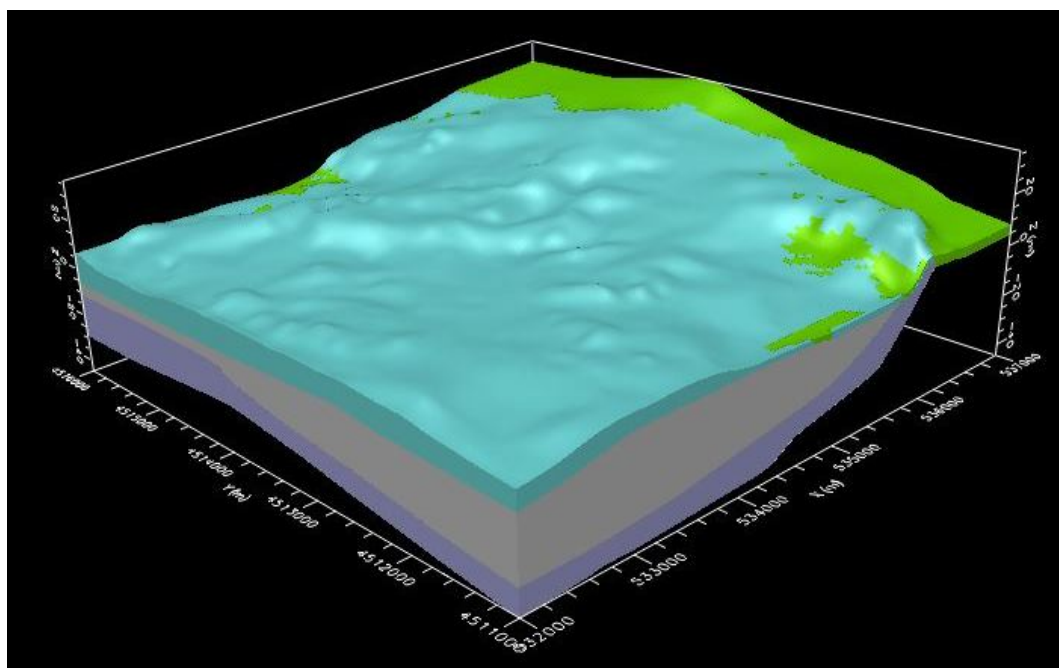


Figura 7.15- Distribuição de condutividades hidráulicas horizontais nas camadas do modelo.

7.2.4.5. Níveis iniciais

Os níveis iniciais constituem valores de partida dos níveis piezométricos que ajudam o modelo a resolver a equação de diferenças finitas. O rigor destes valores de partida poderá reduzir significativamente o tempo necessário para a execução do modelo, reduzindo o número de iterações necessárias para atingir as soluções dentro dos critérios de convergência especificados.

Os níveis piezométricos medidos no aquífero superficial em Fevereiro de 2006 e Julho de 2010 no decorrer de duas campanhas de piezometria realizadas na zona de estudo, constituíram os níveis iniciais atribuídos às simulações do período húmido e do período seco respectivamente. Os dados foram directamente importados e processados no *Visual MODFLOW*® com métodos de *krigagem* linear.

7.2.4.6. Poços de observação

Os poços de observação foram simulados com o módulo *Poços* do MODFLOW, e foram integrados no modelo especificando:

- a altimetria da zona filtrante das captações, definida como a cota correspondente ao ponto médio da secção longitudinal da zona filtrante;
- os pontos de observação, que correspondem aos níveis piezométricos medidos no campo expressos em m sobre n.m.m, e que constituem os valores de calibração.

Os pontos de observação utilizados na calibração do modelo da zona industrial de Estarreja correspondem a níveis piezométricos do aquífero superficial, medidos em Fevereiro de 2006 e Julho de 2010 no decorrer de duas campanhas de piezometria realizadas na zona de estudo, e serão utilizados para calibrar o modelo nos períodos húmido e seco, respectivamente. Para garantir que a calibração do modelo nestes dois períodos se realiza em igualdade de circunstâncias, foram utilizados os mesmos poços de observação, cuja localização se encontra ilustrada na Figura 7.16.

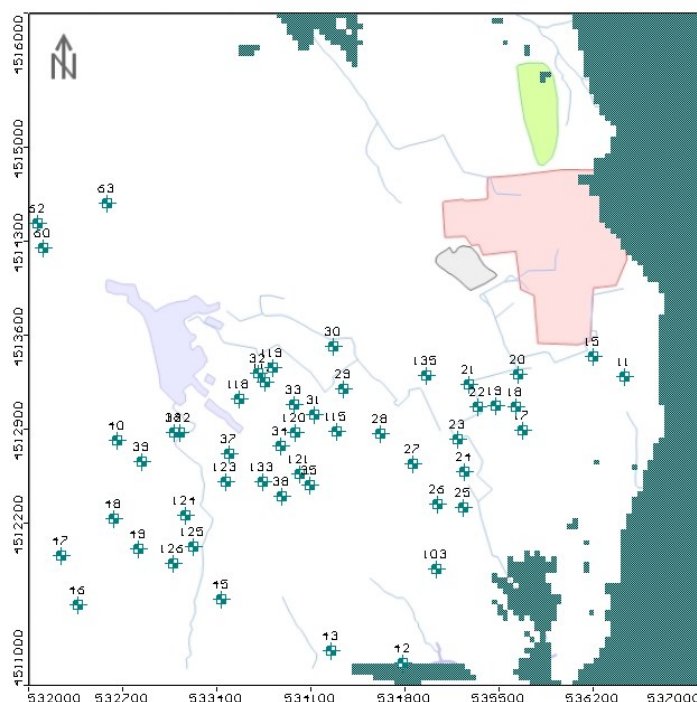


Figura 7.16- Localização dos poços de observação na zona industrial de Estarreja. Destaca-se a deficiente cobertura de poços na zona Norte da área de estudo que corresponde uma área florestal.

7.2.4.7. Balanços hídricos

Um dos indicadores da precisão numérica da solução de um modelo é a conservação da massa, pelo que os cálculos do balanço hídrico devem ser sempre realizados e verificados durante o processo de calibração, considerando-se normalmente aceitáveis erros da ordem de 1% (Anderson & Woessner, 1992).

A conservação da massa pode ser avaliada comparando os fluxos calculados ou especificados no modelo (diferença entre entradas/fontes e saídas/sumidouros) com a variação no armazenamento (acumulação ou consumo). Em estado estacionário a variação no armazenamento é nula pelo que as entradas de água no sistema modelado devem igualar as saídas.

Enquanto parte integrante dos cálculos do balanço hídrico, os fluxos hidráulicos decorrentes de cada componente hidrológica do fluxo do sistema modelado são discriminados, o que permite avaliar a importância relativa de cada componente no balanço total. Caso sejam definidas sub-regiões ou zonas na área modelada, o balanço hídrico fornece ainda indicações sobre os fluxos que ocorrem entre as zonas especificadas.

No modelo de fluxo da zona de estudo os balanços hídricos foram calculados através de uma aplicação complementar do *MODFLOW*, *Balanço Hídrico de Zona*, incluída no *Visual MODFLOW®*. Esta aplicação utiliza os resultados da simulação do fluxo no cálculo dos balanços hídricos. Dado que há particular interesse em conhecer com algum detalhe os fluxos entre camadas, especificaram-se três zonas a partir das zonas definidas pela condutividade hidráulica das unidades hidroestratigráficas, ou seja, a zona 1 corresponde ao aquífero superficial, a zona 2 à unidade semi-confinante e a zona 3 ao aquífero profundo.

7.2.4.8. Trajectória de partículas

A trajectória de partículas⁽¹⁶⁾ é uma técnica que pode ser aplicada a modelos de fluxo subterrâneo calibrados, sendo extremamente útil na análise de sistemas de fluxo complexos uma vez que permite visualizar as trajectórias tridimensionais descritas por partículas de água,

⁽¹⁶⁾ Tradução do inglês de *particle tracking*.

e calcular os respectivos tempos de trânsito. Entre várias aplicações, esta técnica possibilita conhecer a componente advectiva do transporte de contaminantes, assim como identificar as zonas do sistema de fluxo que podem estar mais afectadas por contaminantes que se deslocam com a água, ou as zonas de emissão de contaminantes. Apesar dos modelos advectivos não poderem ser utilizados para calcular concentrações de solutos nas águas subterrâneas, dado que não contabilizam os efeitos de outros processos que afectam o seu transporte (difusão molecular, dispersão, mistura, etc), representam um passo intermédio de grande importância entre os modelos de fluxo subterrâneo e os modelos de transporte reactivo de solutos.

No modelo de fluxo da zona de estudo as trajectórias de partículas de água foram determinadas através do *MODPATH* (Pollock, 1989), uma aplicação complementar do *MODFLOW* incluída no *Visual MODFLOW*®. Esta aplicação utiliza os resultados da simulação do fluxo no cálculo tridimensional das trajectórias descritas por partículas de água, e respectivos tempos de trânsito, tanto no sentido do fluxo como em sentido inverso. As linhas de fluxo são calculadas pelo movimento das partículas de uma célula para a seguinte até que as partículas atinjam o limite do modelo, um sumidouro ou fonte interna, ou até que seja satisfeito outro qualquer critério de termo do transporte.

A trajectória de partículas foi aplicada no modelo calibrado da zona de estudo essencialmente para identificar os potenciais locais de emissão de contaminantes, as zonas que poderão ser afectadas pelos contaminantes libertados no meio hídrico subterrâneo, e avaliar os tempos de trânsito do transporte de contaminantes entre dois pontos.

A selecção dos locais de emissão de partículas baseou-se nos estudos de quimismo e contaminação das águas subterrâneas, descritos em detalhe no Capítulo 5, e correspondem a pontos de água localizados em zonas que registam elevadas concentrações de contaminantes (particularmente cloretos dado que a principal componente de transporte destes iões é advectiva), como é o caso de pontos específicos localizados junto ao CQE, parque de lamas da CIRES, vala de S. Filipe, vala do Canedo e lagoa de Veiros (Figura 7.17).

As partículas foram emitidas nas camadas onde se encontra a zona filtrante das captações, e a simulação das trajectórias de partículas foi aplicada tanto no sentido do fluxo para identificar as zonas a jusante dos pontos de emissão que podem ser atingidas pelo transporte de

contaminantes, como em sentido inverso para identificar as potenciais zonas de emissão de contaminantes.

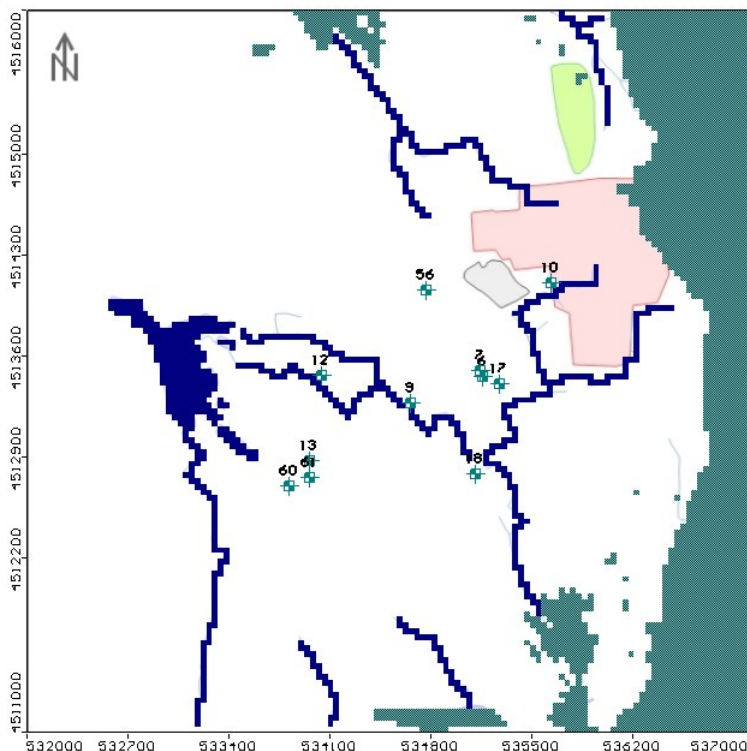


Figura 7.17- Locais de emissão de partículas para a simulação das trajectórias no sentido do fluxo e em sentido inverso. Os pontos correspondem a captações de água com elevadas concentrações de contaminantes.

As partículas cessam o transporte nas células onde as descargas para os sumidouros superam em 5% o fluxo total de entrada na célula, sendo o fluxo de recarga atribuído à face superior das células.

7.2.5. Execução do modelo

Após a construção do modelo de fluxo procedeu-se à sua execução, ou seja, aquilo que na gíria se designa por *correr o modelo*. A primeira execução do modelo requer:

- a selecção do método de resolução da equação de diferenças finitas que representa a equação de fluxo e a definição das respectivas configurações associadas;
- a execução do modelo;

- a interpretação dos resultados obtidos.

Este processo requer que se minimizem os diversos tipos de erros associados à modelação. Os níveis simulados apresentam erros associados que decorrem de erros de truncatura ou discretização, e de erros arredondamento (Anderson & Woessner, 1992). Os erros de truncatura ou discretização estão associados às discretizações espacial e temporal adoptadas. No caso de estudo os erros de discretização espacial foram minimizados adoptando uma grelha regular com um espaçamento internodal de 40 m, orientada segundo a principal direcção de fluxo.

Os erros de arredondamento estão associados aos métodos iterativos normalmente utilizados na resolução da equação de diferenças finitas. No caso presente a equação de diferenças finitas foi resolvida pelo método dos gradientes conjugados pré-condicionados (PCG, *preconditioned conjugated-gradient*), considerado um método eficaz e razoavelmente robusto. O método dos gradientes conjugados pré-condicionados é um método de iterações sucessivas com dois ciclos iterativos simultâneos, um externo e outro interno.

Este método recorre a dois critérios de convergência para avaliar a convergência da solução obtida:

- o **critério de convergência nas alterações do nível hidráulico**: avalia a convergência global da solução alcançada pelo método de resolução;
- o **critério de convergência residual**: avalia a convergência das iterações internas do método de resolução.

O erro residual da iteração reduz-se durante as iterações pelo que as alterações na solução, entre iterações, decrescem progressivamente. Os critérios de convergência especificados vão controlar a dimensão dos erros residuais das iterações e influenciar o número de iterações realizadas para atingir a solução dentro da tolerância de erro especificada. As iterações cessam quando, entre duas iterações sucessivas, as alterações nos níveis piezométricos e nos balanços hídricos forem inferiores aos critérios de convergência especificados. Normalmente, o critério de convergência deverá ser uma a duas ordens de magnitude inferior ao nível de precisão desejável nos resultados (Anderson & Woessner, 1992).

O critério de erro final que avalia a convergência do modelo inclui os parâmetros abaixo discriminados, aos quais se atribuíram os valores indicados:

- número máximo de iterações externas: 75;
- número máximo de iterações internas: 50;
- critério de convergência nas alterações do nível hidráulico: 0,01 m (1 cm);
- critério de convergência residual: 864 m³/dia (0,01 m³/s);
- factor de amortecimento: 1.

Inicialmente seleccionou-se um critério de alteração do nível hidráulico de 0,1 m (1 dm), 10 vezes superior ao critério pretendido, para que a convergência do modelo fosse atingida. Após poucas simulações o critério de alteração do nível hidráulico foi sendo gradualmente reduzido até se ter conseguido a convergência do modelo para um critério de alteração do nível hidráulico inferior a 0,01. Os erros dos balanços de massa obtidos após a convergência do modelo nos dois períodos considerados ($\epsilon_{\text{húmido}} = 0.11\%$, e $\epsilon_{\text{seco}} = 0.16\%$) comprovam que o critério de convergência nas alterações do nível hidráulico seleccionado é adequado, além de comprovarem também a precisão das soluções.

7.2.6. Calibração do modelo

A modelação do fluxo subterrâneo de um sistema aquífero apresenta grandes exigências no que se refere ao número de dados para definir os valores de todos os parâmetros de entrada em todos os nós das células da malha de discretização. Com efeito, os modelos representam efectivamente uma tentativa de resolver um grande conjunto de equações simultâneas com mais incógnitas que equações. Por outro lado, existem incertezas associadas aos dados de entrada. Estes dois factores em conjunto introduzem incertezas nas soluções determinadas pela modelação que conduzem a uma falta de confiança nas interpretações e previsões baseadas na análise do modelo, a menos que se possa demonstrar que o modelo é uma representação razoavelmente precisa do sistema real.

A calibração de um modelo torna-se então um requisito necessário para que o modelo possa constituir uma ferramenta de resolução dos problemas hidrológicos em análise. No seu significado mais estrito, a calibração de um modelo consiste na modificação dos dados de entrada do modelo, dentro de limites razoáveis, para que o ajuste entre níveis e fluxos simulados e observados seja o melhor possível. Contudo, numa definição mais lata, o ajuste de parâmetros constitui apenas um aspecto da calibração. Aspectos chave do modelo como a conceptualização do sistema de fluxo, que pode determinar a capacidade do modelo de atingir os objectivos do problema em estudo, deverão também ser avaliados e ajustados consoante as necessidades. Assim, o ajuste entre condições simuladas e observadas e em que medida aspectos importantes da simulação são incorporados no modelo, são igualmente importantes na avaliação da calibração do modelo, demonstrando que este é capaz de reproduzir o sistema de fluxo real com uma precisão aceitável (Reilly & Harbaugh, 2004).

Apesar do modelo de fluxo da zona de estudo convergir para soluções dentro dos critérios pré-estabelecidos com os dados de entrada inicialmente atribuídos, os níveis simulados encontram-se, regra geral, muito elevados relativamente aos níveis observados, conforme se pode verificar nos diagramas de dispersão da Figura 7.18.

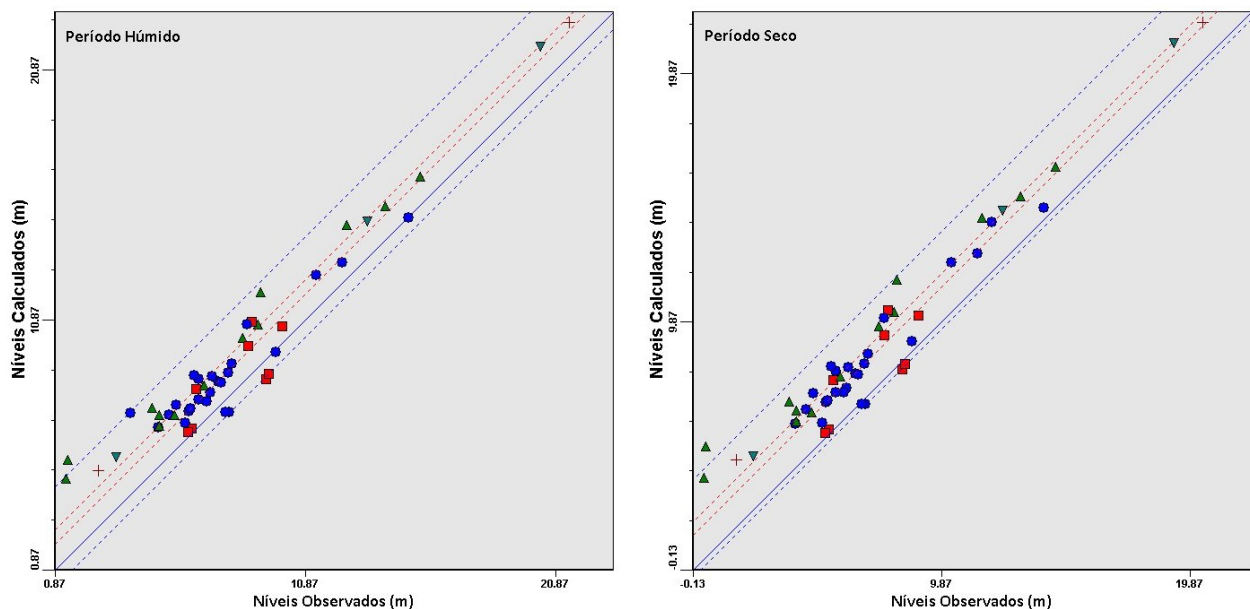


Figura 7.18- Diagramas de dispersão entre níveis observados e níveis calculados dos poços de observação no período húmido e no período seco. A diferente simbologia dos pontos refere-se à camada do modelo onde se encontra o filtro da captação.

Os desvios dos níveis simulados pelo modelo relativamente aos níveis observados no campo para os dois períodos estudados podem ser quantitativamente avaliados pelas medidas estatísticas apresentadas na Tabela 7.5, e cujo significado se encontra apresentado no anexo D.

Tabela 7.5- Medidas estatísticas de avaliação quantitativa dos valores residuais registados entre níveis simulados pelo modelo e níveis observados no campo, para os dois períodos estudados.

Medidas estatísticas	Valor residual máximo	Valor residual mínimo	Valor residual médio	Valor residual médio absoluto	Desvio-padrão da estimativa	Desvio quadrático médio	Desvio quadrático médio normalizado	Coefficiente de correlação
Unidades	m	m	m	m	m	m	%	%
Período húmido	3.933	-0.027	1.339	1.448	0.141	1.664	8.285	0.969
Período seco	4.500	-0.122	1.684	1.722	0.139	1.944	9.677	0.970
<i>medidas calculadas sobre um total de 50 pontos</i>								

Para melhorar a modelação do fluxo subterrâneo, a calibração do modelo envolveu a selecção de um conjunto de parâmetros de entrada como condutividade hidráulica horizontal e anisotropia vertical das duas unidades aquíferas e da unidade aquitarda, e taxa anual de recarga subterrânea, cujos valores foram ajustados dentro de limites razoáveis, sempre que possível circunscritos à gama de valores disponíveis para a zona de estudo.

A calibração do modelo foi realizada para os períodos húmido e seco pelo método de tentativa-e-erro, e a estratégia de calibração envolveu:

- a alteração dos valores dos dados de entrada do modelo até se atingir a melhor correspondência possível entre os níveis simulados pelo modelo e os níveis observados no campo, tendo em consideração a representatividade do valor seleccionado;
- a análise de diversas medidas estatísticas de avaliação quantitativa da calibração do modelo;
- a análise do balanço de massa e erro associado;
- a análise dos balanços de massa calculados para cada uma das zonas definidas e erros associados;
- a análise da distribuição espacial dos valores residuais;
- a análise dos principais padrões e características do fluxo simulados pelo modelo.

O objectivo deste procedimento de calibração é minimizar as diferenças entre valores calculados e dados observados, e simultaneamente garantir que o modelo constitui uma representação razoável do sistema real dentro de uma margem de erro aceitável.

Tal como referido na secção 7.2.4.5 deste capítulo (Poços de observação), os níveis piezométricos do aquífero superficial obtidos nas duas campanhas de piezometria realizadas na zona de estudo, em 2006 e 2010, constituíram os valores de calibração do modelo para os períodos húmido e seco, respectivamente.

Após sucessivas execuções experimentais do modelo, considerou-se que o modelo foi calibrado para os valores apresentados na Tabela 7.6.

Tabela 7.6- Valores calibrados dos parâmetros seleccionados

Parâmetro	Unidades	Valor calibrado	Unidade hidroestratigráfica	Camada do modelo
$K_x=K_y$	m/d	65	aquífero superficial	1-5
		0.2	aquitardo	6
		160	aquífero profundo	7
K_x/K_y	—	40	aquífero superficial	1-5
		50	aquitardo	6
		40	aquífero profundo	7
R	mm/ano	400	aquífero superficial	1

Este conjunto de valores introduz melhorias significativas nos valores residuais entre níveis simulados e observados, na incerteza associada às soluções geradas pelo modelo e consequentemente, nos padrões de fluxo simulados:

- de uma maneira geral observa-se que o aumento das condutividades hidráulicas horizontais e da anisotropia vertical⁽¹⁷⁾ das três unidades hidroestratigráficas, e a redução da taxa de recarga decorrente da precipitação favorecem o ajuste entre níveis simulados e níveis observados.

Com excepção da condutividade hidráulica horizontal do aquífero superficial e da taxa anual de recarga subterrânea, os restantes parâmetros seleccionados para calibrar o modelo apresentam valores residuais e desvios médios mínimos para os valores calibrados.

⁽¹⁷⁾ A anisotropia vertical é definida como a razão K_v/K_h , inversa da apresentada no texto.

De acordo com as medidas estatísticas, particularmente as mais robustas (desvio quadrático médio e desvio quadrático médio normalizado), o valor ótimo de condutividade hidráulica horizontal do aquífero superior deveria estar compreendido entre 75 e 100 m/d. Porém estes valores parecem ser excessivamente elevados quando comparados com os valores disponíveis deste parâmetro para o aquífero superficial, particularmente os decorrentes da interpretação de ensaios de bombagem. Segundo Ordens (2007), três dos sete ensaios de bombagem realizados em captações do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja revelaram condutividades hidráulicas compreendidas entre 60 m/d e 70 m/d, pelo que se atribuiu a este parâmetro um valor médio de 65 m/d.

Relativamente à taxa anual de recarga subterrânea, as medidas estatísticas revelam que o valor ótimo deste parâmetro deveria ser metade do valor calibrado. Contudo, uma recarga subterrânea de 200 mm/ano não parece razoável quando comparada com 400 mm/ano, valor obtido pelo método de variação do nível piezométrico monitorizado em poços localizados na zona de estudo. Assim, optou-se por manter o valor de recarga subterrânea em 400 mm/ano, até porque existem outras fontes de incerteza no modelo como é o caso da geometria do sistema aquífero, a cobertura altimétrica da zona de estudo ou as condições de fronteira.

- a incerteza associada às soluções do modelo reduziu bastante uma vez que a recta de correlação se aproximou bastante do intervalo de confiança dos 95%, coincidindo praticamente com o limite inferior deste intervalo (Figura 7.19), reflectindo-se numa redução dos valores residuais entre níveis simulados e níveis observados e desvios médios associados (Tabela 7.7);

Tabela 7.7- Medidas estatísticas de avaliação quantitativa da calibração do modelo da zona de estudo, para os dois períodos estudados.

Medidas estatísticas	Valor residual máximo	Valor residual mínimo	Valor residual médio	Valor residual médio absoluto	Desvio-padrão da estimativa	Desvio quadrático médio	Desvio quadrático médio normalizado	Coefficiente de correlação
Unidades	m	m	m	m	m	m	%	
Período húmido	2.926	0.008	0.460	0.853	0.142	1.098	5.463	0.971
Período seco	3.146	-0.041	0.281	0.882	0.155	1.210	5.573	0.970
<i>medidas calculadas sobre um total de 50 pontos</i>								

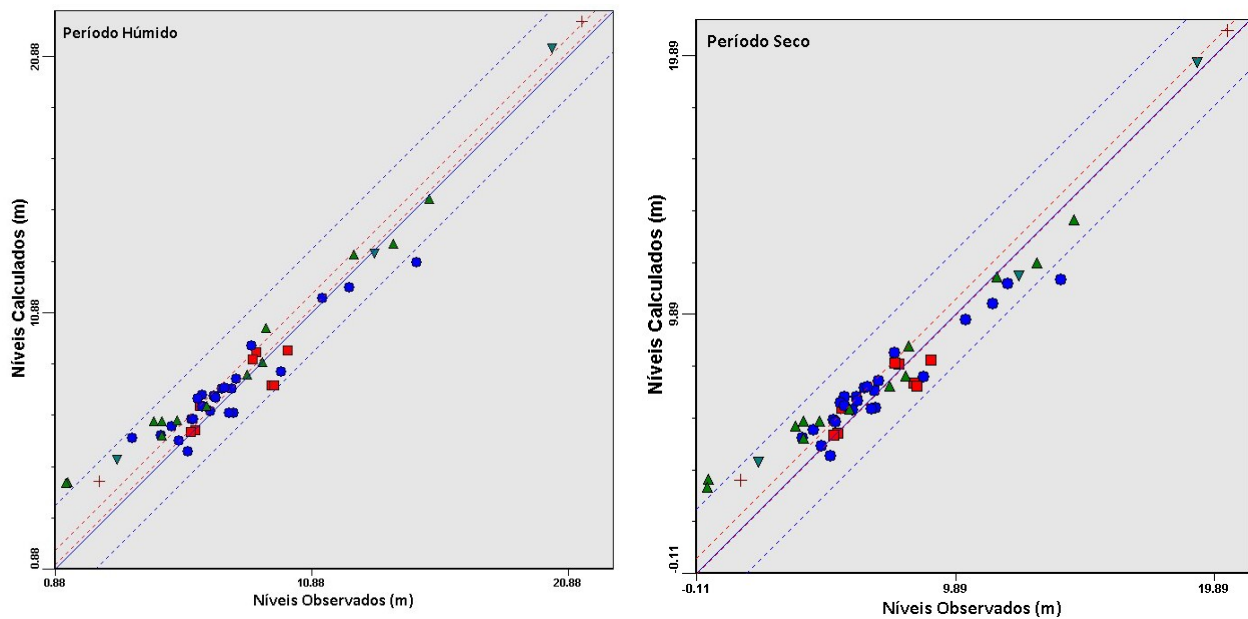


Figura 7.19- Diagramas de dispersão entre níveis observados e níveis calculados dos poços de observação pelo modelo calibrado no período húmido e no período seco.

- os balanços de massa registam alterações do erro associado de 0.11% para -0.15% no período húmido, e de -0.16% para -0.34% no período seco;

No mapa da Figura 7.20 observa-se que os valores residuais apresentam uma distribuição razoavelmente aleatória com excepção da zona Sul da área modelada onde alguns pontos registam níveis simulados significativamente superiores aos níveis observados. Muito provavelmente, os desvios observados nesta zona particular do modelo estarão associados a imprecisões do levantamento topográfico do local das captações, já que estas se encontram localizadas em zonas muito planas, com poucos pontos cotados nas imediações. Poderá ainda existir a influência dos erros de interpolação causados pelo cálculo dos níveis nos nós das células que não coincidem com a localização das captações, embora o mesmo ocorra noutros poços de observação com menores desvios associados.

Pode-se considerar contudo que, em termos gerais, o modelo de fluxo nos dois períodos em análise se encontra de acordo com o modelo conceptual, reproduzindo os níveis medidos no campo e os principais padrões de fluxo com uma precisão aceitável.

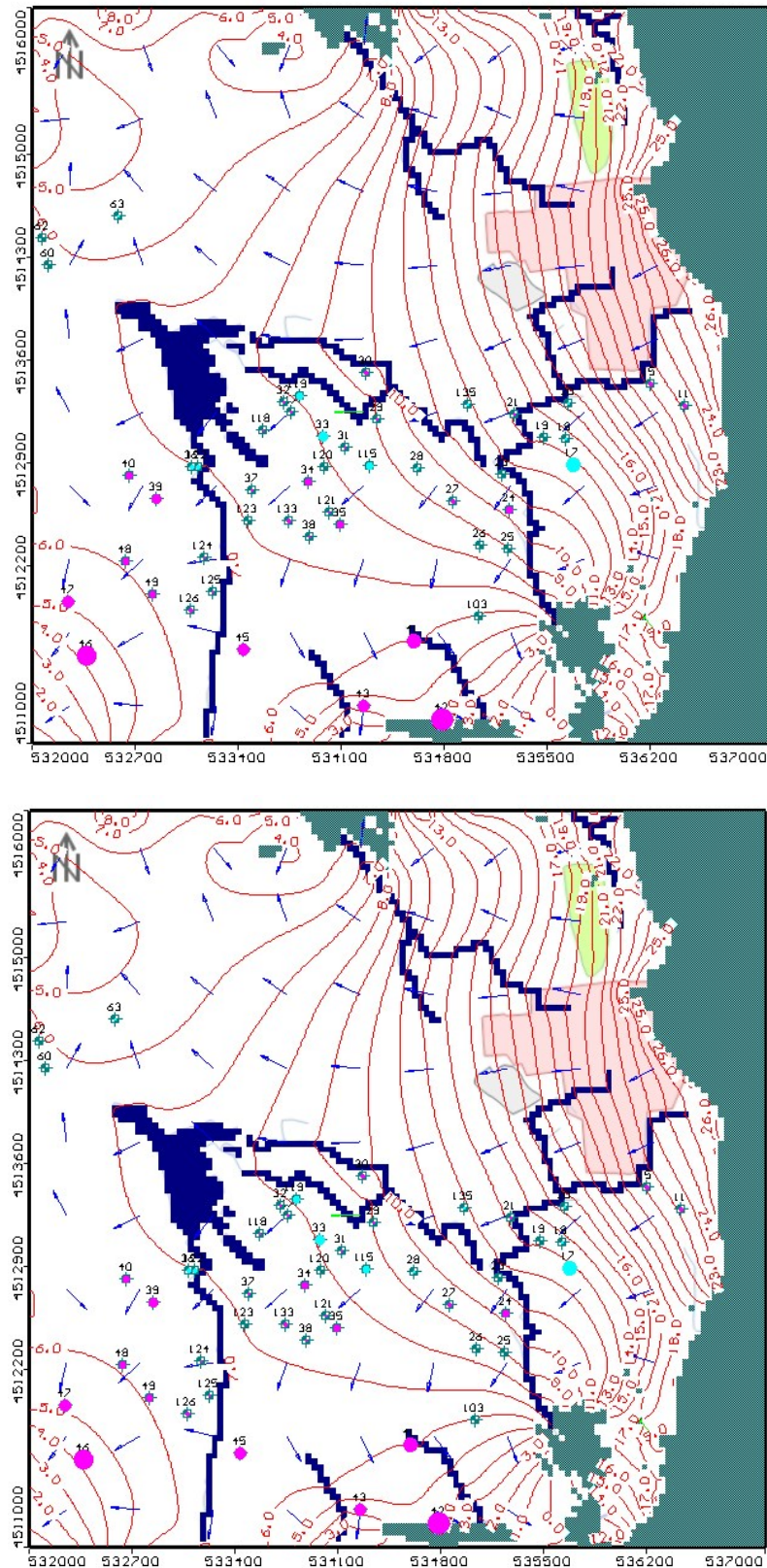


Figura 7.20- Distribuição dos valores residuais entre níveis observados e níveis calculados na zona de estudo para o período húmido (em cima) e para o período seco (em baixo). Os níveis simulados sobrestimados encontram-se representados a rosa, enquanto os níveis subestimados encontram-se representados a azul. Nos mapas os vectores representam apenas as direcções do fluxo subterrâneo.

Na Figura 7.21 apresentam-se os níveis simulados pelo modelo calibrado e os níveis observados, nos períodos húmido e seco, ao longo de quatro secções transversais, duas com direcção E-W e duas com direcção N-S.

Regra geral, observa-se que os níveis calculados se ajustam razoavelmente aos níveis observados nos dois períodos simulados, porém, na secção transversal com direcção N-S representada à esquerda na Figura 7.21 é evidente o maior desvio entre níveis simulados e observados na zona sul da área modelada.

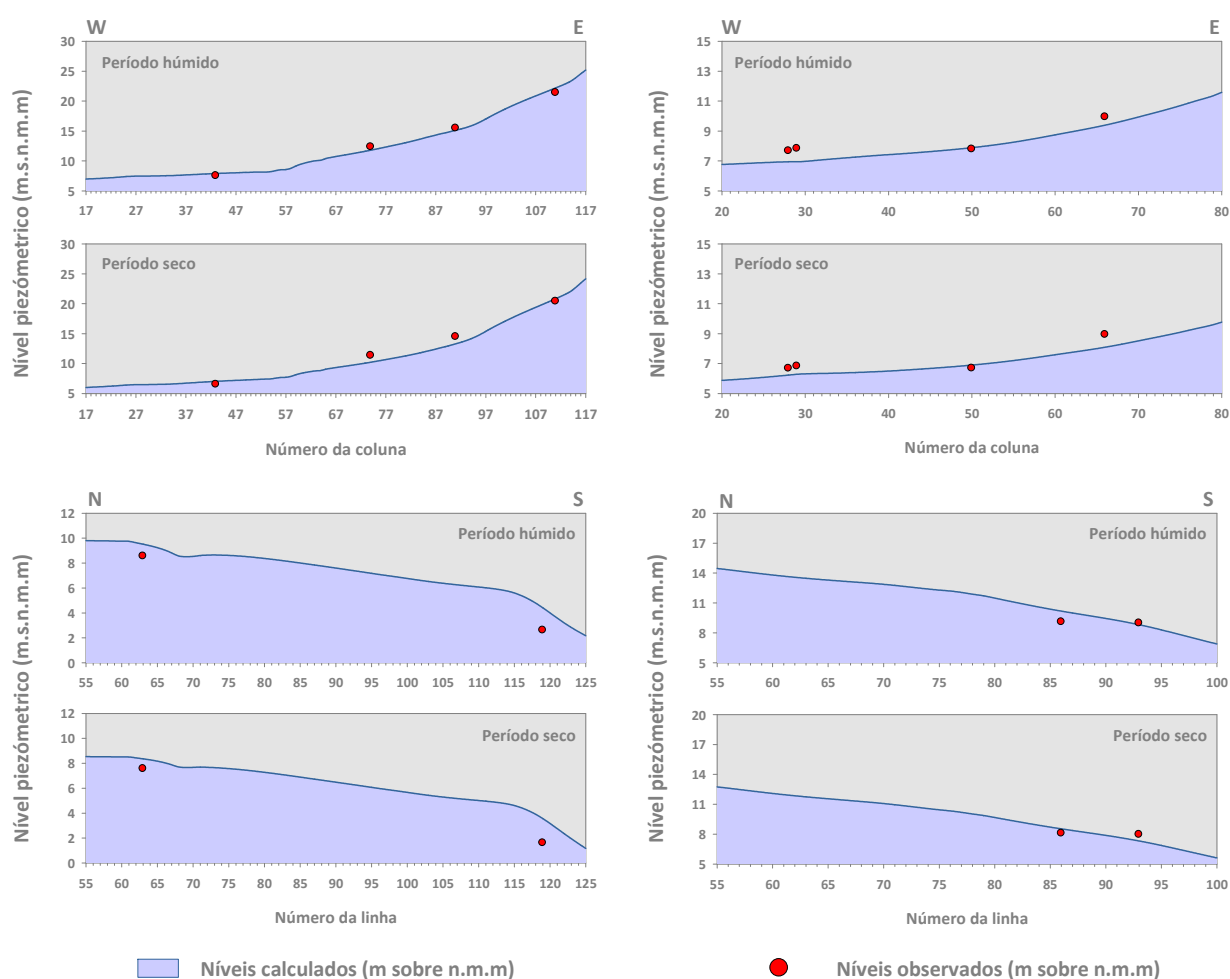


Figura 7.21- Níveis simulados e observados ao longo de quatro secções transversais da zona modelada segundo direcções E-W (em cima) e N-S (em baixo), para os períodos húmido e seco.

7.2.6.1. Análise de sensibilidade do modelo

A análise de sensibilidade do modelo deve fazer parte do processo de calibração. Para determinar a sensibilidade do modelo a alterações nos valores dos parâmetros de calibração, os valores calibrados de cada parâmetro foram alterados de maneira independente, segundo factores 0,5; 0,75; 1,5 e 2, mantendo-se os restantes parâmetros inalterados. Os resultados às alterações específicas efectuadas nos valores calibrados de cada parâmetro foram avaliados através do desvio quadrático médio normalizado (%) dos níveis simulados relativamente aos níveis observados.

Na Figura 7.22 encontra-se ilustrada a sensibilidade do modelo nos dois períodos em análise a alterações independentes nas condutividades hidráulicas horizontais de cada unidade hidroestratigráficas (K_1 – aquífero superficial, K_2 – aquífero profundo), na anisotropia (K_h/K_v) das unidades aquíferas e da unidade semi-confinante, e na taxa anual de recarga subterrânea (R) decorrente da precipitação.

A análise dos gráficos da Figura 7.22 revela que o modelo que simula o período seco apresenta maior sensibilidade a variações nos valores dos parâmetros de calibração, comparativamente ao modelo que simula o período húmido, com excepção da anisotropia das unidades aquíferas.

A análise de sensibilidade indica que dos seis parâmetros de calibração ilustrados na Figura 7.22, ambos os modelos revelam pouca sensibilidade à anisotropia das unidades aquíferas apresentando grande sensibilidade à anisotropia da unidade semi-confinante e a aumentos da taxa de recarga subterrânea. Os modelos revelam alguma sensibilidade a reduções na condutividade hidráulica do aquífero no período húmido, e a reduções na condutividade hidráulica do aquífero superior no período seco. Observa-se ainda que o modelo que simula o período seco apresenta grande sensibilidade às condutividades hidráulicas do aquífero e do aquífero profundo.

Perante a sensibilidade revelada pelo modelo às alterações nos valores dos parâmetros, será desejável obter uma distribuição espacial dos parâmetros representativa da sua variabilidade na zona de estudo, particularmente da condutividade hidráulica, horizontal e vertical, dos lodos semi-confinantes, mas também dos restantes parâmetros em análise.

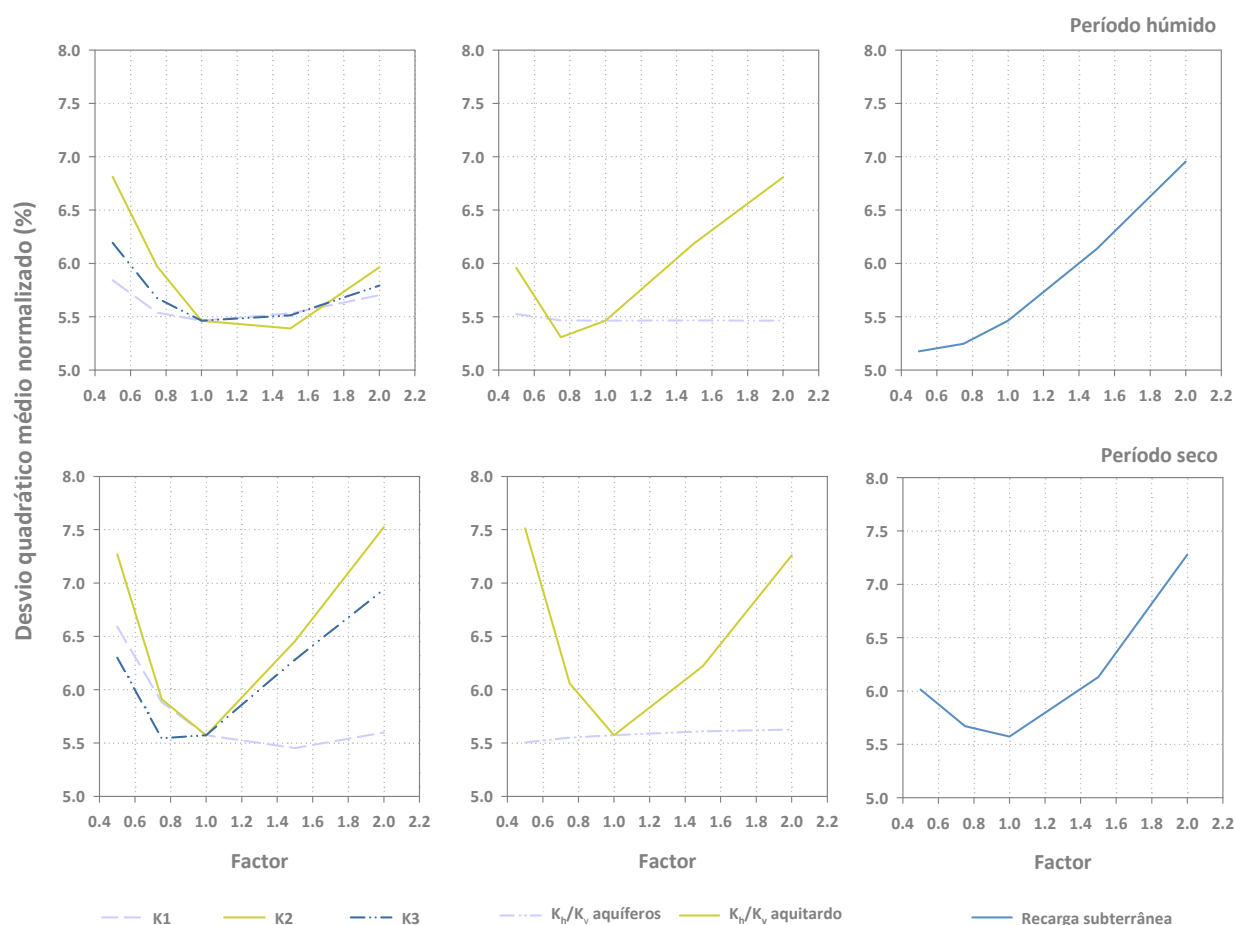


Figura 7.22- Análise de sensibilidade do modelo a alterações independentes nos parâmetros de calibração seleccionados nos dois períodos em análise.

7.2.7. Análise de resultados

O modelo calibrado simula o fluxo subterrâneo do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja em condições de aproximadamente equilíbrio em dois períodos que reflectem a oscilação dos níveis piezométricos decorrente da sazonalidade climática observada na região. A análise ao fluxo subterrâneo simulado é realizada para cada um destes períodos, húmido e seco, e inclui uma breve discussão sobre direcções de fluxo, distribuição espacial de gradientes hidráulicos e velocidades reais de fluxo em cada uma das unidades hidroestratigráficas.

A análise à dinâmica de fluxo é complementada com a análise ao balanço hídrico e inclui uma discussão detalhada sobre as fontes de recarga para o sistema aquífero assim como as descargas naturais do sistema, volumes e fluxos associados.

7.2.7.1. Níveis simulados

Os mapas isopiezométricos das simulações em estado estacionário para cada uma das unidades hidroestratigráficas em cada um dos períodos em análise encontram-se representados na Figura 7.23, Figura 7.24 e Figura 7.26. Nos mapas representam-se ainda os vectores de velocidade do fluxo, cuja dimensão é proporcional à magnitude da velocidade.

Os mapas isopiezométricos de cada período simulado para cada uma das três unidades hidroestratigráficas são muito semelhantes, observando-se que os níveis simulados registam uma diferença média de 1 m do período húmido para o período seco, o que constitui uma boa aproximação aos dados de campo. Por este motivo considera-se que não há necessidade de realizar uma abordagem detalhada aos padrões de fluxo em cada período simulado. Esta análise é apresentada nos parágrafos seguintes para cada unidade hidroestratigráfica:

▪ Aquífero superficial

Os fluxos simulados no aquífero superficial reproduzem os principais padrões de fluxo identificados neste trabalho e em trabalhos anteriores:

- fluxo radial divergente em direcção a NW e a SW a partir do CQE;
- maiores gradientes hidráulicos e velocidades reais de fluxo na zona próxima ao CQE ($0,007 < i < 0,008$ e $2 < v < 3$ m/d), que diminuem drasticamente na zona da lagoa de Veiros onde se registam gradientes hidráulicos mais suaves e velocidades de fluxo muito lentas ($0,0009 < i < 0,002$ e $0,1 < v < 0,5$ m/d), o que se encontra de acordo com o modelo conceptual;

Observa-se que o traçado das linhas isopiezométricas simuladas no aquífero superficial se encontra condicionado pela lagoa de Veiros, como seria de esperar, mas também pelas valas de drenagem, o que parece não corresponder à situação real do sistema. As valas de drenagem são estruturas de pequena profundidade e largura não se prevendo que possam influenciar significativamente o fluxo subterrâneo, pelo que provavelmente a sua representação pela

malha de discretização aplicada não é a mais adequada. Este assunto será retomado na secção 7.2.7.2 na análise do balanço hídrico do modelo do sistema aquífero.

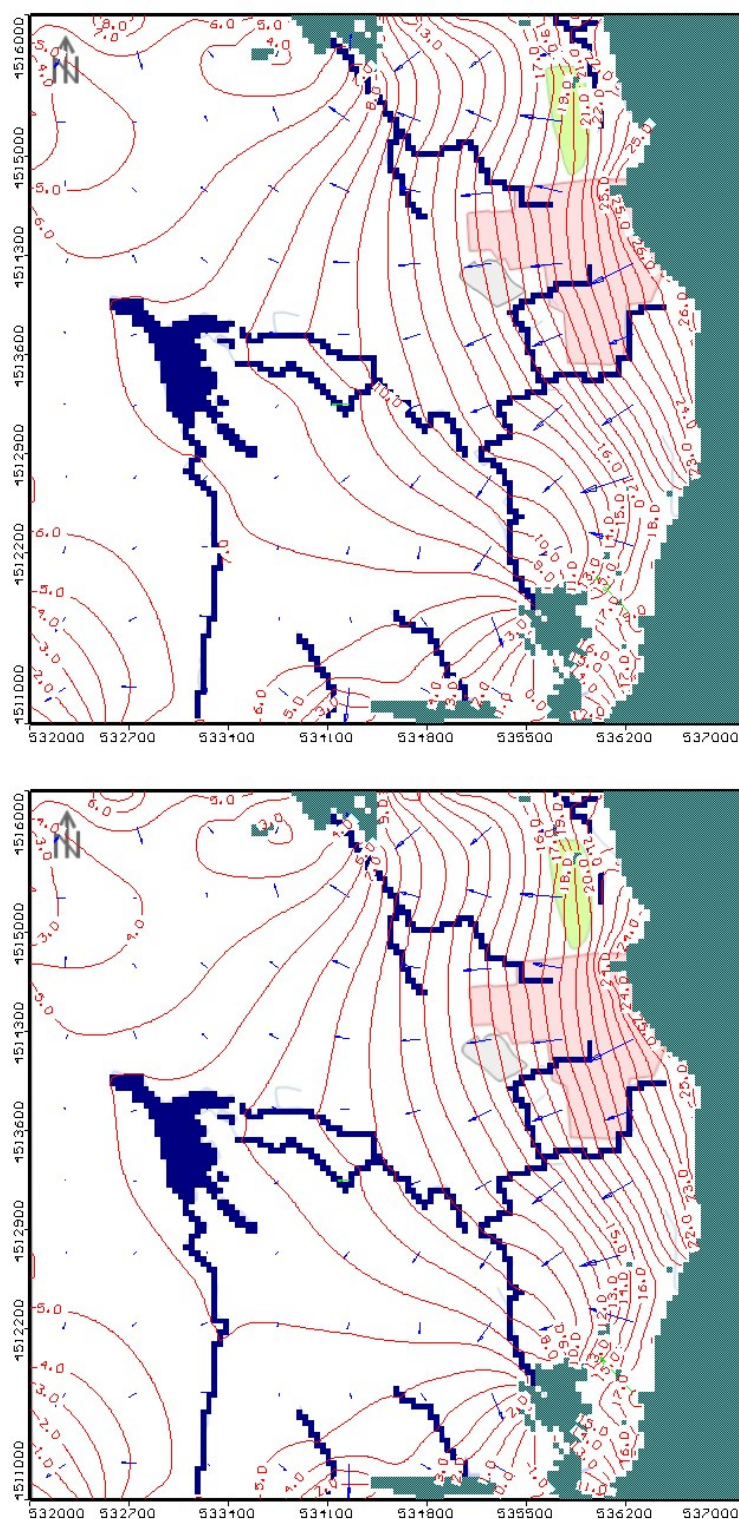


Figura 7.23- Mapa isopiezométrico do aquífero superficial no período húmido (em cima) e no período seco (em baixo).

■ Unidade semi-confinante

A unidade semi-confinante apresenta padrões complexos de fluxo, destacando-se duas zonas onde o fluxo apresenta características distintas:

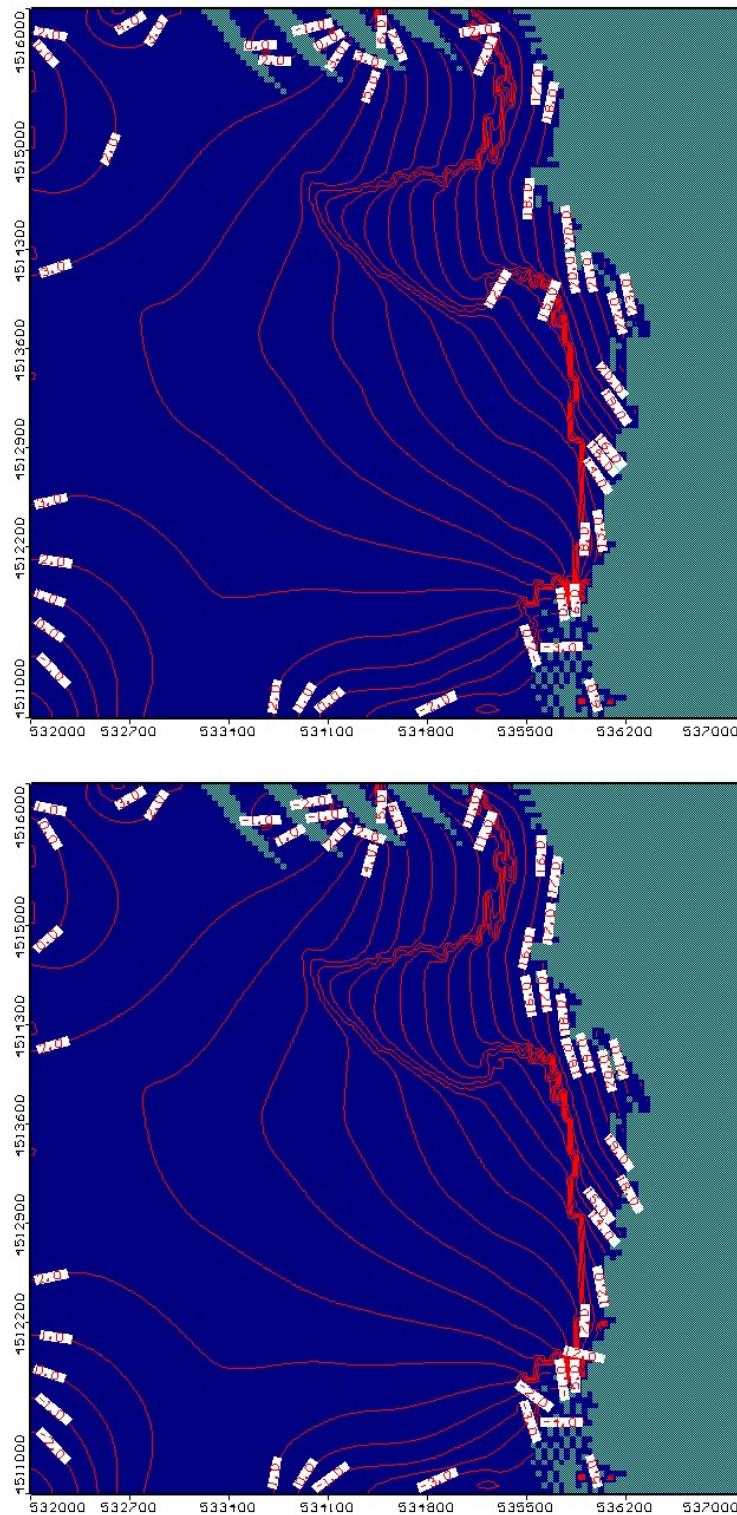


Figura 7.24- Mapa isopiezométrico do aquífero no período húmido (em cima) e no período seco (em baixo).

- a Este define-se uma pequena faixa com direcção aproximadamente N-S com algum desenvolvimento para Oeste, onde o aquífero apresenta espessuras muito reduzidas e assenta directamente no substrato rochoso. Nesta zona as linhas isopiezométricas apresentam um espaçamento uniforme, a principal componente do fluxo é horizontal e o fluxo processa-se de Este para Oeste a velocidades reais compreendidas entre 0,01 e 0,006 m/d;
- a jusante desta faixa, e ocupando a maior parte da área modelada, o aquífero assenta sobre o aquífero profundo aumentando gradualmente de espessura. Nesta zona os gradientes hidráulicos são muito suaves, registando-se componentes de fluxo vertical aproximadamente 10 a 40 vezes superiores às correspondentes componentes de fluxo horizontais. O fluxo processa-se no sentido descendente, o que se encontra de acordo com o modelo conceptual, a velocidades reais compreendidas entre 0,09 m/d a Este, e 0,03 m/d a Oeste.

A concentração de linhas isopiezométricas assinala o contacto dos lodos arenosos com o substrato rochoso e com as areias do aquífero profundo devido à grande diferença de condutividades hidráulicas destas litologias. Esta zona poderá corresponder uma zona de recarga importante do aquífero profundo (Figura 7.25).

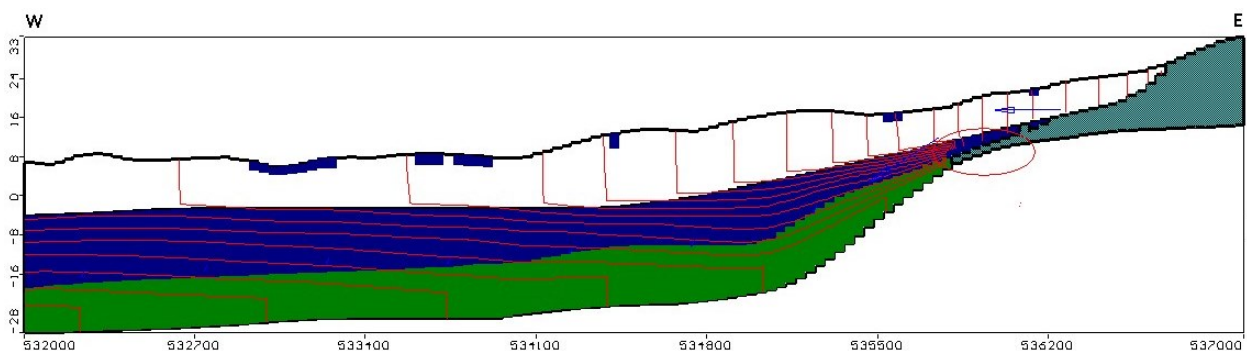


Figura 7.25- Sistema de fluxo ao longo da linha 63 da malha de discretização. A zona assinalada na figura com uma elipse poderá constituir uma zona preferencial de entrada de água no aquífero profundo.

▪ Aquífero profundo

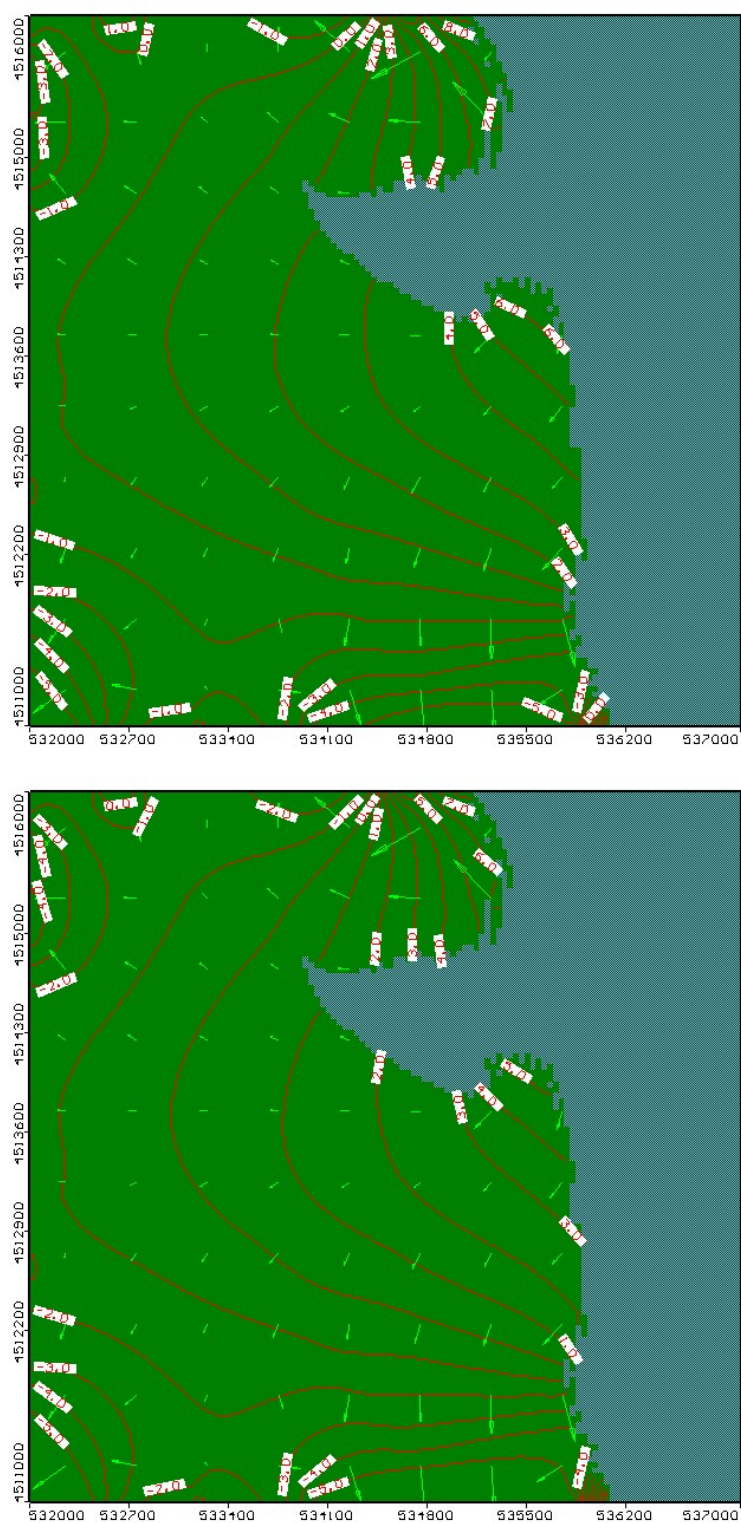
De acordo com o fluxo simulado no aquífero profundo, observa-se que esta unidade aquífera apresenta padrões de fluxo semelhantes aos observados no aquífero superficial, provavelmente condicionados pelas condições de fronteira aplicadas na delimitação da área modelada, mas com velocidades de escoamento mais uniformes relativamente à unidade aquífera superficial.

Maior parte da área modelada apresenta gradientes hidráulicos muito suaves assinalando-se um aumento dos gradientes hidráulicos para S, SW e NW, o que induz divergências de fluxo nestas direcções. As velocidades médias de fluxo variam consoante a direcção de escoamento, observando-se que:

- o fluxo que segue a direcção E-W processa-se a velocidades médias compreendidas entre 0,9 e 0,7 m/d e regista gradientes hidráulicos compreendidos entre 0,001 e 0,002;
- o fluxo em direcção a S regista velocidades médias compreendidas entre 1,2 e 2,5 m/d e gradientes hidráulicos compreendidos entre 0,002 e 0,004;
- o fluxo que segue para SW processa-se a velocidades médias compreendidas entre 2 e 0,9 m/d com uma variação de gradientes hidráulicos compreendidos entre 0,002 e 0,004;
- o fluxo que se dirige para NW processa-se a velocidades médias compreendidas entre 2,5 m/d e velocidades inferiores a 0,9 m/d registando gradientes hidráulicos compreendidos entre 0,004 e 0,0016.

Em qualquer uma das unidades hidroestratigráficas observa-se que o fluxo subterrâneo regista maiores velocidades de escoamento junto do contacto das unidades Quaternárias com o substrato rochoso, observando-se um decréscimo gradual à medida que o fluxo se desenvolve de Este para as outras direcções, reflectindo simultaneamente o aumento da espessura e a redução do declive das camadas.

Muitos aspectos do funcionamento hidráulico do sistema aquífero simulados pelo modelo encontram-se de acordo com o modelo conceptual concebido para a zona de estudo.



7.2.7.2. Balanços hídricos simulados

Os balanços hídricos automaticamente calculados com os resultados das simulações do modelo calibrado para os períodos húmido e seco, encontram-se representados na Tabela 7.8 e ilustrados na Figura 7.27. Os balanços apresentados representam condições médias do sistema aquífero para estes dois períodos e encontram-se expressos em volumes totais (hm^3/ano) de cada componente hidrológica do sistema aquífero.

Tabela 7.8- Entradas e saídas de água subterrânea estimadas pelo modelo da zona de estudo expressas em volumes totais (hm^3/ano) para os dois períodos em análise. Os valores encontram-se arredondados à unidade.

Período húmido	Entradas		Saídas		Balanços		ε
	Volumes [†]	%	Volumes [†]	%	Volumes [†]	%	
Níveis constantes	26	57	43	95	-17		
Recarga por infiltração da precipitação	9	19	0	0	9		
Infiltração da lagoa e valas	11	24	2	5	9		
Total	46	100	46	100	0		-0.15
Período seco	Entradas		Saídas		Balanços		ε
	Volumes [†]	%	Volumes [†]	%	Volumes [†]	%	
Níveis constantes	27	60	43	97	-17		
Recarga por infiltração da precipitação	9	20	0	0	9		
Infiltração da lagoa e valas	9	21	1	3	8		
Total	44	100	45	100	0		-0.34
[†] Volume total em hm^3							

Analisando os balanços hídricos apresentados na Tabela 7.8 e ilustrados na Figura 7.27 observa-se que apesar de estarem afectados de diferentes percentagens de erro, são muito semelhantes nos dois períodos em análise, registando-se ligeiras diferenças nos volumes de água que entram e saem do modelo através de cada componente hidrológica. Regista-se ainda que todas as componentes hidrológicas dos balanços hídricos correspondem a condições de fronteira, destacando-se a sua importância na modelação do fluxo subterrâneo. Os baixos erros de balanço associados indicam que a conceptualização e representação matemática das fronteiras são adequadas na simulação do fluxo da zona de estudo.

Em ambos os períodos a principal entrada e saída de água no modelo ocorre através das fronteiras de nível constante que delimitam a área modelada. A água dá entrada no modelo através da fronteira localizada a Este junto aos xistos, e sai da área modelada através das fronteiras localizadas a Norte, Sul e Oeste.

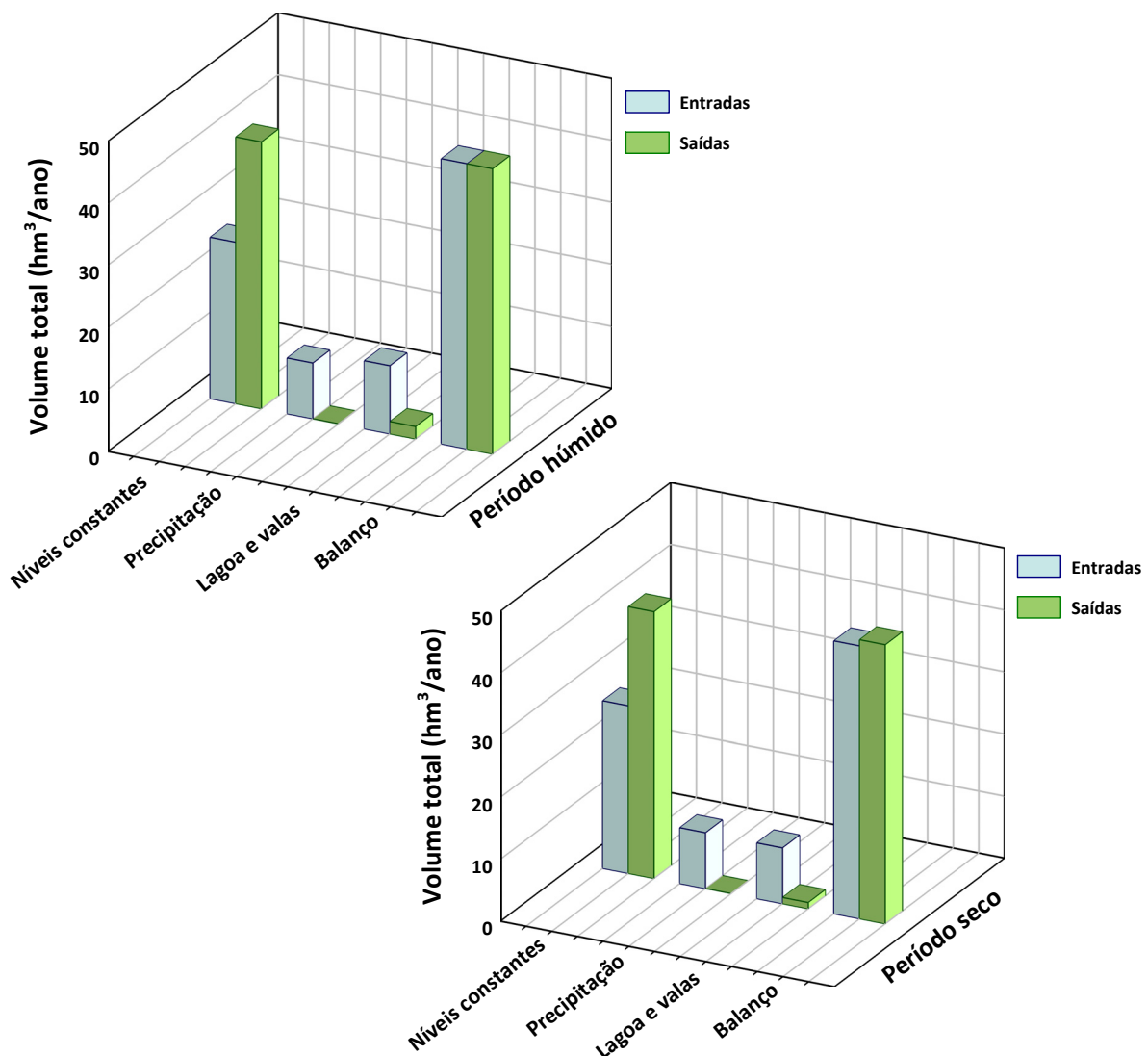


Figura 7.27- Balanços hídricos da zona de estudo (hm^3/ano) automaticamente calculados pelos modelos calibrados dos dois períodos em análise.

A percentagem de água que dá entrada no modelo do sistema aquífero através da fronteira de nível constante é ligeiramente superior no período seco relativamente ao período húmido, o que é consistente com a existência de níveis piezométricos mais baixos durante aquele período do ano e que induzem entradas de água no sistema superiores. Também a percentagem de água que sai do modelo é ligeiramente superior no período seco. Porém, em termos de balanço efectivo, isto é, de diferença entre entradas e saídas de água, observa-se que ambos os períodos registam uma saída efectiva de água do modelo de $17 \text{ hm}^3/\text{ano}$ (Figura 7.28).

De acordo com os balanços hídricos, ambos os períodos registam entradas de água no modelo decorrentes da infiltração de água superficial (lagoa e valas de drenagem) que superam as

saídas, sugerindo que ao longo de todo o ano o nível de água subterrânea do aquífero superficial é inferior ao nível de água daquelas massas de água superficial.

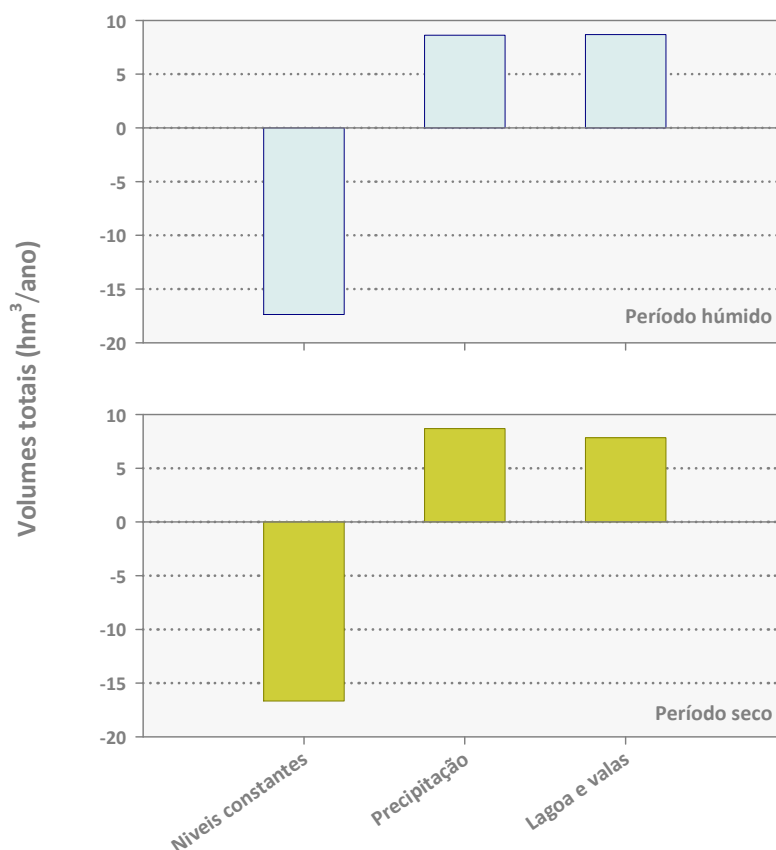


Figura 7.28- Balanços efectivos das componentes hidrológicas do balanço hídrico da área modelada nos períodos húmido e seco.

Observa-se ainda que as entradas efectivas de água no modelo decorrentes da infiltração de água superficial são da mesma ordem de grandeza das entradas de água decorrentes da infiltração da precipitação (Figura 7.28) o que, de acordo com o conhecimento que se tem da zona de estudo, parece excessivo.

A eventual sobrestimação dos volumes de água associados à infiltração de água superficial pode decorrer das incertezas associadas à condutância da camada de infiltração quer da lagoa, quer das valas de drenagem, cujos valores foram estimados com base em pressupostos relativamente à espessura média e condutividade hidráulica vertical do material da camada de infiltração. Porém, a representação inadequada das valas de drenagem pela da malha de

discretização aplicada poderá ter maior impacto nos volumes de água simulados para esta componente hidrológica do balanço:

- cada célula da malha de discretização apresenta 40 m de lado ao passo que as valas no sistema real apresentam uma largura média que não excede 1 m;
- independentemente do espaçamento entre nós adoptado na grelha, formas consideravelmente irregulares, como é o caso das valas de drenagem, necessitam de um número excessivo de células para ficarem convenientemente representadas, uma vez que se tem de garantir a continuidade directa das células (células unidas pelos vértices não se encontram directamente ligadas numa grelha de diferenças finitas);
- é difícil aplicar refinamentos à grelha na zona das valas devido ao seu traçado extremamente irregular.

Estes problemas de representação poderão ser ultrapassados aplicando uma malha de discretização com menor espaçamento entre nós, ou recorrendo à modelação do sistema aquífero com malhas não estruturadas, especialmente indicadas para solucionar problemas de representação como estes. Encontram-se actualmente disponíveis aplicações informáticas recentes, como o MODFLOW-USG v.01 (2012) integrado na interface gráfica Visual MODFLOW Flex 2014.1, que permitem a modelação com malhas não estruturadas.

Nos dois períodos em análise foram ainda automaticamente calculados os balanços hídricos simulados para cada zona previamente definida no modelo, correspondendo cada zona a uma unidade hidroestratigráficas, conforme referido na secção 7.2.4.7 (Balanços Hídricos). Os balanços hídricos de zona são expressos em termos de fluxos de água (m^3/d) e permitem analisar as transferências de água de e para cada uma das zonas consideradas no modelo do sistema de fluxo (Tabela 7.9, Tabela 7.10 e Figura 7.29).

Analisando os balanços dos dois períodos em análise apresentados na Tabela 7.9 e na Tabela 7.10, e ilustrados na Figura 7.29, observa-se que os balanços do aquífero (zona 2) e do aquífero profundo (zona 3) apresentam erros da mesma ordem de grandeza, enquanto o balanço do aquífero superficial (zona 1) regista um maior erro associado ao período seco relativamente ao período húmido.

7. Modelo de Fluxo

Analisando porém os dois balanços em termos genéricos, observa-se que a principal componente do fluxo de entrada na zona 1 (aquífero superficial) decorre da fronteira de níveis constantes localizada a Este no modelo, constituindo cerca de 40 % do fluxo total de entrada nessa zona. Os fluxos decorrentes da infiltração de água superficial e da precipitação constituem, cada, aproximadamente 30 %, do fluxo total de entrada na zona 1.

Tabela 7.9- Entradas e saídas de água subterrânea em cada zona definida no modelo, expressas em fluxos hídricos (m³/dia) para o período húmido. Valores estimados pelo modelo da zona de estudo.

Período húmido		Entradas		Saídas		Balanços	ε
		Fluxos [†]	%	Fluxos [†]	%	Fluxos [†]	%
Zona 1		Aquífero Superficial					
	Níveis constantes	32861	38	12860	16	20001	
	Recarga por infiltração da precipitação	23075	27	0	0	23075	
	Infiltração da lagoa e valas	30059	35	6268.3	7	23791	
	Transferências da zona 2 para a zona 1	30.575	0	—	—	30.575	
	Transferências da zona 1 para a zona 2	—	—	66998	78	-66998	
	Total	86026	100	86126	100	-100.73	-0.12
Zona 2		Aquitardo					
	Níveis constantes	0	0	0	0	0	
	Recarga por infiltração da precipitação	443.62	1	0	0	443.62	
	Infiltração da lagoa e valas	0	0	0	0	0	
	Transferências da zona 1 para a zona 2	66998	99	—	—	66998	
	Transferências da zona 3 para zona 2	0	0	—	—	0	
	Transferências da zona 2 para a zona 1	—	—	30.575	0	-30.58	
	Transferências da zona 2 para zona 3	—	—	67411	100	-67411	
	Total	67442	100	67442	100	0.04	0
Zona 3		Aquífero Profundo					
	Níveis constantes	38538	36	105960	100	-67602	
	Recarga por infiltração da precipitação	106.96	0	0	0	106.96	
	Infiltração da lagoa e valas	0	0	0	0	0	
	Transferências da zona 2 para zona 3	67411	64	—	—	67411	
	Transferências da zona 3 para zona 2	—	—	0	0	0	
	Total	105876	100	105960	100	-84.04	-0.08

[†] Fluxos em m³/dia

80 % do fluxo da zona 1 é drenado para a zona 2 (aquitardo), constituindo 99 % do fluxo de entrada de água desta unidade hidroestratigráfica, decorrendo 1 % da infiltração da precipitação. Todo o fluxo de água do aquitardo é drenado para a zona 3 (aquífero profundo) constituindo a principal componente do fluxo de entrada desta unidade aquífera e representando cerca de 65 % do fluxo total de entrada nesta zona. Os restantes 35 % decorrem dos fluxos que entram através das fronteiras de nível constante. Todo o fluxo do aquífero profundo é drenado para fora da zona modelada através das fronteiras de nível constante.

Tabela 7.10- Entradas e saídas de água subterrânea em cada zona definida no modelo, expressas em fluxos hídricos (m³/dia) para o período seco. Valores estimados pelo modelo da zona de estudo.

Período seco		Entradas		Saídas		Balanços	ε
		Fluxos [†]	%	Fluxos [†]	%	Fluxos [†]	%
Zona 1		Aquífero Superficial					
	Níveis constantes	34368	42	13461	16	20907	
	Recarga por infiltração da precipitação	23235	28	0	0	23235	
	Infiltração da lagoa e valas	24973	30	3507.3	4	21466	
	Transferências da zona 2 para a zona 1	30.665	0	—	—	30.665	
	Transferências da zona 1 para a zona 2	—	—	66017	80	-66017	
	Total	82607	100	82985	100	-378.64	-0.46
Zona 2		Aquitardo					
	Níveis constantes	0	0	0	0	0	
	Recarga por infiltração da precipitação	443.62	1	0	0	443.62	
	Infiltração da lagoa e valas	0	0	0	0	0	
	Transferências da zona 1 para a zona 2	66017	99	—	—	66017	
	Transferências da zona 3 para zona 2	0	0	—	—	0	
	Transferências da zona 1 para a zona 2	—	—	30.67	0	-30.67	
	Transferências da zona 2 para zona 3	—	—	66431	100	-66431	
	Total	66461	100	66462	100	-1.04	0
Zona 3		Aquífero Profundo					
	Níveis constantes	38589	37	105170	100	-66581	
	Recarga por infiltração da precipitação	106.96	0	0	0	106.96	
	Infiltração da lagoa e valas	0	0	0	0	0	
	Transferências da zona 2 para zona 3	66431	63	—	—	66431	
	Transferências da zona 3 para zona 2	—	—	0	0	0	
	Total	105127	100	105170	100	-43.04	-0.04
† Fluxos em m ³ /dia							

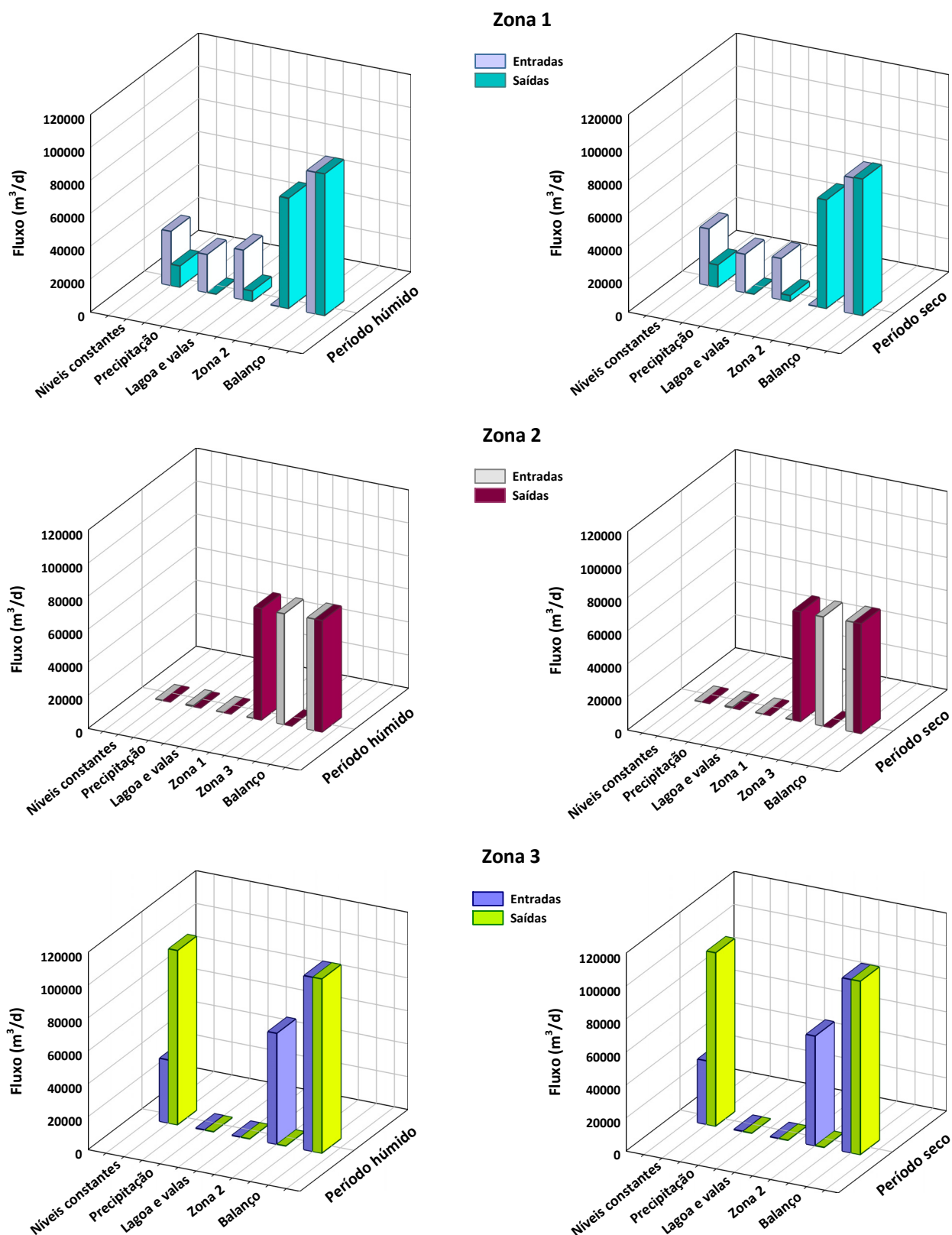


Figura 7.29- Balanços dos fluxos hídricos (m³/d) transferidos de e para cada uma das zonas definidas no modelo nos dois períodos em análise.

7.2.7.3. Trajectórias de partículas

A simulação da trajectória de partículas foi aplicada no modelo calibrado da zona de estudo para visualizar as trajectórias descritas por 15 partículas de água emitidas por 11 captações, e calcular os correspondentes tempos de trânsito do transporte. De cada ponto de água seleccionado foi emitida uma partícula, com excepção do ponto 10 de onde foram emitidas cinco partículas dispostas em linha. Este ponto localiza-se junto ao CQE, principal foco de contaminação da zona de estudo, de onde se prevê que a contaminação se disperse em várias direcções por toda a área localizada a jusante do complexo químico. As trajectórias simuladas pelas partículas foram representadas tridimensionalmente, e as linhas de fluxo descritas encontram-se divididas em segmentos correspondentes a períodos de 365 dias (1 ano).

Na Figura 7.30 é possível visualizar as trajectórias simuladas pelas partículas no sentido do fluxo em cada uma das unidades hidroestratigráficas do modelo desde os pontos de emissão seleccionados. De acordo com a simulação observa-se que, dependendo do local de emissão, cada partícula percorre distâncias variáveis no aquífero superficial (Figura 7.30 A), até se infiltrar na camada de lodos de semi-confinates (Figura 7.30 B). Os tempos de trânsito no aquífero superficial são variáveis, mas regra geral inferiores a 1 ano.

Na camada semi-confinante a principal componente de transporte é vertical processando-se a velocidades muito baixas, com tempos de trânsito variáveis condicionados à espessura da camada de lodos no local correspondente ao ponto de infiltração (Figura 7.31).

Uma vez no aquífero profundo, as partículas seguem diferentes direcções em função do ponto de entrada e piezometria desta unidade aquífera, observando-se que muitas abandonam o sistema de fluxo pela fronteira sul, enquanto outras saem pela fronteira localizada a oeste (Figura 7.30 C).

De acordo com a simulação realizada pelo MODPATH, as partículas apresentam tempos de trânsito médios de aproximadamente 10 anos desde o instante em que são emitidas até ao momento em que abandonam a zona modelada, embora 40% das partículas apresentem tempos de trânsito inferiores a 10 anos. Os tempos de trânsito calculados variam entre 2 meses e 18 anos.

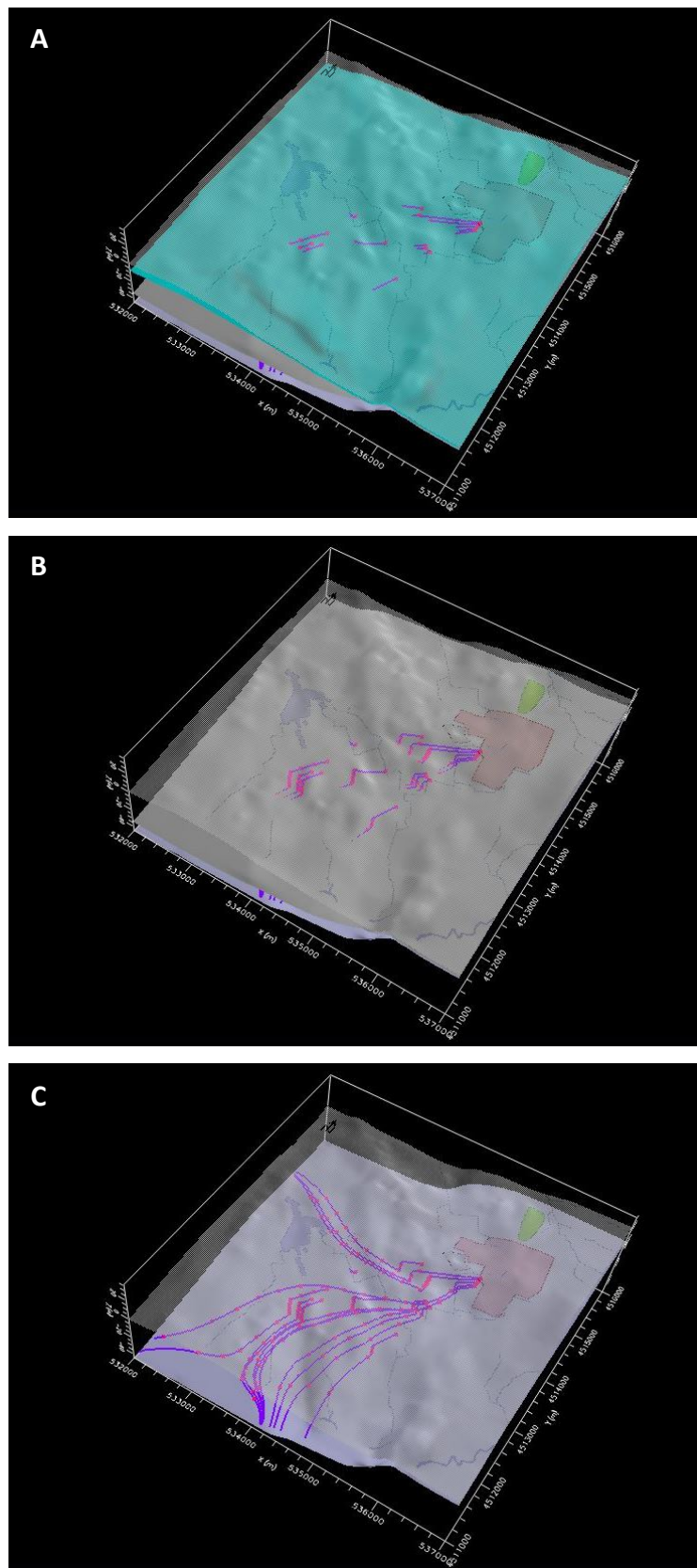


Figura 7.30- Trajectórias simuladas pelas partículas no sentido do fluxo em cada unidade hidroestratigráfica desde os pontos de emissão seleccionados. (A) aquífero superficial, (B) aquífero profundo.

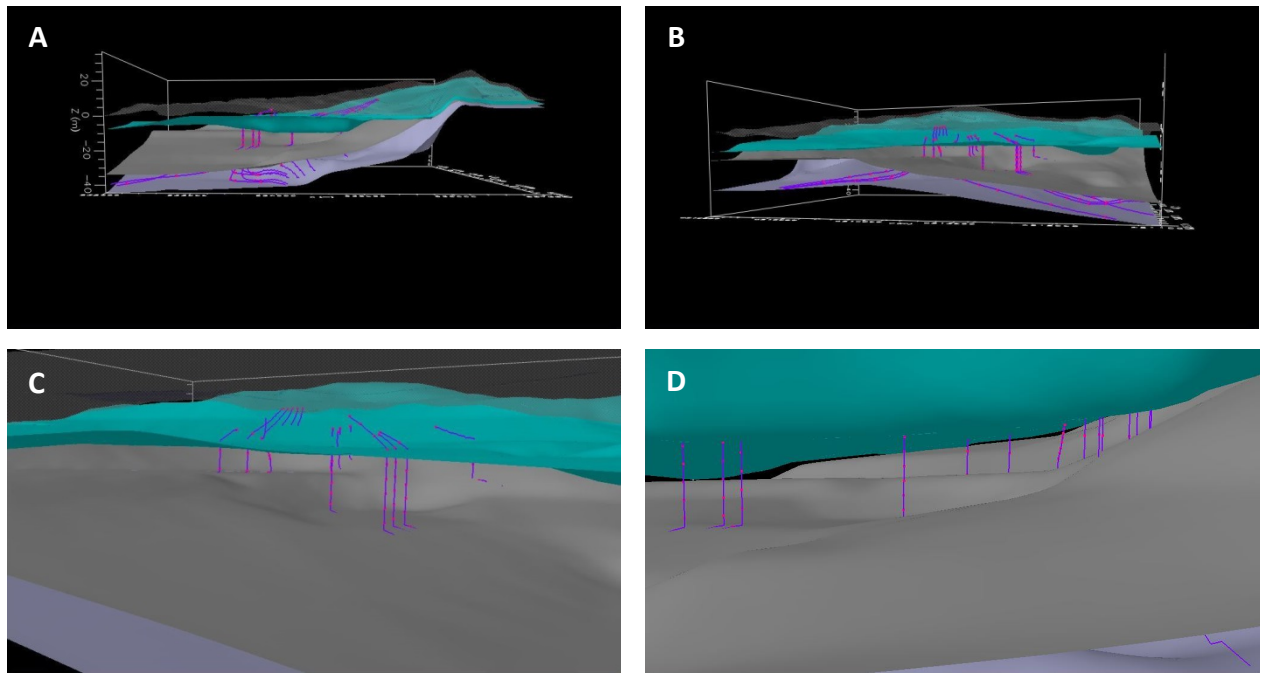


Figura 7.31-Trajectórias verticais das partículas na unidade semi-confinante. Em cima, perspectiva geral vista de Sul (A) e Oeste (B). Em baixo, perspectivas detalhadas da infiltração das partículas na camada de-lodos semi-confinantes (C) e das trajetórias ao longo dessa camada (D).

Na Figura 7.32 encontram-se representadas as trajetórias simuladas pelas partículas no sentido inverso ao do fluxo partindo dos mesmos pontos de emissão seleccionados para simular as trajetórias no sentido do fluxo.

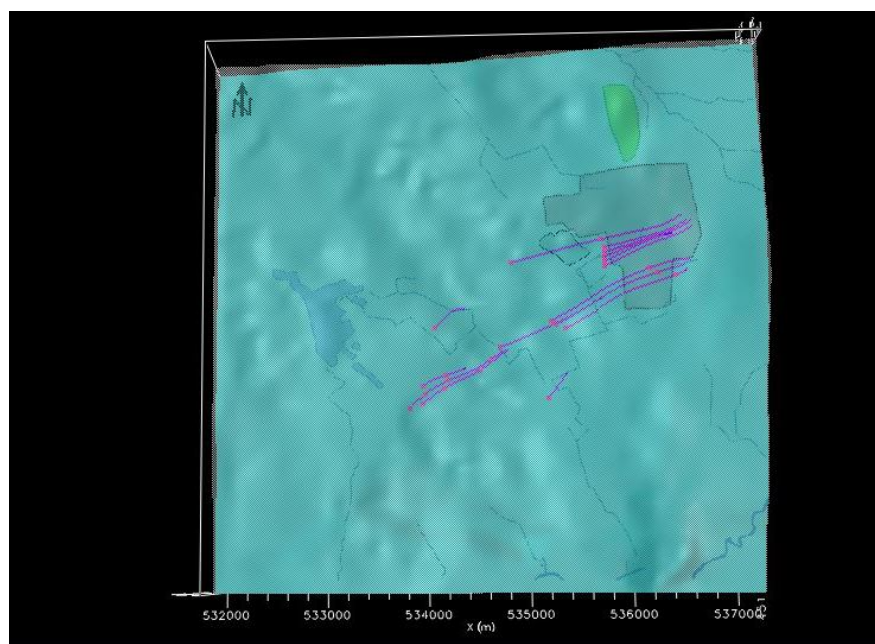


Figura 7.32- Trajectória simulada pelas partículas no sentido inverso ao do fluxo a partir dos pontos de emissão seleccionados. As partículas descrevem trajetórias que culminam no CQE ou nas valas de drenagem.

Estas simulações podem fornecer indicações da localização dos focos de contaminação que afectam as captações de onde se emitem as partículas. De acordo com as simulações realizadas no sentido inverso ao do fluxo, as partículas deslocam-se apenas no aquífero superficial constatando-se que as trajectórias descritas culminam no CQE ou nas valas de drenagem, considerados ambos focos importantes de contaminação na zona de estudo.

De acordo com a simulação realizada pelo MODPATH, as trajectórias descritas no sentido inverso ao do fluxo apresentam tempos de trânsito médios de aproximadamente 1 ano, embora 60% das partículas emitidas apresentem tempos de trânsito inferiores. Os tempos de trânsito calculados variam 4 meses e 3 anos.

As partículas que cessam a sua trajectória na zona do CQE são detidas pela fronteira de níveis constantes localizada a Este junto aos xistos. Na realidade as partículas deverão cessar o transporte no interior do CQE, prevendo-se que as suas trajectórias e tempos de trânsito sejam ligeiramente mais curtos.

As partículas cujas trajectórias cessam nas valas de drenagem podem não simular integralmente as linhas de fluxo do sistema real, dado que o MODPATH considera que qualquer célula da malha de discretização onde a água abandona o sistema de fluxo subterrâneo constitui um sumidouro. Assim, todas as partículas de água cuja trajectória seja interceptada pelas valas cessam aí o seu trajecto, o que confirma a inadequada representação destes elementos geográficos pela malha de discretização adoptada. Este problema levanta algumas questões:

- é praticamente impossível que partículas que se desloquem no sentido do fluxo nas camadas mais superficiais do modelo atinjam zonas localizadas a jusante das valas, nomeadamente a lagoa de Veiros, sendo por isso difícil de avaliar com algum rigor as zonas do aquífero superficial mais afectadas pela contaminação;
- os focos de contaminação que afectam as captações emissoras de partículas cujas trajectórias são interceptadas pelas valas de drenagem (12, 18, 60 e 61) e aí cessam o seu trajecto, podem não se localizar forçosamente nestes elementos geográficos e encontrarem-se mais a montante, nomeadamente no CQE (Figura 7.32).

Na Figura 7.33 e Figura 7.34 apresenta-se uma tentativa de reconstituição das trajetórias completas das partículas desde as hipotéticas zonas de emissão de contaminantes, identificadas a montante das captações pelas simulações realizadas no sentido inverso ao fluxo, até às zonas onde os contaminantes abandonam o sistema de fluxo, identificadas a jusante das captações pelas simulações realizadas no sentido do fluxo.

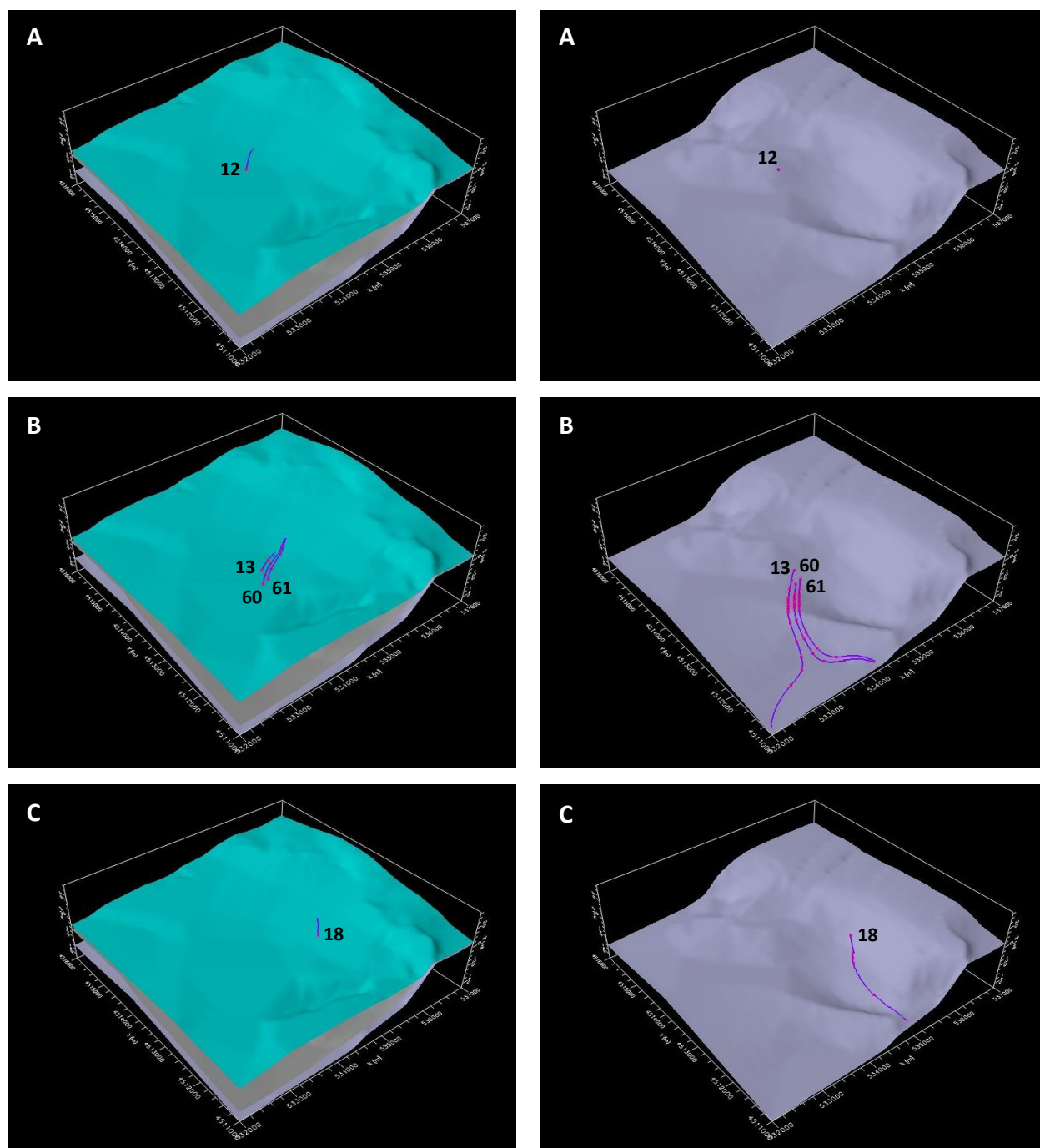


Figura 7.33- Trajetórias descritas pelas partículas emitidas pelos pontos 12 (A), 61, 60 e 13 (B) e 18 (C).

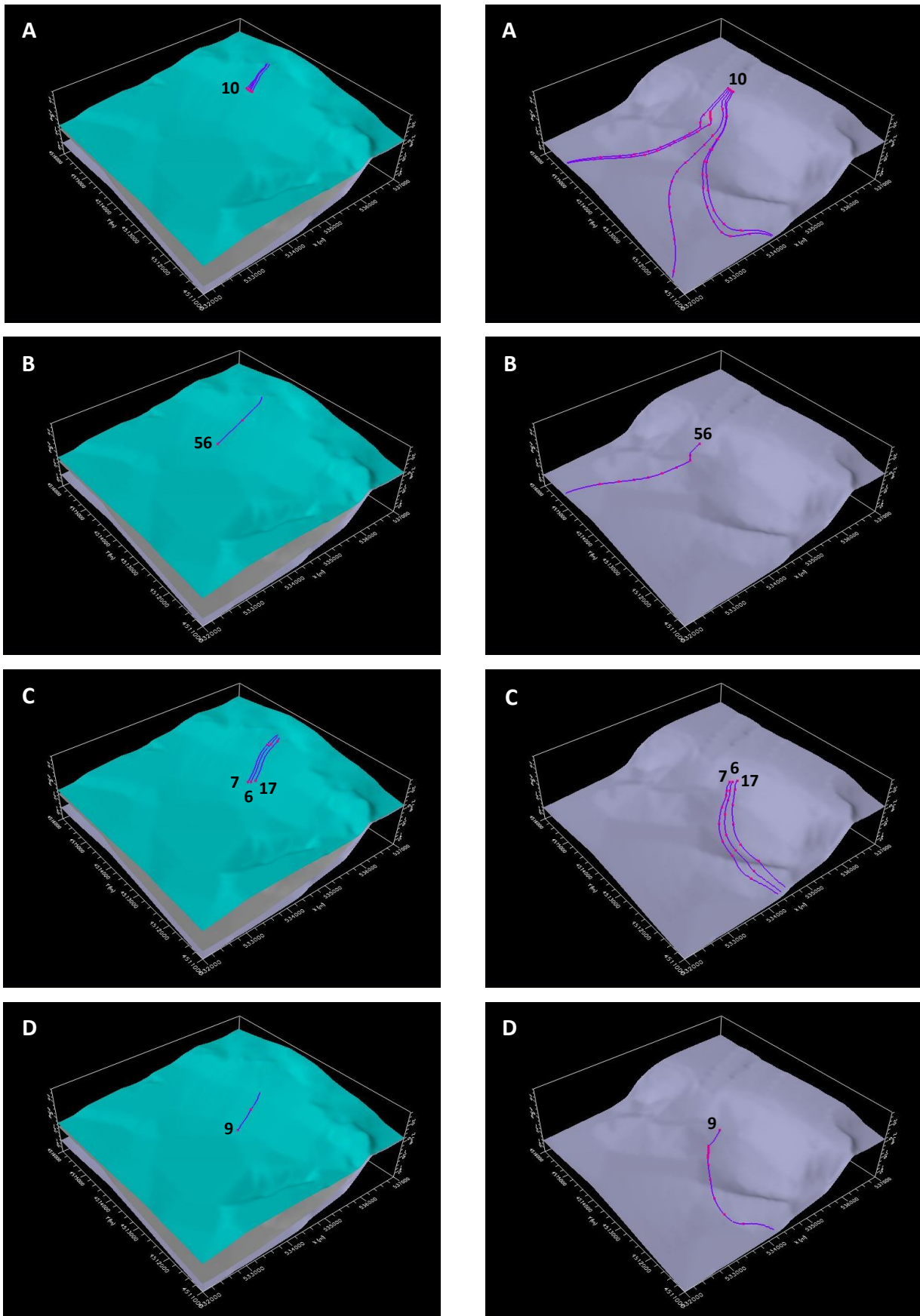


Figura 7.34- Trajetórias descritas pelas partículas emitidas pelos pontos 10 (A), 56 (B), 6,7, 17 (C) e 9 (D).

Os contaminantes que supostamente dão entrada no sistema aquífero a partir das valas de drenagem (Figura 7.33) apresentam comportamentos distintos, consoante a localização da captação relativamente à vala de drenagem:

- os contaminantes que atingem a captação 12 dão entrada no sistema de fluxo subterrâneo a partir do ramo norte da vala do Canedo e abandonam o sistema de fluxo por descarga no ramo sul da mesma vala (Figura 7.33 A);
- os contaminantes que atingem as captações 60 e 61 dão entrada no sistema de fluxo subterrâneo a partir do ramo inicial da vala do Canedo, acabando por se infiltrarem na camada aquíferda a jusante das captações. Ao atingirem o aquífero profundo circulam em direcção à fronteira localizada a sul por onde abandonam o sistema de fluxo modelado (Figura 7.33 B);
- os contaminantes que atingem a captação 18 dão entrada no sistema de fluxo subterrâneo a partir da vala de S. Filipe, acabando por se infiltrarem na camada aquíferda a jusante da captação. Ao atingirem o aquífero profundo circulam em direcção à fronteira localizada a sul por onde abandonam o sistema de fluxo modelado (Figura 7.33 C);

Os contaminantes que dão entrada no sistema de fluxo na zona do CQE (Figura 7.34) circulam distâncias variáveis no aquífero superficial, atingindo as captações 10, 56, 9, 6, 7 e 17, acabando por se infiltrarem na camada de lodos semi-confinantes por onde circulam até atingirem o aquífero profundo. Dependendo do ponto onde dão entrada no aquífero profundo, os contaminantes circulam sobretudo em direcção às fronteiras localizadas a sul e a oeste por onde abandonam a zona modelada. É de destacar que contaminantes que dão entrada no sistema de fluxo em pontos muito próximos, como é o caso da linha definida junto à captação 10, podem assumir uma grande variedade de trajectórias, que acabam por atingir uma zona com dimensões consideráveis no aquífero profundo, (Figura 7.34 A).

A realização de uma simulação adicional no sentido do fluxo, onde 9 partículas foram emitidas apenas do CQE, principal foco de contaminação da zona modelada, permite avaliar com maior rigor os tempos de trânsito das partículas desde que entram no sistema de fluxo até que abandonam a zona modelada (Figura 7.35).

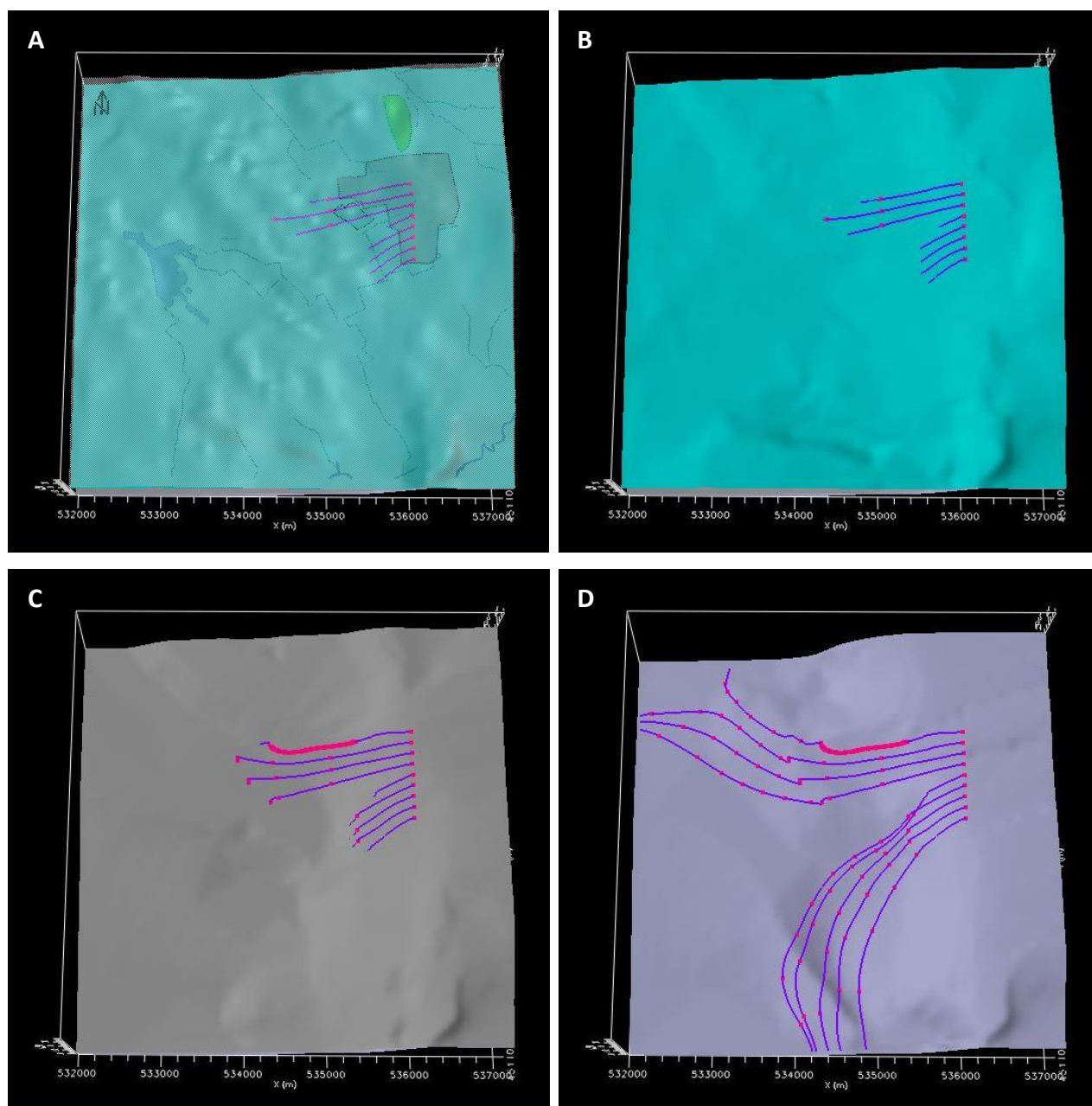


Figura 7.35- Trajectórias descritas no sentido do fluxo por 9 partículas emitidas a partir do CQE. (A) Localização dos pontos de emissão das partículas. Trajectórias descritas pelas partículas desde os pontos de emissão no aquífero superficial (B); aquífero (C); aquífero profundo (D).

De acordo com a simulação realizada, o tempo médio de trânsito das partículas no sistema de fluxo é de aproximadamente 50 anos, apesar de 90% das partículas apresentarem tempos de trânsito inferiores. Os tempos de trânsito variam entre 4 anos e 379 anos, e os tempos de trânsito mais longos parecem estar associados a partículas que circulam por zonas do aquífero que se encontram em contacto com o substrato rochoso.

7.2.8. Limitações do modelo

O modelo de fluxo apresentado é útil para avaliar o fluxo subterrâneo do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona industrial de Estarreja, mas apresenta diversas limitações que introduzem incerteza e erro. É fundamental ter noção das limitações inerentes ao modelo de fluxo da zona de estudo para que este possa ser melhorado e utilizado de maneira eficaz.

As limitações identificadas decorrem sobretudo das simplificações adoptadas no modelo conceptual de um sistema de fluxo complexo, dos efeitos da discretização temporal e espacial, da distribuição espacial das sondagens de terreno executadas, da precisão da cobertura altimétrica, da disponibilidade de dados referentes à localização das determinações das propriedades hidráulicas para estimar a sua variabilidade espacial, mas sobretudo da precisão das condições de fronteira aplicadas.

A inexistência de séries de monitorização da piezometria do sistema aquífero na zona de estudo com uma cobertura espacial razoável, adequada à escala do modelo, forçou a simulação do fluxo em estado estacionário ou de equilíbrio. Dado que não existem dados de piezometria do sistema aquífero que reportem a períodos anteriores à sua exploração, que permitiriam definir com rigor o estado de equilíbrio do sistema de fluxo, este foi assumido tendo em consideração que:

- não existe actualmente na zona industrial de Estarreja uma exploração significativa da água subterrânea do sistema aquífero, o que se comprova pela estabilização relativa de níveis monitorizados pelo SNIRH em alguns (poucos) pontos das duas unidades aquíferas, mas também pelas diversas superfícies piezométricas do aquífero superficial obtidas em diferentes épocas (Silva, 1989; Barradas, 1990; Leitão, 1996; Ordens, 2007; Neves, 2010) onde os padrões de fluxo são relativamente constantes;
- as variações sazonais registadas nos níveis dos dois aquíferos são relativamente pequenas.

A ausência de séries de monitorização de piezometria do sistema aquífero teve outras implicações na simulação do fluxo na zona de estudo, fundamentalmente associadas à precisão das fronteiras aplicadas para definir a área modelada. O limitado número de dados de piezometria do aquífero profundo não é suficiente para reproduzir uma superfície

potenciométrica deste aquífero, desconhecendo-se de facto os níveis piezométricos desta unidade aquífera nas fronteiras. O pressuposto de que existe uma diferença constante de níveis entre os dois aquíferos de aproximadamente 7 m baseia-se nalgumas medições realizadas num limitado número de captações, e ainda nas execuções experimentais do modelo.

Uma simulação do sistema de fluxo rigorosa em estado estacionário, ou em estado transitório, deverá basear-se em séries de monitorização piezométricas do sistema aquífero com a maior representatividade temporal e a melhor representatividade espacial possíveis.

As condições de fronteira especificadas para a recarga e para a água superficial (lagoa e valas de drenagem) também apresentam limitações que aportam incerteza ao modelo.

Considerou-se que a recarga subterrânea se distribui uniformemente por toda a área modelada independentemente do uso e ocupação de solo. A recarga subterrânea é um dos parâmetros mais sensíveis do modelo pelo que simulações rigorosas de fluxo dependem de estimativas razoáveis deste parâmetro. O valor de recarga subterrânea encontra-se limitado pelo número e distribuição das captações onde se monitorizaram os níveis piezométricos e ainda pela escassez de valores detalhados de cedência específica para a zona de estudo.

Relativamente às condições de fronteira que representam a lagoa e as valas de drenagem, não existem dados detalhados dos respectivos níveis hídricos médios, e os valores de conductância aplicados comportam um grau de incerteza decorrente do desconhecimento da espessura média e condutividade hidráulica vertical das respectivas camadas de infiltração. Porém, a maior fonte de erro destas condições de fronteira encontra-se associada à representação inadequada das valas de drenagem pela malha de discretização espacial. Com efeito, as valas de drenagem não só requerem um elevado número de células para ficarem devidamente representadas, como cada célula da malha de discretização apresenta 40 m de lado, enquanto as valas de drenagem apresentam uma largura que não excede 1 m. Os erros associados à representação das valas têm expressão nos balanços hídricos calculados, segundo os quais os volumes anuais que dão entrada no aquífero superficial, decorrentes da infiltração de água superficial (valas de drenagem e lagoa), são da mesma ordem de grandeza da recarga decorrente da infiltração da precipitação, o que parece excessivo de acordo com o conhecimento que se tem da zona.

Possivelmente a simulação do fluxo subterrâneo com uma malha de discretização rectangular será mais rigorosa se se omitirem as valas de drenagem da simulação. Outra possibilidade será simular o sistema de fluxo com malhas de discretização não estruturadas, especialmente indicadas para solucionar problemas de representação como estes.

Outra fonte de erro do modelo encontra-se associada à precisão dos dados de altimetria. Com efeito, a cobertura altimétrica disponível não é adequada para a escala do modelo, e vai condicionar a precisão dos dados de piezometria e geometria do sistema aquífero, sendo recomendável utilizar uma base de dados altimétrica mais detalhada, ou realizar um levantamento topográfico detalhado na zona de estudo.

A precisão do modelo encontra-se ainda limitada pela distribuição espacial e precisão dos dados de entrada utilizados para descrever a geometria e as propriedades hidráulicas do sistema aquífero. Na verdade, as sondagens executadas na área de modelada apresentam uma distribuição espacial que introduz incertezas na geometria do sistema aquífero decorrentes das extrapolações realizadas para as zonas onde a informação é omissa. O mesmo se verifica com a disponibilidade de dados referentes à localização das determinações das propriedades hidráulicas para estimar a sua variabilidade espacial, o que forçou a utilização de valores uniformes de condutividade hidráulica horizontal e anisotropia vertical em materiais geológicos heterogéneos, combinados em unidades hidroestratigráficas. Existem grandes limitações de dados de condutividade hidráulica na camada de lodos semi-confinantes e de anisotropia vertical dos materiais geológicos. Dado que o modelo se revelou bastante sensível à anisotropia vertical e condutividade hidráulica horizontal dos lodos semi-confinantes, simulações rigorosas do fluxo dependem de estimativas razoáveis destes parâmetros. Detectou-se ainda uma grande limitação de dados nos parâmetros de armazenamento, particularmente importantes para as simulações em estado transitório.

Existe também um conhecimento limitado das características das captações, nomeadamente, localização e dimensão longitudinal dos ralos.

A precisão do modelo encontra-se ainda limitada pelos dados históricos para a calibração e verificação, sensibilidade dos parâmetros e pelas interpolações inerentes à utilização de dados num modelo.

8. CONCLUSÕES

A zona industrial de Estarreja é uma das zonas mais contaminadas do país, e foi classificada pela Agencia Portuguesa do Ambiente (APA) como zona de intervenção prioritária no âmbito do Programa Operacional Temático de Valorização do Território Eixo III – Recuperação do Passivo Ambiental. As tecnologias usadas na síntese de compostos e as práticas de eliminação de resíduos e efluentes industriais, adoptadas no passado, foram responsáveis por elevados índices de contaminação que ainda hoje se observam na zona e que afectam solos, sedimentos, águas superficiais e águas subterrâneas naquela região, imputando a esta zona uma elevada penalização social e ecológica.

Para minimizar os impactos ambientais associados à longa actividade industrial do CQE, em 1998 realizou-se um estudo de impacto ambiental relativo à remoção e armazenamento de resíduos industriais e sedimentos contaminados, que envolveu a caracterização da situação natural da zona e a caracterização do passivo ambiental decorrente de várias décadas de actividade industrial. Entre 2003 e 2005, a região foi alvo de diversas intervenções, que permitiram remover e confinar em aterro impermeabilizado 300 000 m³ de resíduos e solos contaminados. Contudo, a intervenção prevista para as valas de drenagem que se localizam a jusante do complexo industrial, e actuais focos de contaminação, ficou por realizar.

Neste contexto delineou-se uma investigação adicional, contemplando uma abordagem mais detalhada relativamente à contaminação que afecta actualmente os sedimentos e as águas subterrâneas, e que viabilize a avaliação dos riscos actuais do sistema aquífero Quaternário de Aveiro e usos locais. Contudo, a legislação nacional é omissa relativamente à descontaminação

de solos e águas subterrâneas, nomeadamente às metodologias de estudo a aplicar e à definição dos valores de fundo geoquímico em zonas contaminadas.

Neste sentido, a abordagem adoptada para o estudo da contaminação das águas subterrâneas e respectivos processos de atenuação natural na zona industrial de Estarreja assentou em duas linhas de investigação:

- avaliação do grau e extensão da contaminação que afecta as águas subterrâneas e a zona não saturada do sistema aquífero Quaternário de Aveiro na zona de estudo.
- previsão do destino e transporte de contaminantes.

As principais conclusões destas duas linhas de investigação adoptadas encontram-se resumidas nos parágrafos seguintes.

▪ Grau e extensão da contaminação na zona industrial de Estarreja

A avaliação do grau e extensão da contaminação na zona de estudo envolveu trabalho de campo para recolha de dados detalhados de qualidade das águas subterrâneas e das propriedades físico-químicas da zona não saturada que podem condicionar o destino e transporte de contaminantes.

Um dos grandes objectivos da investigação realizada foi determinar a qualidade natural das águas subterrâneas enquanto referência de avaliação do grau de contaminação de que são alvo. Para isso, a qualidade natural das águas subterrâneas do aquífero superficial na zona de Estarreja foi determinada através de uma metodologia proposta para o efeito em zonas contaminadas. De acordo com esta metodologia, os constituintes fundamentais das águas apresentam concentrações baixas, as águas são predominantemente cloretadas sódicas, pouco a moderadamente mineralizadas, ácidas a moderadamente ácidas, supostamente reflectindo a composição da chuva da região. A natureza siliciosa das formações aquíferas, a reduzida espessura da zona não saturada do aquífero e os presumíveis baixos tempos de residência das águas subterrâneas no aquífero, são factores que limitam a possibilidade de outros processos geoquímicos terem contribuições mais significativas, configurando à infiltração da água da chuva e aos processos de evaporação e reconcentração de sais da deposição atmosférica as principais fonte de solutos das águas subterrâneas no aquífero superficial na zona de Estarreja,

em condições naturais. Os processos de interacção água-rocha constituem igualmente fonte de solutos, porém só são significativos em águas com longos tempos de residência.

A contaminação do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja, há muito que foi identificada, e é referida em vários trabalhos realizados na zona (Ferreira, 1989; Barradas, 1990; Leitão, 1996; Ordens, 2006). Leitão (1996) definiu uma área de concentração de poluentes (Cl , SO_4 , NO_3 , metais pesados e compostos orgânicos) com direcção NE-SW, compreendida entre o CQE e a lagoa de Veiros, que coincide aproximadamente com a localização da anomalia de condutividade eléctrica aparente cartografada por Ordens (2007), 10 anos mais tarde.

Apesar das alterações introduzidas nas praticas de eliminação de resíduos e efluentes industriais, nomeadamente remoção e confinamento das lamas industriais em aterro, e tratamento e envio de maior parte dos efluentes industriais para o Sistema Multimunicipal de Saneamento (SIMRIA), este estudo de investigação detalhada da contaminação na zona industrial de Estarreja vem revelar que a zona continua a registar elevados índices de contaminação nas águas subterrâneas do aquífero superficial. A comparação da série de dados de hidroquímica de 2010 com a que reporta a 2006 veio revelar menor dispersão nas concentrações dos principais constituintes das águas e de alguns metais e, regra geral, valores médios ligeiramente mais baixos em 2010. Porém os níveis observados em 2010 continuam a revelar-se excessivamente elevados, excedendo nalguns pontos as concentrações naturais dos constituintes principais em muitas ordens de grandeza.

Estes níveis, à semelhança dos níveis de compostos orgânicos, são sistematicamente detectados num conjunto de captações que se encontram alinhadas segundo duas linhas de fluxo distintas, associadas por um lado ao CQE, parque de lamas da CIRES e vala do Canedo, e por outro, ao CQE e vala de S. Filipe. É provável que estes alinhamentos correspondam à localização aproximada de duas condutas subterrâneas de eliminação de efluentes industriais: a UNITECA envia os seus efluentes após tratamento para o esteiro de Estarreja em conduta manilhada subterrânea, e Barradas *et al.* (1991) referem a existência de uma conduta com proveniência provável no CQE, que lançaria efluentes na vala do Canedo, em local não identificado. O carácter ácido dos efluentes eliminados por estas estruturas favorece a sua corrosão, sendo provável a existência de rupturas ao longo da sua extensão, pelas quais

poderão ocorrer fugas de contaminantes para o aquífero, provavelmente com carácter contínuo. Existem ainda fortes indícios de que os resíduos do parque de lamas da CIRES constituem uma fonte de contaminação importante e preocupante na zona de estudo.

A manutenção da contaminação no aquífero deve-se, antes mais, à manutenção das fontes emissoras de contaminantes. A conjugação de uma série de factores próprios do aquífero gera ambientes de grande complexidade que podem, ou não, favorecer a manutenção dos níveis contaminantes. Entre estes destacam-se a natureza siliciosa e pouco reactiva do aquífero, as condições redox e de pH do meio, e os processos de diluição e dispersão hidrodinâmica como os principais factores condicionadores da composição das águas subterrâneas na zona de estudo.

A natureza siliciosa da matriz aquífera, pobre em minerais carbonatos, confere baixa alcalinidade ao meio, favorecendo a manutenção de ambientes ácidos no aquífero. Estes ambientes ácidos inibem processos de precipitação em fases carbonatadas, sulfatas, ou em fases de baixa cristalinidade, como é o caso dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn. A natureza siliciosa das formações aquíferas limita também os processos de intercâmbio catiónico.

As condições redox e de pH do aquífero podem favorecer ou não a manutenção de contaminantes em solução, dependendo da estabilidade das espécies inorgânicas nas condições observadas, e dos processos de biodegradação de que são alvo os compostos orgânicos.

Os ambientes e processos redox dominantes no aquífero superficial foram determinados aplicando uma metodologia desenvolvida para o efeito por McMahon & Chapelle, baseada em indicadores geoquímicos que integram a sequência ecológica de receptores de electrões nos processos naturais de oxi-redução. De acordo com a metodologia aplicada, foi possível constatar que o aquífero superficial apresenta grande complexidade de ambientes redox, individualizando-se uma zona com características anóxicas associada aos principais focos de contaminação da zona de estudo: CQE, parque de lamas da CIRES, vala de S. Filipe e vala do Canedo.

A distribuição espacial das concentrações dos indicadores geoquímicos indica que as condições redox são favoráveis à redução de nitratos mas não parecem privilegiar os processos de

redução de Mn, Fe e SO₄ enquanto processos dominantes, motivados talvez pela presença de compostos orgânicos, nomeadamente tetracloroetileno, que na sucessão ecológica de receptores de electrões se encontram em vantagem competitiva relativamente às espécies químicas inorgânicas mencionadas. Estas condições anóxicas, e a presença de fontes de carbono, favorecem os mecanismos de biodegradação preferenciais dos compostos mais clorados detectados nas águas subterrâneas como é o caso do tetracloroetileno, tetracloreto de carbono e clorofórmio. Por outro lado, as condições óxicas, ou ligeiramente óxicas, favorecem os processos de biodegradação preferenciais dos compostos menos clorados, como é o caso do cloreto de vinilo e do clorobenzeno, mas também do benzeno, anilina e mononitrobenzeno.

De acordo com as propriedades físico-químicas dos contaminantes analisados, não se prevê que os outros mecanismos de atenuação natural desempenhem um papel determinante na degradação dos compostos, com excepção da volatilização no caso dos compostos orgânicos voláteis, e dos processos de diluição e dispersão hidrodinâmica que, de uma maneira geral, são responsáveis pelo decréscimo das concentrações de contaminantes no sentido do fluxo.

Alguns contaminantes presentes no aquífero, particularmente os compostos orgânicos, encontram-se classificados como substâncias perigosas, e outros inclusivamente como substâncias tóxicas, podendo ter efeitos adversos na saúde das populações. Dado que as plumas de contaminação atingem captações de água particulares, algumas das quais utilizadas para a rega, as concentrações de compostos orgânicos detectadas nas águas subterrâneas foram comparadas com diversos indicadores de qualidade das águas para identificar concentrações potencialmente preocupantes, contaminantes prioritários e avaliar a qualidade das águas para rega e para consumo humano.

Para isso houve necessidade de calcular valores de referência para a anilina e para o mononitrobenzeno, dado que estes compostos não apresentam qualquer norma de qualidade fixada na legislação nacional ou na legislação norte americana. Os valores de referência foram calculados de acordo com a metodologia adoptada pela US-EPA *Office of Water*, baseiam-se na classificação de carcinogenicidade dos compostos, e são meramente orientativos, não apresentando qualquer obrigatoriedade de cumprimento do ponto de vista legal. De acordo com a metodologia aplicada, a anilina apresenta um valor de referência para a saúde humana

de 6 µg/L e o mononitrobenzeno um valor de 14 µg/L, e são largamente ultrapassados em um e três pontos de água, respectivamente.

De acordo com os quocientes de referência máximos calculados, tetracloroetileno, cloreto de vinilo, clorofórmio, benzeno, tetracloreto de carbono, anilina e mononitrobenzeno registam concentrações preocupantes para a saúde humana nalguns pontos amostrados, devendo por isso serem considerados contaminantes prioritários na zona de estudo. De acordo com os mesmos indicadores é recomendável que o clorobenzeno integre um plano de monitorização de compostos com concentrações baixas, que se deveria implementar dado que se desconhecem as consequências da exposição às baixas concentrações na saúde das populações. Além disso, a monitorização de compostos com baixas concentrações pode fornecer indícios prévios dos níveis de contaminação que se aproximam dos níveis de referência para a saúde humana, e consequentemente, das concentrações preocupantes.

De acordo com as normas de qualidade fixadas na legislação nacional, a água subterrânea do aquífero superficial na zona industrial de Estarreja apresentam grandes limitações à sua utilização na rega principalmente devido aos níveis de acidez, TSD, Cl e Mn, que excedem os valores máximos recomendados em mais de 50% das captações amostradas. Destacam-se ainda os níveis excessivamente elevados de NO₃ e As numa série de captações destinadas à irrigação agrícola. O incumprimento das normas de qualidade na água para rega pode ter impactos na produção e qualidade dos cultivos, particularmente os metais pesados que podem ser tóxicos. A avaliação da qualidade da água para rega não contempla análises aos compostos orgânicos, desconhecendo-se o impacto na saúde humana decorrente da ingestão de produtos agrícolas regados com água onde estes compostos se encontram presentes.

Em termos de qualidade para consumo humano, as limitações são ainda maiores, devido aos níveis de acidez, OD, Mn, Al, CE e Cl, excedidos em mais de 50% das captações amostradas, e com valores medianos superiores aos VP. Destacam-se ainda concentrações excessivamente elevadas de Ni, NO₃, Na e Fe que excedem os VP em mais de 25% das captações amostradas. Dentro dos compostos orgânicos, cloreto de vinilo é o parâmetro que regista maior número de incumprimentos, sendo excedido em 43% dos pontos amostrados. Contudo, as populações locais têm noção da péssima qualidade da água e não a utilizam para consumo próprio.

A caracterização da zona de estudo foi completada com estudos detalhados da zona não saturada do sistema aquífero, que envolveram o estudo das características do meio que favorecem ou limitam o transporte e destino de contaminantes, com destaque para a anilina e o mononitrobenzeno, de modo a obter-se um conhecimento abrangente e coerente dos mecanismos de transporte do meio solo-zona não saturada-aquífero, que permitam formular um modelo conceptual preliminar do destino e transporte de contaminantes na zona de estudo.

Características como a textura dos sedimentos, os teores de humidade e de matéria orgânica, o tipo e abundância de minerais de argila, a capacidade de intercâmbio catiónico, pH e salinidade do meio, mas também distribuição de vários parâmetros químicos, anilina e mononitrobenzeno, foram estudadas em 4 perfis da zona não saturada ao longo de secções de 30 cm cada, com excepção de um perfil onde a secção mais profunda foi dividida em duas secções de 15 cm cada. A localização dos perfis procurou seguir aproximadamente a linha central da pluma de contaminação identificada pelos métodos electromagnéticos, e simultaneamente corresponder a zonas onde se detectaram concentrações expressivas de anilina e mononitrobenzeno nas águas subterrâneas. De acordo com os resultados obtidos, a zona não saturada do sistema aquífero é pouco reactiva, apresentando uma capacidade de retenção de contaminantes limitada e permeabilidade significativa, o que favorece a migração de contaminantes em direcção à zona saturada do aquífero.

Efectivamente a matriz é predominantemente arenosa, com uma pequena componente de fracções finas e teores de argila pouco expressivos dominados por ilites e caulinites, minerais de argila com fraca capacidade de intercâmbio catiónico. As fracções finas decrescem em profundidade, à semelhança dos teores de matéria orgânica e da capacidade de intercâmbio catiónico. Estas características limitam os processos de (ad/ab)sorção em geral, e os processos de intercâmbio catiónico em particular. Os baixos teores de matéria orgânica especificamente limitam os processos de complexação, nomeadamente de metais. A acidez do meio constitui outro factor que limita bastante alguns processos de atenuação natural de contaminantes. Com efeito, o pH muito ácido a ácido da zona não saturada favorece a dissolução de fases minerais, como os carbonatos e os óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn, que contribuem significativamente para a retenção de contaminantes como os metais, e condiciona as reacções de precipitação, adsorção, e complexação. Em contrapartida, a acidez do meio é favorável a alguns processos de

biodegradação, nomeadamente a redução anaeróbia de cloro, mas poderá ser limitante para outros.

As características físico-químicas da zona não saturada favorecem a migração da anilina e do mononitrobenzeno até à zona saturada caso os contaminantes sejam libertados sob a forma de FLNAs. Os compostos irão migrar sob influência da gravidade específica e da viscosidade dinâmica, afundando-se lentamente na zona não saturada até atingirem o aquífero. Os processos de migração encontram-se favorecidos pela porosidade do meio e pelo teor de humidade, presumivelmente elevado atendendo à reduzida espessura da zona não saturada e às características climáticas húmidas da região. Porém, como a distribuição de humidade na zona não saturada não é normalmente uniforme, os compostos podem ficar retidos no espaço intergranular sob a forma de fases residuais por acção de forças capilares, definindo padrões de distribuição muito heterogéneos e aleatórios.

As fases residuais retidas na matriz da zona não saturada podem ser alvo de processos de atenuação natural como a volatilização, adsorção, dissolução e biodegradação. Porém, qualquer um destes processos não se encontra favorecido pelas características intrínsecas dos compostos, ou pelas características físico-químicas do meio. Anilina e mononitrobenzeno apresentam baixas pressões de vapor e solubilidades limitadas na água. Apesar de a anilina apresentar um potencial de adsorção à matéria orgânica no solo moderado, os baixos teores de matéria orgânica determinados não fazem prever que este seja um processo importante de retenção do composto na zona não saturada. De acordo com dados disponíveis, o mononitrobenzeno apresenta baixos potenciais para a adsorção em solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica.

Estes compostos podem ainda ser alvo de biodegradação tanto em ambientes aeróbios como em ambientes anaeróbios. Contudo, a biodegradação destes compostos ocorre preferencialmente em ambiente oxidante mediada por bactérias aeróbias. Apesar de não se terem realizado medições de Eh nas amostras da zona não saturada, é provável que o ambiente redox predominante seja oxidante tendo em consideração que a sua reduzida espessura (≈ 2 m) e a permeabilidade das formações arenosas favorecem a circulação de oxigénio através da infiltração e percolação da água decorrente da precipitação. De acordo com a análise efectuada, é provável que as condições redox do meio favoreçam a biodegradação dos

compostos em análise, desde que existam no meio os microorganismos responsáveis pela degradação destes compostos. Contudo, foram detectadas concentrações destes dois contaminantes no meio aquífero, pelo que a capacidade de biodegradação da zona não saturada poderá estar limitada (nomeadamente pelo consumo de oxigénio) em pontos muito localizados. Estes pontos poderão corresponder aos pontos de entrada de contaminantes no meio a partir das condutas subterrâneas de eliminação de efluentes.

Anilina e mononitrobenzeno poderão ser libertados no ambiente na fase dissolvida dado que se dissolvem facilmente na maioria dos solventes orgânicos, alguns dos quais detectados nas águas subterrâneas. Presumivelmente a presença destes compostos na zona não saturada está relacionada com infiltrações de efluentes industriais onde os contaminantes ocorrem sob a forma de misturas e não de fases puras. Porém neste caso, a migração em direcção à zona saturada do aquífero encontra-se favorecida pela porosidade e fraca capacidade de retenção do meio.

▪ **Previsão do destino e transporte de contaminantes**

Em zonas muito heterogéneas e/ou muito afectadas por contaminação é recomendável que se desenvolva um modelo de destino e transporte de contaminantes. Este tipo de modelos pode ser muito útil para entender características complexas do fluxo subterrâneo ou dos contaminantes, mas também na avaliação de modelos conceptuais alternativos para os locais em investigação. A complexidade dos modelos de destino e transporte de contaminantes será determinada pela complexidade do local afectado pela contaminação.

Neste sentido formulou-se um modelo conceptual do funcionamento hidráulico do sistema aquífero na zona de estudo, fundamentado na síntese de informação geológica e hidrogeológica disponível. O modelo conceptual procurou reter as principais características que são relevantes para explicar o funcionamento hidrogeológico do sistema aquífero na zona de estudo avaliando, tanto quanto possível, o grau de detalhe a ser negligenciado para que as simplificações não comprometessem a adequada reprodução do sistema real. O modelo numérico de fluxo do sistema aquífero na zona de estudo foi desenvolvido a partir do modelo conceptual formulado, e uma vez calibrado poderá dar suporte necessário ao modelo de destino e transporte de contaminantes.

Muitos aspectos fundamentais do funcionamento hidráulico do sistema aquífero simulados pelo modelo encontram-se de acordo com o modelo conceptual concebido para a zona de estudo, nomeadamente as principais direcções de fluxo subterrâneo e as relações hidráulicas que se estabelecem entre as duas unidades aquíferas através da camada de lodos semi-confinante. Os gradientes hidráulicos e as velocidades reais de fluxo, calculados pelo modelo no aquífero superficial são da mesma ordem de grandeza das obtidas em estudos de piezometria, mas análise semelhante não poderá ser feita relativamente ao aquífero profundo devido ao grande desconhecimento das características do fluxo subterrâneo desta unidade aquífera na zona de estudo. Alguns padrões de fluxo simulados a S, SW e NW aparentam estar muito influenciados pelas condições de fronteira aplicadas nos limites deste aquífero, e que decorrem do pressuposto de existir uma diferença de 7 m entre os níveis do aquífero superficial e os do aquífero profundo.

Foram no entanto detectados outros aspectos do funcionamento hidráulico do sistema aquífero simulados pelo modelo que não se encontram de acordo com o modelo conceptual da zona de estudo. De acordo com os balanços hídricos automaticamente calculados pelo modelo, as entradas efectivas de água no aquífero superficial decorrentes da infiltração de água superficial da lagoa de Veiros e das valas de drenagem são da mesma ordem de grandeza das que decorrem da infiltração da precipitação, o que parece excessivo de acordo com o conhecimento que se tem da zona. Apesar de várias incertezas poderem contribuir para a sobrestimação desta componente hidrológica do balanço hídrico, existe uma grande probabilidade da principal causa poder estar associada à representação inadequada das valas de drenagem pela malha de discretização adoptada.

A simulação das trajectórias de partículas emitidas numa série de pontos localizados no CQE revela que contaminantes cuja principal componente de transporte é advectiva acabam por se infiltrar na camada de lodos semi-confinantes e atingir diferentes pontos do aquífero profundo, cobrindo uma área espacial considerável. Os tempos de trânsito calculados pelo modelo oscilam entre 4 e 379 anos embora 90% das partículas apresente tempos de trânsito inferiores a 50 anos. As propriedades hidráulicas da camada de lodos podem ter um papel determinante na precisão destas simulações.

A análise de sensibilidade do modelo a alguns parâmetros, e os balanços hídricos automaticamente calculados pelo modelo, vieram destacar as limitações decorrentes das simplificações adoptadas no modelo conceptual de um sistema de fluxo complexo, dos efeitos da discretização temporal e espacial, da distribuição espacial das sondagens de terreno executadas, da precisão da cobertura altimétrica, da disponibilidade de dados referentes à localização das determinações das propriedades hidráulicas para estimar a sua variabilidade espacial, e da precisão das condições de fronteira aplicadas. A precisão do modelo encontra-se ainda limitada pela inexistência de dados históricos para a sua calibração, verificação e análises de sensibilidade, e pelas interpolações inerentes à utilização de dados num modelo.

A calibração do modelo, decorrente de ajustes nos valores de alguns parâmetros, introduziu melhorias significativas nos valores residuais entre níveis simulados e observados, na incerteza associada às soluções geradas pelo modelo e nos padrões de fluxo simulados. No entanto considera-se que existem alguns aspectos do modelo que devem ser revistos, destacando-se aqueles que aparentam constituir maior fonte de erro, introduzindo maior incerteza nas simulações. Assim, é a todos os níveis desejável:

- obter dados de piezometria do aquífero profundo e rever as simplificações assumidas nas fronteiras de nível constante entre as duas unidades aquíferas,
- ponderar os critérios de discretização espacial aplicados com uma malha rectangular com vista à adequada representação da valas de drenagem, e implicitamente de cálculos mais rigorosos dos balanços hídricos, ou recorrer a malhas não estruturadas especialmente indicadas para solucionar este tipo de problemas de representação. Poderá ainda optar-se por não incluir as valas de drenagem no modelo, porém considera-se que esta opção se afasta da situação ideal visto que as valas constituem focos de contaminação importantes, e como tal devem ser incluídas no modelo de transporte de contaminantes que se venha a desenvolver no futuro;
- obter estimativas razoáveis da condutividade hidráulica horizontal e vertical da camada de lodos semi-confinantes, idealmente com a melhor representatividade espacial possível.

As conclusões obtidas com este trabalho de investigação constituem um avanço significativo no estudo da contaminação de águas subterrâneas que há tantos anos afecta a zona industrial de Estarreja. Relativamente a estudos e trabalhos realizados na zona de estudo, onde se destacam importantes teses de doutoramento e de mestrado, esta investigação recorreu a novas metodologias e ferramentas, que permitiram caracterizar com mais rigor a contaminação das águas subterrâneas, destacando-se:

- a aplicação de uma metodologia proposta para a definição da qualidade natural das águas subterrâneas em zonas contaminadas;
- a aplicação de uma metodologia para avaliar com rigor as condições redox no aquífero com base na distribuição de parâmetros geoquímicos que integram a sequência ecológica de receptores de electrões nos processos naturais de oxi-redução;
- a identificação e localização provável de fontes actuais de contaminação, nomeadamente, parque de lamas da CIRES e condutas subterrâneas de eliminação de efluentes, com base na distribuição de concentrações muito elevadas de vários parâmetros químicos;
- a identificação das condições do meio responsáveis pela manutenção da pluma de contaminação;
- a análise da evolução da composição das águas subterrâneas no tempo, baseada em séries de qualidade que reportam a uma rede de amostragem com a mesma representatividade espacial, ao mesmo período e protocolo de amostragem, ao mesmo laboratório, métodos analíticos e limites de detecção;
- a avaliação das condições ambientais necessárias à degradação de contaminantes e de padrões de atenuação natural de contaminantes no aquífero, com particular destaque para os processos de biodegradação enquanto mecanismos destrutivos de massa contaminante;
- a identificação dos potenciais receptores da contaminação que afecta as águas subterrâneas;
- a aplicação de uma metodologia específica para calcular valores de referência para a saúde humana de dois dos principais contaminantes orgânicos da zona de estudo (anilina e mononitrobenzeno) com base na sua carcinogenicidade;

- a aplicação de uma metodologia para identificar concentrações de compostos orgânicos potencialmente preocupantes e contaminantes prioritários;
- a avaliação da qualidade das águas subterrâneas para rega e para consumo humano de acordo com as normas de qualidade fixadas pela legislação nacional;
- a investigação detalhada das propriedades físico-químicas da zona não saturada do aquífero que podem influenciar o transporte e os processos de atenuação natural de contaminantes, particularmente dos compostos orgânicos;
- a formulação de um modelo conceptual preliminar de transporte e destino de contaminantes, com base na investigação detalhada das propriedades intrínsecas dos contaminantes, na distribuição das suas concentrações e nas propriedades físico-químicas do meio que podem influenciar o transporte e os processos de atenuação natural de contaminantes, particularmente dos compostos orgânicos;
- o desenvolvimento, calibração e análise de sensibilidade de um modelo numérico de fluxo em estado estacionário, com base na pesquisa bibliográfica e sistematização da informação hidrogeológica disponível;
- a aplicação de técnicas de rastreio de partículas para simular trajectórias e tempos de trânsito de partículas de água, permitindo conhecer as características do transporte advectivo;
- a identificação das principais limitações do modelo numérico de fluxo.

Apesar dos avanços realizados na caracterização da contaminação na zona de estudo, a presente investigação fornece muitos dados para que a investigação prossiga em direcção à avaliação do risco efectivo que a contaminação, que afecta o sistema aquífero, constitui para as populações e ecossistemas, bem como em direcção às estratégias e medidas de remediação a adoptar para a reabilitação da zona, uma das mais contaminadas do país.

8.1. Sugestões e recomendações para trabalhos futuros

Nos parágrafos seguintes apresentam-se várias sugestões e recomendações a adoptar em trabalhos de investigação futuros que se venham a realizar na zona de estudo. As conclusões a que se chegou com a presente investigação deixam em aberto vários caminhos para prosseguir com a investigação tendo como meta final a remediação e reabilitação desta zona há tantos anos afectada pela contaminação.

A prossecução da investigação na zona industrial de Estarreja deve ser centralizada na delimitação 3-D e caracterização detalhada da zona emissora de contaminantes, na concepção e implementação de uma rede e de um plano de monitorização que abranja a zona da pluma de contaminação, e no desenvolvimento do modelo de destino e transporte de contaminantes.

▪ Delimitação 3-D e caracterização detalhada da zona emissora de contaminantes

A investigação realizada neste sentido é crucial uma vez que a estratégia de remediação deverá avaliar, em primeira análise, a necessidade ou não de adoptar medidas activas de controlo da zona emissora. Estas medidas activas devem ser adoptadas caso se detecte a presença de FLNAs de contaminantes no meio, que devem removidas, tratadas ou confinadas. Os dados disponíveis para a zona industrial de Estarreja não mostram indícios de que existam FLNAs no aquífero, contudo elas podem estar presentes, nomeadamente na zona emissora, e por isso os trabalhos devem ser direccionados para a investigação detalhada da zona do parque de lamas da CIREs, e para as zonas onde se localizam as condutas subterrâneas de eliminação de efluentes.

Neste sentido devem ser desenvolvidos esforços para se obter junto das empresas do complexo químico, ou das autoridades municipais, a localização da rede completa de condutas de eliminação de efluentes, utilizadas actualmente e/ou no passado, assim como a recolha de informação referente ao período em que foram utilizadas, ao tipo e volume de efluentes eliminados e a episódios de ruptura. Na impossibilidade de obter esta informação, recomenda-se a aplicação de métodos geofísicos de georadar para localizar as condutas, e detectar eventuais fugas de efluentes. Este método tem sido bem-sucedido na identificação de estruturas subterrâneas, assim como na detecção de compostos orgânicos na subsuperfície, sendo aconselhável avaliar as condições óptimas de aplicação do método para os efeitos

pretendidos. Os resultados obtidos deverão ser comparados com a localização das anomalias detectadas pelos dados de hidroquímica e pelos métodos electromagnéticos. Em alternativa ou como complemento aos métodos de georadar, poderá considerar-se a hipótese de recorrer a técnicas de detecção de vapores de solo, especialmente indicadas para detectarem vapores dos compostos orgânicos voláteis. Porém as anomalias que possam ser detectadas por estes métodos podem constituir indícios da presença de outros contaminantes, nomeadamente compostos semi-voláteis como a anilina e mononitrobenzeno.

Será ainda desejável obter a cooperação das diferentes unidades fabris do CQE para que seja possível realizar estudos detalhados de caracterização da subsuperfície no interior do CQE, que incluam a aplicação de métodos geofísicos e geoquímicos, dando particular atenção às zonas onde se localizam as bacias de evaporação utilizadas para o tratamento de resíduos e efluentes industriais, e às zonas onde outrora se localizaram os parques de resíduos actualmente confinados no aterro.

Poderá ainda equacionar-se ampliar os estudos de caracterização à zona de influência da vala da Breja, a sul do esteiro de Estarreja e a oeste da lagoa e vala de Veiros.

▪ **Concepção e implementação de uma rede e de um plano de monitorização**

A selecção das medidas de remediação a adoptar para a zona industrial de Estarreja deverá basear-se nos dados recolhidos para a caracterização do local, de modo a que a reabilitação seja atingida num período de tempo razoável e com custos associados também eles razoáveis. Neste sentido, a monitorização é um elemento crítico para avaliar a eficácia das medidas correctivas que possam vir a ser seleccionadas e para assegurar a protecção da saúde das populações e do meio ambiente.

Como tal, é recomendável conceber e implementar uma rede de monitorização adequada que permita identificar as principais linhas de fluxo dos contaminantes e monitorizar o comportamento da pluma. Para isso a rede de monitorização deve contemplar:

- piezómetros localizados a montante e imediatamente a jusante da zona emissora de contaminantes,

- secções transversais de piezómetros ao longo da pluma, com espaçamento entre eles em função da largura expectável da pluma e alinhados perpendicularmente ao fluxo subterrâneo para que se possa controlar a deslocação da pluma lateral e verticalmente ao longo do tempo;
- piezómetros localizados próximo da “frente” da pluma;
- piezómetros de vigilância localizados para lá dos limites da pluma, localizados entre a pluma e qualquer receptor que se encontre a jusante daquela.

Os piezómetros deverão ser ranhurados de modo a que as amostras de água sejam representativas da zona mais contaminada da pluma.

A rede de monitorização deve ainda ser concebida de modo a integrar, na totalidade ou parcialmente, piezómetros que captem o aquífero profundo, sobre o qual recai um grande desconhecimento em termos de fluxo (direcções e velocidades de fluxo, e distribuição espacial de gradientes hidráulicos) e quimismo das águas (qualidade natural e eventuais níveis contaminantes). Idealmente devem ser instalados dois piezómetros, captando cada um uma unidade aquífera, o que permite a comparação da qualidade das águas dos dois aquíferos em pontos localizados na mesma vertical, mas também avaliar as relações hidráulicas que se estabelecem entre as duas unidades aquíferas.

O plano de monitorização deve estabelecer que parâmetros monitorizar e com que frequência. Normalmente a frequência de monitorização é definida em função dos parâmetros a monitorizar. É a todos os níveis recomendável a monitorização mensal dos níveis piezométricos, de modo a se construírem séries de piezometria que permitam estabelecer com maior rigor o estado estacionário do fluxo subterrâneo do aquífero, e possibilitar a modelação do fluxo em regime transitório.

Relativamente à monitorização de parâmetros geoquímicos e contaminantes, numa fase inicial e em situações ideais, poderá ser recomendável uma monitorização trimestral de modo a se poderem definir as alterações nas concentrações dos contaminantes e dos parâmetros geoquímicos em função das alterações sazonais do fluxo subterrâneo. Uma vez estabelecido o estado estacionário do aquífero (que poderá ficar definido após 2 ou 3 anos consecutivos de monitorização) em termos hidrogeológicos, geoquímicos e de contaminação, o plano de

monitorização poderá ser revisto e adoptarem-se outras estratégias de monitorização, onde se inclui a frequência de monitorização.

Em função dos resultados obtidos nesta investigação, é recomendável que contaminantes orgânicos como anilina, mononitrobenzeno, cloroetenos, clorometanos, benzeno e clorobenzeno sejam monitorizados, dado que apresentam concentrações preocupantes para a saúde humana, e no caso do clorobenzeno porque é frequentemente detectado com baixas concentrações. Estes dados, não só permitem que se acompanhe a evolução das concentrações dos contaminantes no tempo, como também poderão vir a ser utilizados na avaliação do risco de exposição da população local aos contaminantes em questão. Acresce ainda que novos compostos que possam vir a ser detectados com concentrações preocupantes para a saúde humana, ou com baixas concentrações mas com frequências de detecção superiores a 10% deverão ser adicionados aos programas de monitorização propostos.

Se possível devem ainda ser incluídos no plano de monitorização contaminantes inorgânicos como Cl, Na, e metais como As, Cd, Ni e Zn. O plano de monitorização deve ainda contemplar a monitorização de parâmetros geoquímicos como os parâmetros físico-químicos de campo (pH, Eh, T, CE, TSD, OD), alcalinidade e os parâmetros geoquímicos que definem as condições redox do aquífero (OD, NO₃, Mn, Fe, SO₄, H₂, COT). Se possível deverão ser feitas análises de especiação de Mn, Fe e S para aferir correctamente os processos redox dominantes nos pontos amostrados.

Os dados de monitorização qualitativa permitem completar a caracterização do local uma vez que se podem calcular eventuais perdas de massa contaminante e estimar taxas preliminares de decaimento de contaminantes, e com isso, avaliar se a monitorização da atenuação natural poderá constituir uma medida de remediação eficaz para a zona de estudo. Além disso, estes dados vão alimentar o modelo de destino e transporte de contaminantes a desenvolver.

▪ **Desenvolvimento de um modelo de destino e transporte de contaminantes**

O desenvolvimento de um modelo de destino e transporte de contaminantes vai beneficiar a avaliação da contaminação na zona industrial de Estarreja. Entre as várias vantagens citadas pelo *Wisconsin Department of Natural Resources* (2003), modelo de destino e transporte de contaminantes pode:

- prever as linhas de fluxo dos contaminantes;
- avaliar o prolongamento esperado da pluma de contaminação;
- testar hipóteses alternativas para a deslocação e atenuação da pluma de contaminação;
- auxiliar na selecção de locais para a colocação dos piezómetros de monitorização;
- refinar o modelo conceptual da zona de estudo;
- avaliar a resistência da zona de emissão de contaminantes;
- prever as concentrações contaminantes no tempo e no espaço ao longo da pluma;
- prever o tempo de vida da pluma e estimar o tempo necessário para reabilitar a zona contaminada usando diversas estratégias de remediação;
- constituir uma referência para comparação com os resultados da monitorização a longo prazo;
- avaliar as opções de remediação activa para confinar ou controlar a pluma de contaminação, se necessário.

Ensaio laboratoriais, de microcosmos ou de coluna, podem complementar os estudos de contaminação a realizar. Efectivamente, estes ensaios permitem avaliar quantitativamente a degradação, biótica e abiótica, de compostos orgânicos. Os dados assim obtidos poderão ser utilizados no modelo de transporte, além de poderem ser comparados com os efeitos da diluição sobre a massa contaminante.

Simultaneamente é recomendável que se complemente a informação actualmente disponível e se recolham dados adicionais que visem aportar rigor e/ou reduzir o grau de incerteza associado a alguns aspectos hidrogeológicos e de contaminação, potenciando a informação actualmente disponível e as ferramentas que actualmente a zona de Estarreja dispõe.

Durante a presente investigação, particularmente durante o desenvolvimento do modelo de fluxo subterrâneo, detectaram-se uma série de dificuldades relacionadas com a falta de dados detalhados e com representatividade espacial limitada de alguns parâmetros. Neste sentido,

recomenda-se que em trabalhos futuros a realizar na zona industrial de Estarreja se tente colmatar ao máximo as falhas detectadas. Sugere-se então:

- a utilização de uma cobertura altimétrica mais detalhada. A cobertura altimétrica disponível (escala 1:25 000) revelou-se inadequada para uma zona com dimensões tão reduzidas como é a zona de estudo, especialmente para definir a superfície topográfica do modelo e as cotas absolutas dos níveis piezométricos;
- a definição e implementação de uma rede de monitorização de níveis piezométricos com representatividade espacial destinada ao cálculo de taxas de recarga subterrânea pelo método de flutuação do nível piezométrico. Em função das condições disponíveis deverá equacionar-se uma frequência de monitorização semanal ou quinzenal;
- a pesquisa de dados de ensaios de bombagem realizados nas duas unidades aquíferas na zona de estudo, desejavelmente com representatividade espacial, que permitam determinar valores de diversos parâmetros hidráulicos, e inferir as heterogeneidades da subsuperfície. Recomenda-se que dê especial atenção aos parâmetros da camada de lodos semi-confinantes, assim como aos parâmetros de armazenamento. Caso esses dados sejam inexistentes, deverá ponderar-se a realização uma série de ensaios de bombagem tendo sempre em atenção a representatividade espacial dos ensaios;
- a recolha sistemática de dados detalhados das valas de drenagem ao longo de toda a sua extensão referentes à profundidade, espessura e material da camada de infiltração;
- ponderar a utilização de malhas de discretização espacial não estruturadas que permitam uma adequada representação das valas de drenagem, ou a revisão do espaçamento aplicado na malha de discretização espacial do modelo de fluxo subterrâneo.

A caracterização hidrogeológica do sistema aquífero na zona de estudo pode ainda beneficiar com a instalação de uma pequena estação meteorológica que monitorize os principais parâmetros climatológicos, particularmente a precipitação, principal fonte de recarga subterrânea da zona de estudo.

Considera-se ainda que uma caracterização mais rigorosa do quimismo e contaminação das águas subterrâneas na zona de estudo poderá beneficiar com:

- a implementação de um programa de monitorização da qualidade da água da chuva, durante um período a estabelecer, mas nunca inferior a um ano hidrológico, com análise química de constituintes fundamentais e menores da água;
- a pesquisa de pontos de água suplementares que captem zonas isentas ou muito pouco impactadas pela contaminação, para que seja possível complementar os estudos realizados relativamente à qualidade natural do aquífero superficial com um maior número de pontos e, tanto quanto possível, com maior representatividade espacial. As análises realizadas a estas amostras devem incluir determinações de COT para que se possa determinar a concentração natural deste parâmetro na zona de estudo;
- a amostragem de água subterrânea circunscrita a piezómetros ou pontas filtrantes, evitando a amostragem de poços de grande diâmetro visto estes reflectirem a qualidade da água do aquífero com algumas limitações;
- a utilização de filtros de membrana $<0,1\ \mu\text{m}$ na amostragem das águas subterrâneas dado que alguns pontos apresentam muita matéria em suspensão. O diâmetro poroso destes filtros garante a retenção da maior parte da matéria não dissolvida, potenciando desta maneira maior representatividade das amostras e maior precisão dos resultados analíticos;
- acordos com o laboratório analítico relativamente aos limites de quantificação nas análises aos compostos orgânicos, privilegiando limites de quantificação baixos.

Na eventualidade de se instalarem novos piezómetros na zona de estudo, os *logs* de sondagem deverão ser aproveitados para realizar estudos mineralógicos detalhados, identificando os minerais principais, acessórios e de argila ao longo de toda a coluna de sedimentos. Na espessura correspondente à zona não saturada poderão ainda realizar-se alguns ensaios com vista a determinação de parâmetros físico-químicos específicos, caso se considere que há necessidade de informação adicional a este respeito. Caso as sondagens realizadas atinjam o aquífero profundo, a camada semi-confinante de lodos orgânicos e as intercalações lodosas de cada uma das unidades aquíferas deverão ser cuidadosamente inspeccionadas no que diz respeito à espessura, carácter arenoso/argiloso e grau de compactação.

9. BIBLIOGRAFIA

- Abecassis, C.K. (1955) – *The history of a tidal lagoon inlet and its improvement (the case of Aveiro, Portugal)*. In: Proceedings of the Fifth Conference on Coastal Engineering, pp. 329-363.
- Adriano, D. (1986) – *Trace elements in terrestrial environments, biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. Ed 2. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Agência Portuguesa do Ambiente (2008) – Programa Operacional Temático Valorização do Território, Eixo III – Recuperação do passivo ambiental – Documento enquadrador. Disponível online em <http://www.apambiente.pt/>.
- Agência Portuguesa do Ambiente (2008) – *Relatório do estado do ambiente 2007*. Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. (Ed), Lisboa (Portugal).
- Agency for Toxic Substances & Disease Registry ToxFAQs™. Disponível online em <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
- Allison, G.A. & Hughes, M. W. (1978) – The use of environmental chloride and tritium to estimate total recharge to an unconfined aquifer. *Aust. J. Soil. Res*, **16**: 181-195.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R. & Gomes, A.J. (2000) – *Sistemas aquíferos de Portugal Continental*. INAG, Lisboa (Portugal). Disponível online em <http://snirh.pt>.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Silva, M.A.M & Serra, A. (1999) – *Síntese da hidrogeologia das bacias do Mondego, Vouga e Lis*. IV Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos de Língua Oficial Portuguesa, Coimbra (Portugal).
- Anderson, M. & Woessner, W. (1992) – *Applied groundwater modeling, simulation of flow and advective transport*. Academic Press, Inc., San Diego, California (EUA).
- Andrade, A., Rubio, B., Rey, D., Álvarez-Iglesias, P., Bernabeu, A.M. & Vilas, F. (2011) – Paleoclimatic changes in the NW Iberian Peninsula during the last 3000 years inferred from diagenetic proxies in the Ría de Muros sedimentary record. *Climate Research* **48**: 247-259.
- Appelo, C. & Postman, D. (2005) – *Geochemistry, groundwater and pollution*. Ed. 2. CRC Press, New York (EUA).

- Arthur, J.K. (2001) – Hydrogeology, model description, and flow analysis of the Mississippi river alluvial aquifer in northwestern Mississippi. U.S. Geologic Survey Water-Resources Investigations Report 01-4035, Pearl, Mississippi (EUA).
- ASTM (1996) – *ASTM standards on analysis of hydrologic parameters and ground water modeling*. Sponsered by ASTM Committee D-18 on Soil and Rock, Philadelphia (EUA).
- Atlas do Ambiente. Disponível online em <http://sniam.apambiente.pt>.
- Barradas, J. (1992) – Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solos, sedimentos de vala e águas subterrâneas. Contribuição para a caracterização ambiental da zona envolvente ao Complexo de Estarreja. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).
- Barradas, J.M., Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E. (1991) – Impacte ambiental versus actividade industrial: poluição em metais pesados numa zona envolvente da Ria de Aveiro. *Memórias e Notícias*, Pub. Mus. Lab. Mineral. Geol., Universidade de Coimbra, **112**: 37-55.
- Bear, J. & Cheng, D. (2010) – *Modeling groundwater flow and contaminant transport*. Theory and applications of transport in porous media, Vol. 23. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Blott, S. & Pye, K. (2001) – Gradistat: a grain size distribution and statistics package for analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surf. Process. Landforms* **26**: 1237-1248.
- Boulding, J.R. (1995) – Soil, Vadose Zone, and Groundwater Contamination: Assessement, Prevention and Remediation. CRC Press, Inc., Florida (EUA).
- Brito, R & Pereira, A.C. (2006) – *Monitorização da colónia reprodutora de Garça Vermelha (Ardea purpurea) em Salreu – Ria de Aveiro*. Disponível online em <http://www.bioria.com>
- Butler, J.H., Battle, M.L., Bender, M.L., Montzka, S.A., Clarke, A.D., Saltzman, E.S., Sucker, C.M., Sevenringhaus, J.P. & Elkins, J.W. (1999) – A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air. *Nature*, **399**: 749 – 755.
- Cachada, A.; Rodrigues, S.M.; Mieiro, C.; Ferreira da Silva, E.; Pereira, E.; Duarte, A.C. (2009) – Controlling factors and environmental implications of mercury contamination in urban and agricultural soils under a long-term influence of chlor-alkali plant in the North-West Portugal. *Environmental Geology* **57**: 91-98
- Caetano, M., Nunes, V. & Nunes, A. (2009) – CORINE Land Cover 2006 for Continental Portugal. Relatório Técnico, Instituto Geográfico Português. Disponível online em <http://www.igeo.pt>
- Camargo, O.A., Moniz, A.C., Jorge, J.A. & Valadares, J.M.A.S. (2009) – Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronómico de Campinas. Instituto Agronómico de Campinas, Campinas, São Paulo (Brasil).
- Carrabau, M.E.M (2005) - Síntese e análise integrada dos estudos efectuados sobre recursos naturais da região da Ria de Aveiro. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).

- Chapelle, F.H.; Bradley, P.M.; Thomas, M.A.; McMahon, P.B. (2009) – Distinguishing iron-reducing from sulfate-reducing conditions. *Ground Water*, **47**: 300 – 305.
- Charlson, R. J. & Rodhe, H. (1982) – Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* **295**: 683-685.
- Chowdhury, A.H.; Boghici, R. & Hopkins, J. (2006) – Hydrochemistry, salinity distribution, and trace constituents: implications for salinity sources, geochemical evolution, and flow systems characterization, gulf coast aquifer, Texas. In: Mace, R.E.; Davidson, S.C., Angle, E.S. & Mullican, W.F. (eds) *Aquifers of the gulf coast of Texas*, pp. 81 – 128. Texas Water Development Board, Report 365, Texas (EUA).
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H.J. (2000) – Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, **45**: 165-241.
- Clemente Pedro Nunes (2005) – O Complexo Químico de Estarreja, a conquista da competitividade global. *Revista Ingenium* **87**: 28 – 31. Ordem dos Engenheiros, Lisboa (Portugal).
- Clements, L., Palaia, T. and Davies, J. (2009) – *Characterization of sites impacted by petroleum hydrocarbons*. National guideline document, CRC CARE Technical Report no. 11, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, (Austrália).
- CLIMAP Project Members (1976) – The surface of the Ice-Age Earth. *Science* **191**: 1131-1137.
- Cohen, R.M. & Mercer, J.W., (1993) – *DNAPL Site Evaluation*. EPA/600/R-93/022, EUA.
- Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) (2001) - The EU Water Framework Directive: statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. Technical Report nº 1.
- Condeso de Melo, M.T. & Marques da Silva, M.A. (2008) – The Aveiro Quaternary and Cretaceous aquifers. In: Edmunds, W. M. & Shand, P (eds) *The natural groundwater quality*, pp. 233-262. Blackwell Publishers, Oxford (Reino Unido).
- Condeso de Melo, M.T. & Ordens, C.M. (2006) – Definition of background and threshold values in the Aveiro Quaternary and Cretaceous groundwater bodies. *BRIDGE Deliverable D22*. December 2006. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Condeso de Melo, M.T. (2002) – Modelo matemático de fluxo e transporte de massa do sistema multiaquífero Cretácico da região de Aveiro (Portugal). Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).
- Condeso de Melo, M.T., Cabano, G. & Marques da Silva, M.A. (2002) – *Evolução hidrogeoquímica do sistema Multiaquífero Quaternário de Aveiro*. (CD-ROM) Proceedings do 6º Congresso da Água, 18-22 Março, Porto (Portugal).
- Costa, C. & Jesus-Rydin, C. (2001) – Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja – Portugal. *Engineering Geology* **60**: 39-47.
- Costa, J. (1985) – *Caracterização e constituição do solo*. Ed. 3. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (Portugal).

- Cunha, L., Campar, A., Marques, J. & Peixinho Cristo, F. (1992) – *Recursos Naturais do Centro Litoral – Sistemas Aquíferos*. Plano Regional de Ordenamento do Território (PROT) do Centro Litoral. Ministério do Planeamento e da Administração do Território, Comissão de Coordenação da Região Centro, Coimbra (Portugal).
- Custodio, E. & Llamas, M.R. (2001) – *Hidrologia subterrânea*, Vol. I e II. Ed. 2. Ómega, Barcelona (Espanha).
- Daveau, S. (1980) – Espaço e tempo: evolução do ambiente geográfico de Portugal ao longo dos tempos pré-históricos. *Clio* **2**: 13-37.
- Davis, S.N.; Fabrika-Martin, J.T. & Wolfsberg, L.E. (2004) – Variations in bromide in potable groundwater in the United States. *Groundwater*, **6**: 902-909.
- Decreto-Lei nº 103/2010 de 24 de Setembro. Diário da República nº 187 – Série I-A. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Decreto-Lei nº 208/2008 de 28 de Outubro. Diário da República nº 209 – Série I-A. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. Diário da República nº 176/98 – Série I-A. Ministério do Ambiente.
- Decreto-Lei nº 243/2001 de 05 de Setembro. Diário da República nº 206 – Série I-A. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto. Diário da República nº 164 – Série I-A. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Decreto-Lei nº 77/2006 de 30 de Março. Diário da República nº 64 – Série I-A. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- Decreto-Lei nº 83/2011 de 20 de Junho. Diário da República nº 117 – Série I-A. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Dias, J.A, Rodrigues, A. & Magalhães, F. (1997) – Evolução da linha de costa em Portugal, desde o último máximo glaciário: síntese dos conhecimentos. *Estudos do Quaternário* **1**: 53-66.
- Dias, J.A. (1987) – *Dinâmica sedimentar evolução recente da plataforma continental setentrional portuguesa*. Tese de doutoramento. Universidade de Lisboa, Lisboa (Portugal).
- Dias, J.A. (2004) – A história da evolução do litoral português nos últimos vinte milénios. In: Tavares, A.A., Tavares, M.J.F. & Cardoso, J.L. (eds) *Evolução Geohistórica do Litoral Português e Fenómenos Correlativos: Geologia, História, Arqueologia e Climatologia*, pp 157-170, Lisboa (Portugal).
- Dias, J.A. (2009) – *Alguns exemplos da rápida evolução costeira em Portugal*. In: Livro de Resumos da VII Reunião do Quaternário Ibérico, pp. 17-21, Faro (Portugal).
- Dias, J.A., Boski, T., Rodrigues, A. & Magalhães, F. (2000) – Coast line evolution in Portugal since the Last Glacial Maximum until present – a synthesis. *Marine Geology* **170**: 177-186.

- Dinicola, R.S., Cox, S.E., Landmeyer, J.E. & Bradley, P.M. (2002) – Natural attenuation of chlorinated volatile organic compounds in ground water at Operable Unit 1, Naval Undersea Warfare Center, Division Keyport, Whashington. U.S. Geologic Survey Water-Resources Investigations Report 02-4119, Tacoma, Washington (EUA).
- Dinis, J.L., Henriques, V., Freitas, M.C., Andrade, C. & Costa, P. (2006) – Natural to anthropogenic forcing in the Holocene evolution of three coastal lagoons (Caldas da Rainha valley, western Portugal). *Quaternary International* **150**: 41-51.
- Drever, J. (1997) – The geochemistry of natural waters, surface and groundwater environments. Ed 3. Prentice-Hall, Inc., New Jersey (EUA).
- Edmunds, W.M., Shand, P., Hart, P. & Ward, R.S. (2003) – The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *The Science of Total Environment* **310**: 25-35.
- ERASE (2000) – *Estratégia de redução dos impactes ambientais associados aos resíduos indústrias depositados no Complexo Químico de Estarreja*. Estudo de impacto ambiental, memória geral, 2000. Aveiro (Portugal).
- Essink, G. (2000) – *Groundwater modelling*. Utrecht University, Utrecht (Países Baixos).
- European Environment Agency (1999) – *Environment in European Union at the turn of the century*. EEA (Ed), Copenhagen (Denmark).
- European Environment Agency (2005a) – *The European Environment – State and Outlook 2005*. EEA (Ed), Copenhagen (Denmark).
- European Environment Agency (2005b) – *Environment and health*. Report No 10/2005. EEA & OPOCE (Ed).
- European Environment Agency (2007) – European's environment, the fourth assessment. EEA & OPOCE (Ed).
- European Environment Agency (2007) – Progress in management of contaminated sites (CSI 015/LSI 003). Disponível online em <http://www.eea.eu/>.
- Eurostat Data Explorer (2013). Disponível online em <http://epp.eurostat.ec.europa.eu>.
- Ferreira, P. (1995) – Hidrogeologia do Quaternário da Região Norte da Ria de Aveiro (Aplicação de isótopos Ambientais). Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).
- Fetter, C. (1999) – *Contaminant Hydrogeology*. Ed. 2. Prentice-Hall, Inc., New Jersey (EUA).
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Yu-Wei (2002) – Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Revelant solution chemistry. *Earth-Science Reviews* **59**: 265-285.
- Fisher, S.R. & Mullican, W.F. (1997) – Hydrogeochemical evolution of sodium-sulphate and sodium-chloride groundwater beneath the northern Chihuahua desert, Trans-Pecos, Texas, USA. *Hydrogeology Journal* **5**: 4-16.
- Fonseca, C.E.; Barradas, J.M. & Ferreira da Silva, E. (1992) – Partitioning of Fe, Cu, Zn, Pb, Co and Ni in groundwater samples, Estarreja, Central Portugal. *Geociências* **7**: 51-57. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).

- Freeze, R. & Cherry, J. (1979) – *Groundwater*. Prentice Hall, Inc. EUA.
- Girão, A. (1922) – *Bacia do Vouga: estudo geográfico*. Tese de doutoramento. Universidade de Coimbra, Coimbra, (Portugal).
- Girão, A. (1941) – *Geografia de Portugal*. Ed. 3. Portucalense Editora, Porto (Portugal).
- González-Álvarez, R., Bernárdez, P., Pena, L.D., Francés, G., Prego, R., Diz, P. & Vilas, F. (2005) – Paleoclimatic evolution of the Galician continental shelf (NW of Spain) during the last 3000 years: from a storm regime to present conditions. *Journal of Marine Systems* **54**: 245-260.
- Griffioen, J., Passier, H., Klein, J. (2008) – Comparison of selected methods to deduce natural background levels for groundwater units. *Environmental Sciences & Technology* **42**: 4863-4869.
- Grindley, J. (1967) – The estimation of soil moisture deficits. *Meteorological Magazine*, **96**: 97-108.
- Grindley, J. (1969) – *The calculation of actual evapotranspiration and soil moisture deficits over specific catchments areas*. Hydrologic memoir of the Meteorological Office, 38. Meteorological Office, Bracknell (UK).
- Grindley, J. (1970) – *Estimation and mapping of evapotranspiration*. In: World Water Balance (Proceedings of the Reading Symposium), vol. I, pp. 200-213: IAHS Publ. 92.
- Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment (2009). Disponível online em http://ec.europa.eu/environment/water/waterframework/facts_figures/guidance_docs_en.htm.
- Hall, A.; Duarte, A. C.; Oliveira, J.P. & Lucas, M.F. (1988) – Particulate mercury in the coastal area of Aveiro, Portugal. In: Astruc, M., Lester, J.N. (eds) *Heavy Metals in the Hydrogeological Cycle*, pp. 507-512. Selper Ltd, London (Reino Unido).
- Hall, A.; Duarte, A.C.; Caldeira, M.T. & Lucas (1987) – Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal. *The Science of Total Environment* **64** (1-2): 75-87.
- Hall, A.; Lucas, M.F.; Caldeira, M.T. & Duarte A.C. (1985) – Presença de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro, Portugal. *Jornadas da Ria de Aveiro*. Câmara Municipal de Aveiro (Ed), **1**: 103-125.
- Harbaugh, A.W. (2005) – *MODFLOW-2005, the U.S. Geological Survey modular groundwater model – the groundwater flow process*. US Geological Survey Techniques and Methods 6 – A16. Reston, Virginia (USA).
- Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C. & McDonald, M.G. (2000) – *MODFLOW 2000, the U.S. Geological Survey modular groundwater model – user guide to modularization concepts and groundwater flow process*. US Geological Survey Open file report 00-92. Reston, Virginia (USA).
- Hazardous Substances Data Bank (HSDB). Disponível online em <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- Healy, R. & Cook, P. (2002) – Using groundwater levels to estimate recharge. *Hydrogeology Journal* **10**: 91-109.

- Hem, J. (1985) – *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Ed. 3. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. EUA.
- Hill, M.C., Banta, E.R., Harbaugh, A.W. & Anderman, E.R. (2000) – *MODFLOW 2000, the U.S. Geological Survey modular groundwater model – user guide to observation, sensitivity, and parameter estimation processes and three post processing programs*. US Geological Survey Open file report 00-184. Reston, Virginia (USA).
- Hinsby, K., Condesso Melo, M. & Dahl, M. (2008) – European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. *The Science of Total Environment* **401**: 1-20.
- IDAD (2000) – *Projecto de desenvolvimento agrícola do Vouga – bloco do Baixo Vouga Lagunar*. Estudo de impacte ambiental. Aveiro (Portugal).
- IDAD (2007a) – *Ampliação do centro de produção de Estarreja da Sociedade Portuguesa do Ar Líquido, Lda*. Estudo de impacte ambiental. Aveiro (Portugal).
- IDAD (2007b) – *Estudo hidrogeológico da área do Eco-Parque Empresarial de Estarreja*. Relatório final. Aveiro (Portugal).
- IDAD (2007c) – *Projecto de ampliação da CUF-QI*. Estudo de impacte ambiental. Aveiro (Portugal).
- IDAD (2007d) – *Projecto de ampliação da DOW Portugal*. Estudo de impacte ambiental. Aveiro (Portugal).
- Inácio, M.M. (1993) – *Mercúrio nos solos na área do Complexo Químico de Estarreja*. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).
- Inácio, M.M.; Pereira, V. & Pinto, M.S. (1998) – Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source Estarreja, Portugal. *Geoderma* **85**: 325-339.
- INAG (2002) – Plano Nacional da Água. Disponível online em <http://portaldagua.inag.pt/>.
- Instituto de Conservação da Natureza e da Biodiversidade, (2006) – *Zona de Protecção Especial. Plano Sectorial da Rede Natura 2000*. ICNB. Disponível online em <http://portal.icnb.pt/ICNPortal/vPT2007>
- ITRC Dense Nonaqueous Phase Liquids Team (2003) – *An introduction to characterizing sites contaminated with DNAPLs*. Interstate Technology & Regulatory Council, EUA.
- Jackson, R.E. (1998) – The migration, dissolution, and fate of chlorinated solvents in the urbanized alluvial valleys of Southwestern USA. *Hydrogeology Journal*, **6**: 144-155.
- Jesus, M & Lopes, A. (2009) – *Estabelecimento de limiares nas águas subterrâneas*. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Instituto da Água, I.P., Departamento de Monitorização e Sistemas de Informação do Domínio Hídrico, Divisão da Qualidade da Água, Lisboa (Portugal).
- Jordana, S., Gurguí, A. & Batista, E. (2009) – Hidráulica de aquíferos. In: Comisión Docente Curso Internacional de Hidrologia Subterránea (ed) *Hidrogeologia*, pp. 184-313. Publicado por Fundación Centro Internacional de Hidrologia Subterránea, Barcelona (Espanha).

- Kresse, T.M., Warner, N.R., Hays, P.D., Down, A., Vengosh, A. & Jackson, R.B. (2011) – *Shallow groundwater quality and geochemistry in the Fayetteville shale gas-production area, north-central Arkansas*. U.S. Geological Survey Groundwater Resources Program. Report 2012-5273, Reston, Virginia (EUA).
- Kueper, B. & Davies, K (2009) – *Assessment and Delineation of DNAPL Source Zones at Hazardous Waste Sites*. EPA/600/R-09/119. United States Environmental Protection Agency. EUA.
- Kueper, B.H., Wealhall, G.P., Smith, J.W.N., Leharne, S.A., Lerner, D.N. (2003) – *An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in subsurface*. R&D Publication 133. Environmental Agency, Bristol, (United Kingdom).
- Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro. Diário da República nº 249 – Série I-A. Assembleia da República.
- Leitão, T.E. (1996) – *Metodologias para a reabilitação de aquíferos poluídos*. Tese de Doutoramento. Universidade de Lisboa, Lisboa (Portugal).
- Leitão, T.E., Barbosa, A.E., Diamantino, C., Oliveira, M.M., Ferreira, J.P. & Moinante, J.P. (2004) – *Avaliação e gestão ambiental de águas de escorrência de estradas*. 3º relatório, Proc. 0607/1/14666. Departamento de Hidráulica – Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa (Portugal).
- Lencastre, A. & Franco, F.M. (1983) – *Lições de Hidrologia*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa (Portugal).
- Lewis, T.E., Crockett, A.B. & Siegrist, R.L. (1994) – Soil sampling and analysis for volatile organic compounds. *Environmental Monitoring and Assessment* **30**: 213-246.
- Lyman, W., Reidy, P., Levy, B. (1992) – *Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments*. Lewis Publishers (CRC Press), Boca Raton, Florida (EUA).
- Manahan, S. (1994) – *Environmental Chemistry*. Ed. 6. Lewis Publishers (CRC Press), Boca Raton, Florida (EUA).
- Marques da Silva, M., Senos Matias, M. & Condesso Melo, M. (2007) – *Estudo hidrogeológico da área do eco-parque empresarial de Estarreja*. Relatório final IMA74.07-07/01.03. Instituto do Ambiente e Desenvolvimento. Aveiro (Portugal).
- Martínez-Cortizas, A., Costa-Casais, M. & López-Sáez, J.A. (2009) – Environmental change in NW Iberia between 7000 and 500 cal BC. *Quaternary International* **200**: 77-89.
- Martins, A. F. (1947) – A configuração do litoral português no último quartel do século XIV – Apostila de um mapa. Separata da revista *Biblos*, Vol. XXII (I): 163-197, Coimbra (Portugal).
- Martins, V., Jouanneau, JM., Weber, O. & Rocha, F. (2006) – Tracing the late Holocene evolution of the NW Iberian upwelling system. *Marine Micropaleontology* **59**: 35-55.
- Matos, R. (1994) – Fauna da zona húmida de Salreu/Canelas (Ria de Aveiro). Contribuição para a sua caracterização e propostas de gestão. Tese de Licenciatura. Universidade do Porto, Porto (Portugal).

- Maxey, G.B. (1964) – Hydrostratigraphic units. *Journal of Hydrology*, **2**: 124-129.
- McDonald, M.G. & Harbaugh, A.W. (1988) – *A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model*. USGS (ed.) Techniques of water-resources investigations of the U.S. Geological Survey, 576 pp. USGS, Reston, Virginia (EUA).
- McMahon, P.B. & Chapelle, F.H. (2008) – Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. *Ground Water*, **46**: 259 – 271.
- Merkel, B.J. & Paner-Friedrich, B. (2002) – *Groundwater geochemistry, a practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems*. Nordstrom, D. (ed). Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Middlemis, H., Merrick, N. & Ross, J. (2000) – *Groundwater Flow Modelling Guideline*. Murray-Darling Basin Commission, Perth (Austrália).
- Minnich, M. (1993) – Behavior and determination of volatile organic compounds in soil: a literature review. EPA/600/R-93/140. Las Vegas, Nevada (EUA).
- Moitinho d'Almeida & Zbyszewski (1947) – Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja: 1ª parte, Grupo do Amoníaco Português. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo XXVIII: 13-105.
- Moitinho d'Almeida & Zbyszewski (1949) – Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja: 2ª parte, Grupo da Foz do Rio Antuã. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo XXIX: 5-120.
- Montgomery, J. (2007) – *Groundwater chemical desk reference*. Ed 4. CRC Press, Boca Raton, Florida (EUA).
- Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, C., Tomlin, C., Wendland, F. (2006) – *Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe*. Deliverable 18, BRIDGE Project. Disponível online em <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>
- Neves, C. (2008) – Influência da Faixa Piritosa Ibérica no quimismo das águas subterrâneas da zona sudoeste da bacia do Guadiana. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).
- Neves, C., Condesso de Melo, M.T., Molinero, J. & Danko, A. (2012) – Definição das concentrações naturais das águas subterrâneas do aquífero Quaternário de Aveiro na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja. Comunicação Oral no 11º Congresso da Água, Valorizar a Água num Contexto de Incerteza, Porto, Livro de Resumos, pp. 27, 6-8 Fevereiro 2012.
- Neves, C., Danko, A., Condesso de Melo, M.T., Molinero, J., Terroso, D., Patinha, C. & Proença, P. (2012) – *Vadose Zone Characterization on Estarreja Chemical Complex Surrounding Area*. Comunicação Oral no 1st Symposium on Subsoil Characterization and Remediation, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 4 Junho 2012.

- Neves, C., Ordens, C.M., Condesso de Melo, M.T., Grangeia, C., Marques da Silva, M.A. (2010) – Development of a Methodology to Characterize the Reactive Transport of Organic Contaminants in Groundwater Impacted by a Chemical Complex. Poster presentation on the XXXVIII IAH Congress, Groundwater Quality Sustainability, Krakow, Abstract Book, Volume 2, pp. 781-782, 12-17 September 2010.
- Newell, C. & Ross, R. (1992) – *Estimating Potential for Occurrence of DNAPL at Superfund Sites*. Publication 9355.4-07FS. United States Environmental Protection Agency. EUA.
- Nishino, S.F., Spain, J.C. & Zhongqi He (2000) – Strategies for aerobic degradation of nitroaromatic compounds by bacteria: process discovery to field application. In: Jim C. Spain, Josef B. Hughes & Hans-Joachim Knackmuss (eds.). *Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives*, pp 33-47. Lewis Publishers (CRC Press), Boca Raton, Florida (USA).
- Nordstrom, D.K. (2008) – *Quarta baseline and pre-mining groundwater quality investigation. 25. Summary of results and baseline and pre-mining groundwater geochemistry, Red River Valley, Taos County, New Mexico, 2001-2005*. US Geological Survey Professional Paper 1728, Reston, Virginia (EUA).
- Oliveira, M.M. (2005) – Recarga de águas subterrâneas: métodos de avaliação. Tese de Doutoramento. Universidade de Lisboa, Lisboa (Portugal).
- Oostrom, M., Truex, M.J., Tartakovsky, G.D. & Wietsma, T.W. (2010) – Three-dimensional simulation of volatile organic compound mass flux from vadose zone to groundwater. *Groundwater Monitoring & Remediation* **30**: 45-56.
- Ordens, C., Werner, A.D., Post, V.E.A., Hutson, J.L., Simmons, C.T., Irvine, B.M (2012) – Groundwater recharge to a sedimentary aquifer in the topographically closed Uley South Basin, South Australia. *Hydrogeology Journal*, **20**: 61–72.
- Ordens, C.M. (2007) – *Estudo da contaminação do aquífero superior na região de Estarreja*. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra, Coimbra (Portugal).
- Ordens, C.M.; Bertin, S.; Brouwer, R. & Condesso de Melo, M.T. (2006) – The socioeconomic costs and benefits of groundwater protection in the Aveiro Quaternary Aquifer System in Portugal. *BRIDGE Deliverable D28*. December 2006. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Ordens, C.M.; Brouwer, R.; Condesso de Melo, M.T. & Bertin, S. (2007) – Percepção pública e valorização dos benefícios de protecção da água subterrânea. *Tecnologia da Água*, **1**, 79-86.
- Pansu, M. & Gautheyrou, J. (2003) – *Handbook of Soil Analysis, mineralogical, organic and inorganic methods*. Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Pauwels, H., Muller, D., Griffioen, J., Hinsby, K., Melo, T. & Broewer, R. (2007) – Publishable Final Activity Report. BRIDGE Project. Disponível online em <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>
- Peixinho Cristo, P. (1985) – *Estudo Hidrogeológico do Sistema Aquífero do Baixo Vouga*. Direcção Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos, Divisão de Geohidrologia, Coimbra (Portugal).

- Penman, H.L. (1948) – Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, **193**: 120-145.
- Penman, H.L. (1949) – The dependence of transpiration on weather and soil conditions. *J. Soil Sci.*, **1**: 74-89.
- Penman, H.L. (1950) – The water balance of the Stour catchment area. *J. Inst. Water Eng.*, **4**: 457-469.
- Pereira, M.E.; Lillebø, A.I.; Pato, P.; Válega, M.; Coelho, J.P.; Lopes, C.B.; Rodrigues, S.; Cachada, A.; Otero, M.; Pardal, M.A. & Duarte, A.C. (2009) – Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): a review of the system assessment. *Environmental Monitoring Assessment* **155** (1-4): 39-49.
- Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Vouga* (2001). Disponível online em <http://www.snirh.pt>.
- Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos rios Vouga, Mondego e Lis integrados na região hidrográfica 4* (2012) – Ficha síntese 15: Massas de Água Subterrâneas. Disponível online em <http://www.arhcentro.pt>
- Pollock, D.W (1989) – *Documentation of computer programs to compute and display pathlines using results from the U.S. Geological Survey modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model*. U.S. Geologic Survey Open File Report 89-381, Reston, Virginia (EUA).
- QualAr – Base de dados online sobre qualidade do ar. Disponível online em <http://www.qualar.org>.
- Rego, P.R., Gómez-Orellana, L., Muñoz-Sobrinho, C., García-Gil, S., Iglesias, J., Martínez, M. P., Carreño, N.M. & Fernández, B. N. (2009) – Cambio climático y dinámica del paisaje en Galicia. *Recursos Rurais* **5**: 21-47
- Reilly, T. & Harbaugh, A. (2004) – *Guidelines for evaluating ground-water flow models*. U.S. Geologic Survey Scientific Investigation Report 2004-5038, Reston, Virginia (EUA).
- Reilly, T. (2001) – *System and boundary conceptualization in ground-water flow simulation*. USGS (ed.) Techniques of water-resources investigations of the U.S. Geological Survey, Book 3, Applications of Hydraulics, Chapter B8, 30 pp. USGS, Reston, Virginia (EUA).
- Ribeiro, O. (1998) – *Portugal, o Mediterrâneo e o Atlântico*. Ed. 7. Livraria Sá da Costa Editora, Lisboa (Portugal).
- Ribeiro, O. Lautensach, H. & Daveau, S. (1988a) – *Geografia de Portugal I: o ritmo climático e a paisagem*. Edições João Sá da Costa, Lisboa (Portugal).
- Richter, B.C. & Kreitler, C.W. (1991) – Identification of sources of groundwater salinization using geochemical techniques. EPA/600/2-91/064. U.S. Environment Protection Agency (USA).
- Rocha, F.T. (1993) – Argilas Aplicadas a Estudos Litoestratigráficos e Paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).
- Rodrigues & Dias (1989) – Evolução pós-glaciária da plataforma continental portuguesa a norte do cabo Mondego. *Anais do Instituto Hidrográfico* **10**: 39-50.

- Rogado, N. (2002) – *Solos do baixo Vouga de origem aluvionar*. Disponível online em <http://www.drapc.min-agricultura.pt>.
- Ruddiman & McIntyre (1973) – The north Atlantic Ocean during the last deglaciation. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **35**: 145-214.
- Ruddiman & McIntyre (1973) – Time-transgressive deglacial retreat of polar waters from the North Atlantic. *Quaternary Research* **3**: 117-130.
- Rushton, K.R. & Ward, (1979) – The estimation of groundwater recharge. *Journal of Hydrology*, **41**: 345-361.
- Rushton, K.R. (1988) – Numerical and conceptual models for recharge estimation in arid and semi-arid zones. In: Simmers I (ed). *Estimation of natural groundwater recharge*. NATO ASI Series C222. Reidel, Dordrecht, pp 222-238.
- Santos, P. (2005) – *Análise de séries temporais em zonas costeiras e dispersão de poluentes*. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro. Aveiro (Portugal).
- Scanlon, B., Healy, R. & Cook, P. (2002) – Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. *Hydrogeology Journal*, **10**: 18-39.
- Schrader, G.; Spaeth, R.; Herring, B.; Grove, G.; Meier, R. (2002) – *Ground-water resources in the White and West Fork White River Basin, Indiana*. Water Resources Assessment 2002 – 6, Department of Natural Resources, Division of Water. Indiana (EUA).
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P. & Imboden, D. (1993) – *Environmental organic chemistry*. Wiley Interscience Publication (Wiley & Sons, Inc.), New York (EUA).
- Seaber, P.R. (1988) – Hydrostratigraphic units. In: *Hydrogeology* (Back, W.; Rosenshein, J.S. & Seaber, P.R., eds) *The geology of North America*, v. 0-2, Geol. Soc. Amer., pp. 9-14. (EUA).
- Shand, P., Edmunds, W.M., Lawrence, A.R., Smedley, P.L. & Burke, S. (2007) – *The natural (baseline) quality of groundwater in England and Wales*. British Geological Survey Research Report No. RR/07/06. Reino Unido.
- Silva, E. (1989) – *Impacte Ambiental de Elementos maiores e Vestigiais no Aquífero Superficial de Estarreja: Caracterização da Zona Envolvente ao Complexo Químico. Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica*. Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal).
- Spain, J. C. (1995) – Biodegradation of aromatic compounds. *Annual Reviews Microbiology*, **49**: 523-55.
- Stumm, W & Morgan, J.J. (1996) – *Aquatic Chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd edition. Wiley Interscience Publication (Wiley & Sons, Inc.), New York (EUA).
- Taunt, N. (2001) – *A time-lapse electromagnetic survey of a contaminated aquifer at Estarreja. Northern Portugal*. Tese de Mestrado. Universidade de Leeds, Leeds. Reino Unido.
- Teixeira, C. & Torre Assunção, C. (1963) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1/50000: notícia explicativa da Folha 13-C*. Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa (Portugal).
- Teixeira, C. (1980) – *Introdução à Geologia de Portugal*. Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa (Portugal).

- Teixeira, C., Pais, J. & Rocha, R. (1979) – *Quadros de unidades estratigráficas e da estratigrafia portuguesa*. Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa (Portugal).
- Toccalino, P.L.; Nowell, L; Wilber, W.G.; Zogorski, J.S.; Donohue, J.; Eiden, C; Krietzman, S.J. & Post, G.B. (2003) – *Development of health-based screening levels for use in State-or local-scale water-quality assessments*. U.S. Geologic Survey Water Resources Investigation Report 2003-4054, Rapid City, South Dakota (EUA).
- Toccalino, P.L.; Zogorski, J.S. & Norman, J.E. (2005) – *Health-based screening levels and their application to water-quality data*. U.S. Geologic Survey Fact Sheet 2005-3059. (EUA).
- Torre: Tempo e Clima. Disponível online em <http://torre.fis.ua.pt>.
- Trombly, J.T.; Brown, C.J. & Delzer, G.C. – *Anthropogenic organic compounds in source and finished water from community water system wells in western and central Connecticut, 2002-2004*. U.S. Geologic Survey Scientific Investigation Report 2004-5038, Reston, Virginia (EUA).
- U.S. EPA (1994) – Aniline fact sheet. U.S. Environment Protection Agency (USA).
- U.S. EPA (1995) – Nitrobenzene fact sheet. Environment Protection Agency (USA).
- U.S. EPA (2002) – Method 5035A: Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples. U.S. Environmental Protection Agency (EUA).
- U.S. EPA (2004) – *Site characterization technologies for DNAPL investigations*. EPA/542/R-04/017. U.S. Environment Protection Agency (USA).
- U.S. EPA (2012) – *2012 edition of the drinking water standards and health advisories*. EPA 822-S-12-001. U.S. Environment Protection Agency, Whashington, DC (USA).
- USGS (2009) – *Redox conditions in selected principal aquifers of the United States*. Fact sheet 2009 – 3041, National Water-Quality Assessment Program. Denver, Colorado (EUA).
- Valcarce, R.F., Cortizas, A.M., Chao, R.B. & Chesworth, W. (2003) - Environmental change and social dynamics in the second-third millennium BC in NW Iberia. *Journal of Archeological Science* **30**: 859-871.
- Vissers, M.J.M, Veer, G., Gans, P.M.F. & Os, P.J.H. (2005) – The controls and sources of minor and trace elements in groundwater in sandy aquifers. In: Universidade de Utrecht (eds) *Patterns of groundwater quality in sandy aquifers under environmental pressure*. Tese de Doutoramento. Universidade de Utrecht, Utrecht (Países Baixos).
- Vries, J. & Simmers, I. (2002) – Groundwater recharge: an overview of processes and challenges. *Hydrogeology Journal* **10**: 5-17.
- Wang, H. & Anderson, M. (1982) – *Introduction to Groundwater modeling, finite differences and finite elements methods*. Academic Press, Inc., San Diego, California (EUA).
- Water statistics (2013). Disponível online em <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>.
- Wiedemeier, T., Swanson, M., Moutoux, D., Gordon, E., Wilson, J., Wilson, B., Kampbell, D., Haas, P., Miller, R., Hansen, J. and Chapelle, F. (1998) – *Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water*. U.S. Environment Protection Agency, Whashington, DC (USA).

9. Bibliografia

- Wisconsin Department of Natural Resources, (2003) – Understanding chlorinated hydrocarbon behavior in groundwater: investigation, assessment and limitations of monitored natural attenuation. Wisconsin (EUA).
- Younger, P.L. (2007) – *Groundwater in the environment: an introduction*. Blackwell Publishers, Oxford (Reino Unido).
- Zbyszewski, G. (1958) – Le Quaternaire du Portugal. *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, Vol. XIII, Fasc. I e II. Coimbra Editora, Coimbra (Portugal).
- Zogorski, J.S.; Carter, J.M.; Ivahnenko, T; Lapham, W.W.; Moran, M.J.; Rowe, B.L.; Squillace; P.J. & Toccalino, P. (2006) – *The quality of our nation's waters – volatile organic compounds in the nation's groundwater and drinking-water supply wells*. U.S. Geologic Survey Circular 1292, Reston, Virginia (EUA).

ANEXOS

A

GEOLOGIA

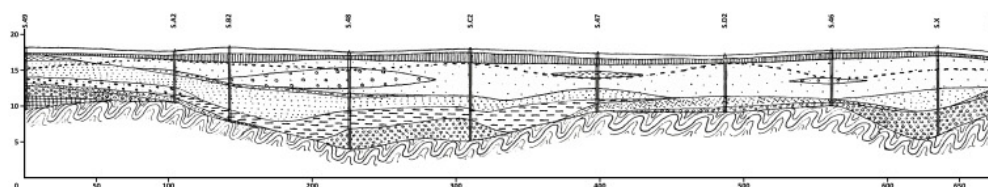
Perfis litoestratigráficos realizados em 1949 por Moitinho d'Almeida & Zbyszewski

Perfis das sondagens do grupo “Amoníaco Português” (Estarreja)

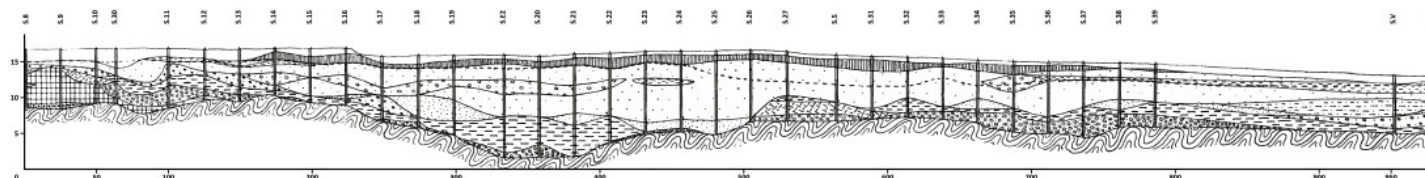
por

F. Moitinho de Almeida e G. Zbyszewski

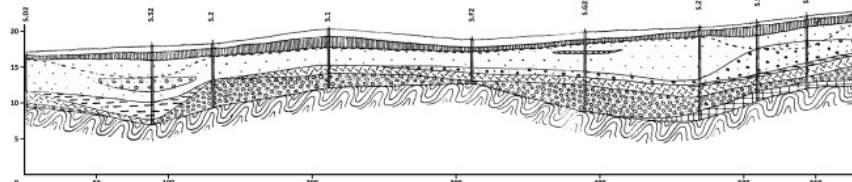
PERFIL N° 1



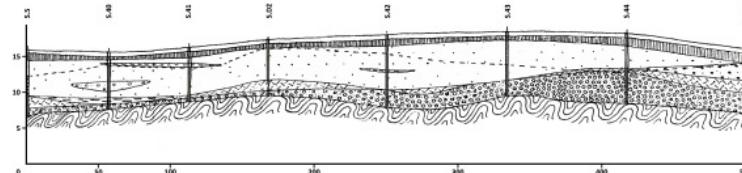
PERFIL N° 2



PERFIL N° 3



PERFIL N° 4



LEGENDA

- | | |
|---|------------------|
|  | Camada 9 |
|  | Camada 8 |
|  | Camada 7b |
|  | Camada 7a |
|  | Camada 7 |
|  | Camada 6b |
|  | Camada 6a |
|  | Camada 5 |
|  | Camada 4 |
|  | Camada 3 |
|  | Camada 2 |
|  | Camada 1 |
|  | Xistos argilosos |

B

QUIMISMO E CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

B.1 – Bases de Datos

B.1.1 – Localização dos pontos de amostragem

Pontos de água	Coordenadas UTM Datum Europeu 1950		Toponímia	Tipo de ponto de água
	X (m)	Y (m)		
ECRD_01	534967.7368	4512306.271	Póvoa de Baixo	Furo
ECRD_03	535054.4236	4512288.078	Póvoa de Baixo	Furo
ECRD_06	535159.3308	4513456.577	Breja do Meio	Ponta filtrante
ECRD_07	535136.8014	4513497.64	Breja do Meio	Ponta filtrante
ECRD_09	534654.2534	4513278.049	Canedo	Ponta filtrante
ECRD_10	535628.9824	4514104.997	Breja do Meio	Piezómetro
ECRD_11	534265.9484	4513519.227	Canedo	Poço
ECRD_12	534046.4876	4513462.877	Canedo	Ponta filtrante
ECRD_13	533955.7825	4512880.161	Canedo	Poço
ECRD_14	534315.9619	4512826.269	Canedo	Ponta filtrante
ECRD_16	535307.0909	4513024.405	Póvoa de Cima	Furo
ECRD_17	535275.2114	4513405.168	Breja do Meio	Ponta filtrante
ECRD_18	535111.3758	4512783.393	Póvoa de Cima	Furo
ECRD_20	533177.0559	4511977.692	Veios	Furo
ECRD_21	534535.1395	4513494.631	Póvoa de Cima	Furo
ECRD_22	534275.1149	4514697.263	Capela de S. Diogo do Deserto	Piezómetro
ECRD_23	534413.7882	4512594.391	Póvoa de Baixo	Sonda tapada
ECRD_25	535386.742	4512633.391	Póvoa de Cima	Furo
ECRD_26	536344.7537	4514643.717	Quinta da Indústria	Furo
ECRD_27	536419.6922	4513705.58	Arrotinha	Piezómetro
ECRD_28	534954.9612	4514531.473	Zona Industrial de Estarreja	Piezómetro
ECRD_31	532942.6688	4513749.722	Lagoa de Veios	Piezómetro
ECRD_32	535406.1961	4511971.908	Feteira	água superficial
ECRD_33	535704.7999	4513290.637	Póvoa de Cima	Furo
ECRD_35	533983.8684	4512060.304	Veios	Ponta filtrante
ECRD_51	535615.8032	4512781.16	Póvoa de Cima	Furo
ECRD_52	534515.7895	4512388.155	Póvoa de Baixo	Sonda tapada
ECRD_53	534883.794	4512951.162	Póvoa de Baixo	Furo
ECRD_54	535264.9694	4513290.87	Breja do Meio	Furo
ECRD_55	534233.7857	4514748.184	Capela de S. Diogo do Deserto	Ponta filtrante
ECRD_56	534763.7924	4514060.176	Zona Industrial de Estarreja	Piezómetro
ECRD_57	534770.28	4514054.19	Zona Industrial de Estarreja	Piezómetro
ECRD_58	533966.4069	4514369.221	Estrada 556 junto ao Caminho dos Moleiros	Piezómetro
ECRD_59	533937.6569	4514345.408	Estrada 556 junto ao Caminho dos Moleiros	Piezómetro
ECRD_60	533817.7808	4512704.159	Canedo	Ponta filtrante
ECRD_61	533956.7825	4512758.16	Canedo	Furo

B.1.2. – Dados de Hidroquímica

Ponto de água	Data	pH	Eh	CE	TSD	OD	T	HCO3	Cl	SO4	N-NO3	Ca	Na
			—	mV	S/cm	mg/L	mg/L	°C	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
ECRD_01	06-07-2010	5.38	336	5297	2620	1.37	17.3	18.11	933	166	8.55	64.4	559
ECRD_03	06-07-2010	5.60	300	4415	2215	0.75	17.3	22.31	594	137	13.6	46.8	388
ECRD_06	12-07-2010	7.18	246	10665	5350	0.18	17.2	154.23	2630	380	0.69	23.4	1760
ECRD_07	12-07-2010	5.36	348	10538	5290	0.68	17.2	14.87	2780	409	4	34.4	1780
ECRD_09	12-07-2010	5.59	108	6160	3097	0.35	16.6	14.33	1150	381	< 0.3	100	716.4
ECRD_10	09-07-2010	8.87	-30	6013	3017	0.00	20.9	173.13	1450	78.9	1.21	33.02	902.3
ECRD_11	06-07-2010	6.06	417	575	286	0.26	19.0	73.15	42.1	32.6	23.7	25	77.1
ECRD_12	12-07-2010	6.15	119	7593	4333	1.00	17.0	74.37	1730	259	0.9	39.2	1150
ECRD_13	06-07-2010	5.38	470	4247	2117	10.89	19.1	13.35	516	192	42.2	116	281
ECRD_14	12-07-2010	4.83	310	4125	2065	0.62	17.7	0.00	403	264	20.4	70.47	278.5
ECRD_16	08-07-2010	5.82	455	685	342	1.22	17.1	41.15	103	90.9	0.07	37.4	73.2
ECRD_17	13-07-2010	5.34	377	5085	2553	0.22	17.4	17.25	766	204	3.28	34.6	512.7
ECRD_18	07-07-2010	5.69	227	3706	1858	0.32	17.3	63.34	374	128	2.26	32.7	260
ECRD_20	06-07-2010	4.71	302	3733	1875	0.73	17.8	0.00	421	103	7.23	28.2	292.7
ECRD_21	09-07-2010	4.88	201	229	115	0.60	16.3	2.44	50.46	18.45	< 0.01	14.54	16.69
ECRD_22	14-07-2010	4.79	469	70	35	5.06	18.2	0.00	10.03	17.17	0.15	2.8	6
ECRD_23	08-07-2010	4.57	545	689	345	0.89	16.7	0.00	80	91	21.1	34.5	58.2
ECRD_25	07-07-2010	6.05	419	460	229	0.91	17.4	68.28	33.3	54.4	10.9	38.3	21.5
ECRD_26	09-07-2010	5.86	481	297	148	5.02	20.5	29.99	37.4	30.4	3.53	13.2	27.3
ECRD_27	13-07-2010	4.91	441	198	99	2.05	21.2	6.95	33.4	25.3	1.88	8.6	18.2
ECRD_28	09-07-2010	4.94	308	300	150	2.84	20.8	7.62	43.8	41.3	1.68	18.8	22.3
ECRD_31	15-07-2010	6.36	337	4533	2270	7.34	26.2	26.21	813	34	< 0.1	19.3	500
ECRD_32	07-07-2010	5.23	468	3680	1837	0.20	17.6	9.81	401	146	1.53	57	264
ECRD_33	13-07-2010	5.33	399	329	165	0.45	17.8	13.96	47.18	60.78	0.26	19.8	26.5
ECRD_35	07-07-2010	5.09	473	484	242	1.40	18.9	5.36	56.7	70.6	11.2	39.1	30
ECRD_51	07-07-2010	5.18	341	519	290	0.98	17.2	9.14	57.9	78.5	12.4	34.6	33.5
ECRD_52	07-07-2010	4.58	579	421	232	6.39	17.9	0.00	58.7	77.95	3.27	19.9	35.32
ECRD_53	08-07-2010	4.72	589	4293	2148	2.62	16.9	0.00	571	185	6.06	53.4	381
ECRD_54	12-07-2010	5.71	326	867	399	1.33	18.5	47.43	132	139	19.8	38.1	138
ECRD_55	13-07-2010	5.15	281	314	139	0.83	19.7	2.93	111	48.1	0.44	12.9	74.2
ECRD_56	14-07-2010	6.14	331	24960	12476	0.07	19.3	195.68	7860	784	< 1	130	5250
ECRD_58	14-07-2010	4.83	406	226	114	0.36	17.2	0.00	45	47	0.17	26.9	12.3
ECRD_59	14-07-2010	5.08	337	947	474	0.14	17.7	5.81	180.78	163.79	< 0.03	34.24	108.6
ECRD_60	15-07-2010	5.10	354	3758	1884	1.22	16.7	4.47	313	166	26.9	85.9	191
ECRD_61	16-07-2010	5.61	396	4757	2382	0.54	17.7	17.86	526.45	326.6	37.3	126.31	330.22

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Ponto de água	Data	K	Mg	Si	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Br
			mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010		15.5	9.27	6.8	< 0.2	891	0.91	0.003	113	34.4	0.7	< 0.3
ECRD_03	06-07-2010		10.4	4.98	6.9	< 0.2	233	1.09	< 0.002	104	108	< 0.1	< 0.3
ECRD_06	12-07-2010		15	3.72	1.8	< 0.2	392	29.8	0.007	63	147	0.1	< 0.3
ECRD_07	12-07-2010		14.2	2.82	5.3	< 0.2	784	610	0.003	52	106	0.3	< 0.3
ECRD_09	12-07-2010		5.28	2.36	2.5	< 0.2	131	410	< 0.002	31	41.7	< 0.1	< 0.3
ECRD_10	09-07-2010		8.07	1.77	7.7	< 0.2	397	2550	0.006	89	24.3	< 0.1	4.4
ECRD_11	06-07-2010		6.89	3.43	3.1	< 0.2	170	0.91	< 0.002	43	20	< 0.1	< 0.3
ECRD_12	12-07-2010		12.8	3.29	2	< 0.2	112	9.66	0.003	9	97.8	< 0.1	< 0.3
ECRD_13	06-07-2010		43	15	4.7	< 0.2	214	0.68	< 0.002	93	194	< 0.1	< 0.3
ECRD_14	12-07-2010		5.77	5.71	6.4	< 0.2	4600	9.18	< 0.002	52	23.9	2.6	< 0.3
ECRD_16	08-07-2010		6.52	4.45	3.5	< 0.2	57	540	< 0.002	76	48.8	< 0.1	< 0.3
ECRD_17	13-07-2010		9.48	5.33	3.2	< 0.2	143	2.09	< 0.002	59	36.5	0.2	< 0.3
ECRD_18	07-07-2010		5.76	4.89	3.3	< 0.2	79	1160	< 0.002	66	26.6	< 0.1	< 0.3
ECRD_20	06-07-2010		4.77	3.48	5	< 0.2	2700	0.15	< 0.002	46	42.6	2.5	< 0.3
ECRD_21	09-07-2010		0.52	0.47	2.3	< 0.2	1250	8.95	< 0.002	19	56.8	0.2	< 0.3
ECRD_22	14-07-2010		0.87	0.76	2.8	< 0.2	916	0.3	< 0.002	14	23.2	0.4	< 0.3
ECRD_23	08-07-2010		12.6	4.48	4.7	< 0.2	3100	0.29	< 0.002	96	34.2	1.9	< 0.3
ECRD_25	07-07-2010		17.4	5.18	4.7	< 0.2	58	0.4	< 0.002	157	26	< 0.1	< 0.3
ECRD_26	09-07-2010		2.93	4.39	2.9	< 0.2	308	0.35	< 0.002	59	23.1	< 0.1	< 0.3
ECRD_27	13-07-2010		2.49	3.91	3.2	< 0.2	107	0.79	< 0.002	36	42.3	0.1	< 0.3
ECRD_28	09-07-2010		4.85	1.81	2.4	< 0.2	335	0.3	< 0.002	26	48.1	0.1	< 0.3
ECRD_31	15-07-2010		6.3	3.27	1.8	< 0.2	89	25.4	0.003	34	46.3	< 0.1	< 0.3
ECRD_32	07-07-2010		13.4	9.73	3.9	< 0.2	190	0.22	< 0.002	103	88.1	0.5	< 0.3
ECRD_33	13-07-2010		4.63	3.61	1.4	< 0.2	225	0.96	0.002	44	32.3	< 0.1	< 0.3
ECRD_35	07-07-2010		3.75	4.26	5.3	< 0.2	103	0.21	< 0.002	136	36.4	0.2	< 0.3
ECRD_51	07-07-2010		12	7.15	3.2	< 0.2	276	0.96	< 0.002	111	57.4	0.3	< 0.3
ECRD_52	07-07-2010		3.09	3.37	4.5	< 0.2	2700	0.23	< 0.002	78	18	0.6	< 0.3
ECRD_53	08-07-2010		6.04	6.68	5.1	< 0.2	4300	0.49	< 0.002	68	38.7	1.1	< 0.3
ECRD_54	12-07-2010		18.5	5.32	5	< 0.2	196	360	< 0.002	95	111	< 0.1	< 0.3
ECRD_55	13-07-2010		2.42	2.66	4.7	< 0.2	221	2.11	< 0.002	18	129	0.6	< 0.3
ECRD_56	14-07-2010		103	11.3	1.8	0.2	195	< 0.03	0.006	57	90	0.1	< 0.3
ECRD_58	14-07-2010		0.68	1.39	2.5	< 0.2	441	0.78	< 0.002	23	44.8	0.2	< 0.3
ECRD_59	14-07-2010		6.09	5.63	8.5	< 0.2	61	7.08	< 0.002	23	71	0.5	< 0.3
ECRD_60	15-07-2010		8.41	8.52	6.3	< 0.2	1680	1.49	< 0.002	97	40.1	1.7	< 0.3
ECRD_61	16-07-2010		9.46	9.5	4.2	< 0.2	694	0.93	0.002	77	39.5	0.5	< 0.3

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Ponto de água	Data	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	F	Fe	Ga
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	14.8	12.3	20.4	1.5	1.98	9	1.48	0.897	0.345	< 0.1	100	0.13
ECRD_03	06-07-2010	2.73	1.9	13.2	4.8	0.382	10.8	0.162	0.095	0.075	< 0.1	30	0.06
ECRD_06	12-07-2010	1.51	4.93	14.4	< 0.5	2.5	70.7	0.767	0.384	0.213	< 0.3	10300	0.12
ECRD_07	12-07-2010	6.63	4.37	15.9	< 0.5	0.863	25.3	0.553	0.351	0.176	< 0.3	3080	0.07
ECRD_09	12-07-2010	0.12	5.98	13.1	1.2	1.73	3.2	0.429	0.261	0.134	< 0.3	13100	0.07
ECRD_10	09-07-2010	0.17	0.864	0.468	5.7	0.224	161	0.083	0.041	0.031	< 0.1	810	0.41
ECRD_11	06-07-2010	0.03	1.33	0.781	5.7	0.164	10.4	0.119	0.065	0.05	< 0.02	80	0.03
ECRD_12	12-07-2010	0.01	3.66	15.6	< 0.5	3.07	83.4	0.489	0.342	0.141	< 0.3	4790	0.05
ECRD_13	06-07-2010	0.38	2.65	0.971	3.5	0.444	29.1	0.25	0.137	0.103	< 0.1	110	0.03
ECRD_14	12-07-2010	1.37	21.3	23.3	4.8	3.55	7.1	2.79	1.68	0.701	< 0.1	310	0.2
ECRD_16	08-07-2010	0.38	0.249	0.971	5	0.088	9.5	0.035	0.024	0.017	< 0.02	70	0.02
ECRD_17	13-07-2010	1.59	2.14	6.89	2.6	1.3	10.4	0.301	0.211	0.079	< 0.1	820	0.04
ECRD_18	07-07-2010	0.01	2.21	3.05	3.1	1.35	6.8	0.239	0.175	0.068	< 0.05	8940	0.04
ECRD_20	06-07-2010	8.56	8.29	55.5	3.5	0.847	6.9	1.04	0.601	0.241	< 0.05	50	0.09
ECRD_21	09-07-2010	< 0.01	0.805	1.08	5.9	0.163	1.2	0.058	0.029	0.022	< 0.01	900	0.03
ECRD_22	14-07-2010	0.01	1.39	0.159	5	0.028	2.3	0.282	0.168	0.103	< 0.01	10	0.02
ECRD_23	08-07-2010	0.86	13.8	5.87	5.2	1.06	2.2	1.75	1.04	0.43	0.13	20	0.15
ECRD_25	07-07-2010	0.02	0.712	0.165	4.9	0.355	19.6	0.062	0.045	0.021	< 0.02	40	0.01
ECRD_26	09-07-2010	0.02	0.723	0.397	5.6	0.062	5.4	0.054	0.032	0.021	< 0.01	100	0.11
ECRD_27	13-07-2010	0.13	0.513	0.519	4.6	0.187	2.7	0.297	0.164	0.129	< 0.01	60	0.02
ECRD_28	09-07-2010	0.07	4.89	0.34	4.6	0.078	0.9	0.264	0.14	0.098	< 0.01	300	0.04
ECRD_31	15-07-2010	0.03	0.404	2.19	0.5	0.327	13.4	0.053	0.036	0.015	< 0.1	1480	0.02
ECRD_32	07-07-2010	0.64	3.29	3.31	3	0.613	6.9	0.232	0.136	0.063	< 0.05	70	0.03
ECRD_33	13-07-2010	0.09	1.6	1.82	4.8	0.121	2.2	0.151	0.082	0.06	< 0.01	130	0.03
ECRD_35	07-07-2010	0.07	1.7	0.128	4.9	0.307	1.8	0.293	0.192	0.09	< 0.02	30	0.04
ECRD_51	07-07-2010	0.06	8.04	0.254	5	0.185	3.4	0.96	0.647	0.24	< 0.02	30	0.09
ECRD_52	07-07-2010	0.21	2.64	0.564	5	0.222	1.2	0.284	0.151	0.096	< 0.02	20	0.05
ECRD_53	08-07-2010	2.34	12.5	18.7	2.6	0.637	7.4	0.982	0.5	0.239	< 0.1	70	0.11
ECRD_54	12-07-2010	0.56	0.737	3.44	5.3	0.364	38.6	0.1	0.067	0.032	< 0.03	140	0.03
ECRD_55	13-07-2010	9.07	3.64	3.29	4.8	0.376	3.3	0.743	0.551	0.133	< 0.02	210	0.07
ECRD_56	14-07-2010	12.2	3.09	34	< 0.5	4.77	373	0.356	0.232	0.106	< 1	350	0.08
ECRD_58	14-07-2010	2.32	8.73	3.67	7.9	0.067	10.1	0.955	0.65	0.192	< 0.03	2850	0.09
ECRD_59	14-07-2010	0.04	0.729	1.3	5.6	0.667	4	0.194	0.133	0.043	< 0.03	7330	0.05
ECRD_60	15-07-2010	0.36	44.5	17	5	1.99	4.4	6.05	3.92	1.23	< 0.05	70	0.42
ECRD_61	16-07-2010	0.15	27	3.41	3.9	3.6	6	3.35	2.15	0.699	< 0.1	210	0.22

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Ponto de água	Data	Ge	Gd	Hf	Hg	Ho	I	In	La	Li	Lu	Mn	Mo
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	0.05	1.61	0.031	< 0.2	0.293	35	0.002	10.3	28	0.117	468	< 0.1
ECRD_03	06-07-2010	0.03	0.257	0.007	< 0.2	0.031	14	0.001	0.502	51	0.017	203	< 0.1
ECRD_06	12-07-2010	0.09	0.844	0.148	1.6	0.139	59	0.003	1.62	8	0.05	245	9.9
ECRD_07	12-07-2010	0.1	0.736	0.04	1.6	0.111	24	0.004	1.62	14	0.06	269	0.6
ECRD_09	12-07-2010	0.27	0.672	0.012	< 0.2	0.091	10	< 0.001	3.94	9	0.034	220	< 0.1
ECRD_10	09-07-2010	0.08	0.112	0.067	473	0.016	40	0.008	0.414	10	0.006	7.6	3.3
ECRD_11	06-07-2010	0.03	0.176	0.013	0.6	0.021	18	< 0.001	0.482	10	0.009	141	0.2
ECRD_12	12-07-2010	0.29	0.576	0.012	0.8	0.101	52	< 0.001	1.62	10	0.067	157	< 0.1
ECRD_13	06-07-2010	0.03	0.351	0.013	< 0.2	0.045	29	< 0.001	1.27	11	0.02	91.2	< 0.1
ECRD_14	12-07-2010	0.13	3.27	0.061	< 0.2	0.559	31	0.002	12.2	16	0.257	308	< 0.1
ECRD_16	08-07-2010	0.02	0.053	0.002	< 0.2	0.007	44	0.004	0.077	11	0.005	119	0.5
ECRD_17	13-07-2010	0.05	0.354	0.007	0.2	0.064	36	0.001	0.939	12	0.042	508	0.3
ECRD_18	07-07-2010	0.04	0.323	0.006	< 0.2	0.052	40	0.004	0.958	14	0.038	428	1
ECRD_20	06-07-2010	0.04	1.15	0.018	< 0.2	0.201	42	< 0.001	5.41	17	0.079	443	< 0.1
ECRD_21	09-07-2010	0.1	0.084	0.002	< 0.2	0.01	8	< 0.001	0.303	31	0.004	3.6	< 0.1
ECRD_22	14-07-2010	0.01	0.335	0.006	< 0.2	0.054	2	< 0.001	1.2	12	0.03	13.7	< 0.1
ECRD_23	08-07-2010	0.05	2.03	0.03	< 0.2	0.344	13	< 0.001	6.09	15	0.143	62.2	< 0.1
ECRD_25	07-07-2010	0.01	0.095	0.003	< 0.2	0.014	17	< 0.001	0.255	11	0.007	28.2	0.6
ECRD_26	09-07-2010	0.01	0.078	0.013	< 0.2	0.01	13	0.002	0.325	13	0.005	20.7	0.2
ECRD_27	13-07-2010	0.02	0.433	0.004	< 0.2	0.053	20	< 0.001	0.824	16	0.026	64.1	< 0.1
ECRD_28	09-07-2010	0.01	0.359	0.006	< 0.2	0.048	20	< 0.001	1.45	12	0.021	8	< 0.1
ECRD_31	15-07-2010	0.05	0.057	0.005	< 0.2	0.011	78	< 0.001	0.192	17	0.006	285	< 0.1
ECRD_32	07-07-2010	0.02	0.296	0.005	< 0.2	0.046	23	0.006	2.21	13	0.018	236	< 0.1
ECRD_33	13-07-2010	0.01	0.202	0.003	< 0.2	0.027	48	0.002	0.532	14	0.013	195	< 0.1
ECRD_35	07-07-2010	0.02	0.406	0.005	< 0.2	0.062	20	< 0.001	1.89	20	0.026	236	< 0.1
ECRD_51	07-07-2010	0.03	1.13	0.02	< 0.2	0.206	22	< 0.001	3.85	12	0.102	163	< 0.1
ECRD_52	07-07-2010	0.02	0.347	0.009	< 0.2	0.051	14	< 0.001	1.27	45	0.021	68.2	< 0.1
ECRD_53	08-07-2010	0.04	1.18	0.025	< 0.2	0.181	20	< 0.001	6.09	15	0.054	208	< 0.1
ECRD_54	12-07-2010	0.05	0.106	0.009	0.8	0.02	29	0.002	0.325	14	0.011	214	2.1
ECRD_55	13-07-2010	0.02	0.655	0.015	< 0.2	0.173	22	< 0.001	2.31	16	0.084	797	< 0.1
ECRD_56	14-07-2010	0.09	0.458	0.026	1	0.077	40	0.013	1.79	12	0.043	496	3.9
ECRD_58	14-07-2010	0.03	0.993	0.018	< 0.2	0.215	12	< 0.001	6.13	12	0.074	328	< 0.1
ECRD_59	14-07-2010	0.03	0.206	0.004	< 0.2	0.042	27	< 0.001	0.509	75	0.019	1450	< 0.1
ECRD_60	15-07-2010	0.13	6	0.092	< 0.2	1.24	31	< 0.001	17.6	20	0.614	549	< 0.1
ECRD_61	16-07-2010	0.1	3.49	0.054	< 0.2	0.699	32	< 0.001	10	12	0.316	252	< 0.1

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Ponto de água	Data	N-NO2	Nb	Nd	Ni	Os	P-PO4	Pb	Pd	Pr	Pt	Rb	Re
		mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	< 0.1	< 0.005	5.71	9	< 0.002	0.65	1.08	0.09	1.37	< 0.3	43.7	0.021
ECRD_03	06-07-2010	< 0.1	< 0.005	1.19	12.2	< 0.002	< 0.2	0.54	0.03	0.273	< 0.3	21.4	0.012
ECRD_06	12-07-2010	< 0.3	0.121	2.87	171	< 0.002	< 0.5	0.75	0.16	0.664	< 0.3	28.7	0.013
ECRD_07	12-07-2010	< 0.3	0.021	2.96	8.9	< 0.002	< 0.5	1.41	0.11	0.699	< 0.3	21.9	0.014
ECRD_09	12-07-2010	< 0.3	0.009	3.03	1.6	< 0.002	< 0.5	0.28	0.21	0.847	< 0.3	16.7	0.002
ECRD_10	09-07-2010	0.31	0.233	0.469	606	< 0.002	< 0.2	3.85	0.05	0.115	< 0.3	15.5	0.009
ECRD_11	06-07-2010	0.08	0.02	0.746	36.9	< 0.002	< 0.04	0.43	0.01	0.172	< 0.3	8.49	0.003
ECRD_12	12-07-2010	< 0.3	0.007	2.32	382	< 0.002	< 0.5	0.2	0.05	0.531	< 0.3	44.4	0.008
ECRD_13	06-07-2010	< 0.1	0.006	1.45	144	< 0.002	< 0.2	1.04	0.02	0.347	< 0.3	48.2	0.011
ECRD_14	12-07-2010	< 0.1	< 0.005	12.3	35	< 0.002	< 0.2	1.38	0.01	3.13	< 0.3	32	0.013
ECRD_16	08-07-2010	< 0.02	< 0.005	0.219	9.5	< 0.002	0.16	1.15	< 0.01	0.042	< 0.3	15.6	0.045
ECRD_17	13-07-2010	< 0.1	< 0.005	1.39	25.9	< 0.002	< 0.2	0.7	0.01	0.318	< 0.3	35.1	0.013
ECRD_18	07-07-2010	< 0.05	0.005	1.31	35.1	< 0.002	< 0.1	0.13	0.01	0.309	< 0.3	38.1	0.017
ECRD_20	06-07-2010	< 0.05	< 0.005	3.93	21.4	< 0.002	< 0.1	0.77	0.05	1.05	< 0.3	31.8	0.008
ECRD_21	09-07-2010	< 0.01	< 0.005	0.329	4.8	< 0.002	< 0.02	0.28	0.03	0.088	< 0.3	3.54	< 0.001
ECRD_22	14-07-2010	< 0.01	< 0.005	1.26	3.1	< 0.002	< 0.02	0.7	< 0.01	0.299	< 0.3	3.36	< 0.001
ECRD_23	08-07-2010	< 0.02	< 0.005	8.06	3	< 0.002	< 0.04	0.75	< 0.01	1.94	< 0.3	20.5	0.006
ECRD_25	07-07-2010	0.05	< 0.005	0.457	1.2	< 0.002	< 0.04	0.96	< 0.01	0.107	< 0.3	27.4	0.004
ECRD_26	09-07-2010	< 0.01	0.016	0.345	3.4	< 0.002	< 0.02	0.52	< 0.01	0.089	< 0.3	6.26	< 0.001
ECRD_27	13-07-2010	< 0.01	< 0.005	1.75	3.5	< 0.002	0.08	1.26	< 0.01	0.355	< 0.3	7.53	0.004
ECRD_28	09-07-2010	< 0.01	< 0.005	1.42	1.7	< 0.002	< 0.02	0.56	< 0.01	0.369	< 0.3	15.8	0.002
ECRD_31	15-07-2010	< 0.1	0.009	0.203	5.3	< 0.002	< 0.2	0.92	0.04	0.05	< 0.3	30.6	0.007
ECRD_32	07-07-2010	< 0.05	< 0.005	1.23	3	< 0.002	< 0.1	1.72	0.01	0.335	< 0.3	28.3	0.02
ECRD_33	13-07-2010	< 0.01	< 0.005	0.915	2.8	< 0.002	< 0.02	1.08	< 0.01	0.209	< 0.3	11.9	0.002
ECRD_35	07-07-2010	< 0.02	< 0.005	1.85	0.8	< 0.002	< 0.04	0.71	< 0.01	0.464	< 0.3	23.5	0.003
ECRD_51	07-07-2010	< 0.02	< 0.005	4.55	0.8	< 0.002	< 0.04	0.29	< 0.01	1.17	< 0.3	16.2	0.003
ECRD_52	07-07-2010	< 0.02	< 0.005	1.44	1.2	< 0.002	0.29	0.49	< 0.01	0.369	< 0.3	14.1	0.004
ECRD_53	08-07-2010	< 0.1	< 0.005	4.39	7.5	< 0.002	0.24	1.79	0.03	1.23	< 0.3	11.5	0.014
ECRD_54	12-07-2010	< 0.03	0.012	0.414	7.8	< 0.002	< 0.06	3.55	0.01	0.097	< 0.3	30.7	0.013
ECRD_55	13-07-2010	< 0.02	0.006	1.93	3.7	< 0.002	0.14	2.61	0.01	0.466	< 0.3	26.4	0.004
ECRD_56	14-07-2010	< 1	0.038	2.01	442	< 0.002	< 2	3.24	0.17	0.456	< 0.3	71.8	0.015
ECRD_58	14-07-2010	< 0.03	< 0.005	3.7	61.6	< 0.002	< 0.06	1.4	0.01	1	< 0.3	6.42	0.01
ECRD_59	14-07-2010	< 0.03	< 0.005	0.511	20.7	< 0.002	< 0.06	0.78	0.1	0.109	< 0.3	29.1	0.009
ECRD_60	15-07-2010	< 0.05	< 0.005	23.4	9.8	< 0.002	< 0.1	1.5	< 0.01	5.72	< 0.3	56.7	0.005
ECRD_61	16-07-2010	< 0.1	< 0.005	13.3	9	< 0.002	< 0.2	0.96	0.01	3.39	< 0.3	77.5	0.009

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Ponto de água	Data	Ru	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	0.01	0.27	3	3	1.53	0.1	300	0.003	0.265	< 0.1	0.01	1.9
ECRD_03	06-07-2010	< 0.01	0.3	3	4	0.308	0.1	190	< 0.001	0.033	< 0.1	0.04	2
ECRD_06	12-07-2010	0.02	9.05	4	2.9	0.917	0.1	180	0.004	0.144	0.1	1.64	6.1
ECRD_07	12-07-2010	0.03	3.97	4	8	0.762	< 0.1	192	0.002	0.104	0.1	0.278	4.2
ECRD_09	12-07-2010	0.01	0.04	2	3.7	0.606	< 0.1	580	< 0.001	0.089	0.1	0.039	2.1
ECRD_10	09-07-2010	0.04	79.2	4	1.9	0.131	2.4	102	0.015	0.017	0.1	0.5	80
ECRD_11	06-07-2010	< 0.01	0.2	1	0.8	0.206	< 0.1	199	< 0.001	0.025	< 0.1	0.059	1.4
ECRD_12	12-07-2010	0.01	0.14	1	< 0.2	0.662	0.1	440	0.001	0.085	0.1	0.054	1.5
ECRD_13	06-07-2010	< 0.01	0.09	2	1.7	0.362	< 0.1	480	< 0.001	0.048	< 0.1	0.081	1.6
ECRD_14	12-07-2010	0.01	0.08	3	1.5	3.14	0.1	330	0.006	0.511	< 0.1	0.073	1.8
ECRD_16	08-07-2010	< 0.01	4.71	1	2.1	0.059	< 0.1	179	< 0.001	0.007	< 0.1	0.008	1.1
ECRD_17	13-07-2010	0.01	0.41	2	6.8	0.385	0.1	162	< 0.001	0.056	< 0.1	0.015	1
ECRD_18	07-07-2010	< 0.01	0.25	2	< 0.2	0.318	0.1	183	< 0.001	0.045	0.1	0.013	1
ECRD_20	06-07-2010	0.02	0.03	2	< 0.2	1.01	< 0.1	270	0.002	0.186	< 0.1	0.019	1.3
ECRD_21	09-07-2010	< 0.01	0.01	< 1	< 0.2	0.073	0.1	320	< 0.001	0.01	< 0.1	0.017	0.8
ECRD_22	14-07-2010	< 0.01	< 0.01	1	0.2	0.416	< 0.1	0.02	< 0.001	0.052	< 0.1	0.008	0.6
ECRD_23	08-07-2010	< 0.01	0.01	2	0.6	1.98	< 0.1	114	0.004	0.31	< 0.1	0.014	1.1
ECRD_25	07-07-2010	< 0.01	0.25	2	0.5	0.088	< 0.1	114	< 0.001	0.013	< 0.1	0.016	1.1
ECRD_26	09-07-2010	< 0.01	0.14	1	0.4	0.081	0.1	36.3	0.002	0.012	< 0.1	0.145	4.5
ECRD_27	13-07-2010	< 0.01	0.01	1	0.3	0.512	0.1	26.2	< 0.001	0.062	< 0.1	0.007	0.9
ECRD_28	09-07-2010	< 0.01	0.01	< 1	0.4	0.368	< 0.1	29.4	< 0.001	0.052	< 0.1	0.005	0.6
ECRD_31	15-07-2010	< 0.01	0.43	< 1	< 0.2	0.053	0.1	200	< 0.001	0.009	< 0.1	0.035	1.3
ECRD_32	07-07-2010	< 0.01	0.04	1	0.5	0.248	< 0.1	330	< 0.001	0.042	< 0.1	0.008	1
ECRD_33	13-07-2010	< 0.01	0.05	< 1	0.3	0.25	0.1	64.9	< 0.001	0.029	< 0.1	0.005	0.4
ECRD_35	07-07-2010	< 0.01	< 0.01	2	0.7	0.403	< 0.1	155	< 0.001	0.055	< 0.1	0.002	1.2
ECRD_51	07-07-2010	< 0.01	0.05	1	0.8	1.04	0.1	111	0.002	0.169	< 0.1	0.006	0.7
ECRD_52	07-07-2010	< 0.01	0.02	2	0.5	0.378	0.1	78.9	< 0.001	0.053	< 0.1	0.017	1.1
ECRD_53	08-07-2010	< 0.01	0.1	2	2.1	0.994	< 0.1	220	0.002	0.184	< 0.1	0.058	1.2
ECRD_54	12-07-2010	< 0.01	27.5	2	5.4	0.103	0.1	109	< 0.001	0.018	< 0.1	0.039	3.3
ECRD_55	13-07-2010	< 0.01	0.04	2	1.2	0.509	0.1	25	0.002	0.119	< 0.1	0.029	2.1
ECRD_56	14-07-2010	0.15	0.67	2	< 0.2	0.479	0.1	1080	0.001	0.066	0.4	0.303	3
ECRD_58	14-07-2010	< 0.01	0.12	1	0.6	0.82	0.1	0.02	0.002	0.16	< 0.1	0.043	0.9
ECRD_59	14-07-2010	< 0.01	< 0.01	3	0.3	0.149	0.1	122	< 0.001	0.033	< 0.1	0.005	2.2
ECRD_60	15-07-2010	< 0.01	0.06	3	2.1	5.43	0.1	590	0.011	0.991	< 0.1	0.006	1.7
ECRD_61	16-07-2010	< 0.01	0.03	2	2.1	3.18	0.1	690	0.007	0.562	< 0.1	0.009	1.4

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Ponto de água	Data	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	3.29	0.127	0.071	< 0.1	0.02	12.5	0.836	1860	0.1
ECRD_03	06-07-2010	0.556	0.014	0.067	0.3	< 0.02	0.839	0.104	856	0.22
ECRD_06	12-07-2010	2	0.05	3.82	15.7	1.01	3.21	0.354	721	5.38
ECRD_07	12-07-2010	3.53	0.052	0.216	< 0.1	0.02	3.42	0.384	1760	1.11
ECRD_09	12-07-2010	0.052	0.031	0.046	0.1	< 0.02	4.48	0.221	145	0.12
ECRD_10	09-07-2010	0.315	0.005	3.4	14.4	0.86	0.326	0.036	47.7	2.37
ECRD_11	06-07-2010	0.124	0.009	0.107	1.2	< 0.02	0.543	0.061	32.6	0.41
ECRD_12	12-07-2010	0.049	0.052	0.036	1.3	< 0.02	3.18	0.422	211	0.22
ECRD_13	06-07-2010	0.309	0.018	0.117	< 0.1	< 0.02	1.35	0.127	80.6	0.36
ECRD_14	12-07-2010	0.163	0.237	0.216	0.7	0.02	17.6	1.71	317	0.35
ECRD_16	08-07-2010	0.662	0.003	0.016	4.2	< 0.02	0.19	0.028	117	0.07
ECRD_17	13-07-2010	1.17	0.031	0.064	1.6	< 0.02	1.98	0.258	535	0.11
ECRD_18	07-07-2010	0.032	0.026	0.062	0.8	< 0.02	2.07	0.211	85.9	0.08
ECRD_20	06-07-2010	0.236	0.08	0.112	< 0.1	< 0.02	7.8	0.558	6970	0.1
ECRD_21	09-07-2010	0.02	0.004	0.025	0.9	< 0.02	0.272	0.027	39.3	0.04
ECRD_22	14-07-2010	0.027	0.026	0.059	0.4	< 0.02	1.23	0.209	24.9	0.04
ECRD_23	08-07-2010	1.15	0.141	0.17	0.3	< 0.02	9.81	0.964	189	0.1
ECRD_25	07-07-2010	0.083	0.006	0.047	1	< 0.02	0.504	0.038	40.6	0.08
ECRD_26	09-07-2010	0.042	0.004	0.151	1.6	0.03	0.262	0.033	51.9	0.47
ECRD_27	13-07-2010	0.081	0.022	0.021	0.5	< 0.02	1.6	0.159	49.4	0.03
ECRD_28	09-07-2010	0.08	0.02	0.04	0.4	< 0.02	1.22	0.143	32.7	0.04
ECRD_31	15-07-2010	0.122	0.005	0.03	< 0.1	< 0.02	0.459	0.037	47.1	0.22
ECRD_32	07-07-2010	0.042	0.018	0.048	0.1	< 0.02	2.47	0.119	157	0.06
ECRD_33	13-07-2010	0.134	0.011	0.044	0.4	< 0.02	0.695	0.083	69	0.05
ECRD_35	07-07-2010	0.114	0.025	0.02	0.4	< 0.02	2.52	0.17	25.3	0.02
ECRD_51	07-07-2010	0.097	0.093	0.042	0.4	< 0.02	6.87	0.632	23	0.06
ECRD_52	07-07-2010	0.071	0.022	0.216	0.4	< 0.02	1.38	0.15	29	0.14
ECRD_53	08-07-2010	0.465	0.064	0.252	< 0.1	< 0.02	7.45	0.386	696	0.32
ECRD_54	12-07-2010	2.15	0.009	0.103	2.6	0.04	0.679	0.07	340	0.28
ECRD_55	13-07-2010	0.177	0.08	0.103	0.7	< 0.02	7.14	0.521	2690	0.08
ECRD_56	14-07-2010	> 20.0	0.034	1.55	< 0.1	0.07	2.39	0.265	3040	0.97
ECRD_58	14-07-2010	0.258	0.082	0.083	1.2	< 0.02	10.4	0.479	1350	0.14
ECRD_59	14-07-2010	0.097	0.017	0.013	1	< 0.02	1.9	0.121	15100	0.06
ECRD_60	15-07-2010	0.308	0.564	0.062	0.4	0.05	40.4	4.02	591	0.05
ECRD_61	16-07-2010	0.324	0.297	0.051	< 0.1	0.03	23.2	2.03	143	0.06

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

B.1.3. – Dados de Orgânicos

Ponto de água	Data	TOC	Tetracloroetileno	Tricloroetileno	1,1-Dicloroeteno	1,2-cis-Dicloroetileno	1,2-trans-cloroetileno	Cloreto_Vinilo	Cloroformio
		mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	3.7	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_03	06-07-2010	5.2	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_06	12-07-2010	54	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.5	< 1.0
ECRD_07	12-07-2010	12	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.6	< 1.0
ECRD_09	12-07-2010	5.2	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.7	< 1.0
ECRD_10	09-07-2010	18	7.1	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.9	93
ECRD_11	06-07-2010	16	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_12	12-07-2010	13	4.1	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	4	21
ECRD_13	06-07-2010	10	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.5	< 1.0
ECRD_14	12-07-2010	4.4	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_16	08-07-2010	5.2	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_17	13-07-2010	6.8	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_18	07-07-2010	30	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_21	09-07-2010	4.1	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_23	08-07-2010	2.3	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_52	07-07-2010	4.3	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_53	08-07-2010	6	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_54	12-07-2010	31	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 0.5	< 1.0
ECRD_56	14-07-2010	24	11	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	1	102
ECRD_60	15-07-2010	6.1	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	4	< 1.0
ECRD_61	16-07-2010	5.7	< 1.0	< 5.0	< 5.0	< 1.0	< 1.0	2	< 1.0

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de quantificação.

Ponto de água	Data	1,2-Dicloroetano	Clorobenzeno	Benzeno	Anilina	Mononitrobenzeno	Tributilfosfato	2,2-Dicloropropano	1,1,1-Tricloroetano
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.133	1.687	0.068	< 1.0	< 1.0
ECRD_03	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.726	370	0.068	< 1.0	< 1.0
ECRD_06	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	—	—	—	< 1.0	< 1.0
ECRD_07	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.056	0.139	0.292	< 1.0	< 1.0
ECRD_09	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.059	0.091	0.373	< 1.0	< 1.0
ECRD_10	09-07-2010	< 5.0	9.5	< 1.0	0.101	1.248	0.068	< 1.0	< 1.0
ECRD_11	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.05	0.253	0.223	< 1.0	< 1.0
ECRD_12	12-07-2010	< 5.0	4.8	< 1.0	0.238	0.059	0.319	< 1.0	< 1.0
ECRD_13	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.047	0.189	0.069	< 1.0	< 1.0
ECRD_14	12-07-2010	< 5.0	7.4	< 1.0	0.029	0.582	0.194	< 1.0	< 1.0
ECRD_16	08-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.094	0.022	0.229	< 1.0	< 1.0
ECRD_17	13-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	5.31	7.41	0.068	< 1.0	< 1.0
ECRD_18	07-07-2010	< 5.0	< 1.0	226	2650	2890	0.329	< 1.0	< 1.0
ECRD_21	09-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	1.25	5.07	0.068	< 1.0	< 1.0
ECRD_23	08-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.073	0.768	0.069	< 1.0	< 1.0
ECRD_52	07-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.031	0.325	0.256	< 1.0	< 1.0
ECRD_53	08-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	0.08	3.07	0.069	< 1.0	< 1.0
ECRD_54	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	5.2	360	0.358	< 1.0	< 1.0
ECRD_56	14-07-2010	< 5.0	< 1.0	1.9	4.24	4.1	0.068	< 1.0	< 1.0
ECRD_60	15-07-2010	< 5.0	9	< 1.0	0.071	0.264	0.12	< 1.0	< 1.0
ECRD_61	16-07-2010	<5.0	7.1	< 1.0	0.049	0.14	0.187	< 1.0	< 1.0

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de quantificação.

Ponto de água	Data	1,2-Dicloropropeno µg/L	Tetracloroeto de carbono µg/L	Bromodichlorometano µg/L	cis-1,3-Dicloropropeno µg/L	Tolueno µg/L	trans-1,3-Dicloropropeno µg/L
ECRD_01	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_03	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_06	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_07	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_09	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_10	09-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_11	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_12	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_13	06-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_14	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_16	08-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_17	13-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_18	07-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_21	09-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_23	08-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_52	07-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_53	08-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_54	12-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_56	14-07-2010	< 5.0	7.5	1.7	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_60	15-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0
ECRD_61	16-07-2010	< 5.0	< 1.0	< 1.0	< 5.0	< 1.0	< 5.0

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de quantificação.

Ponto de água	Data	1,1,2-Tricloroetano	1,3-Dicloropropano	Dibromoclorometano	1,2-Dibromoetano	1,1,1,2-Tetracloroetano	Etilbenzeno	Xilenos
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_03	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_06	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_07	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_09	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_10	09-07-2010	< 1.0	< 1.0	5.2	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_11	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_12	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	2.8	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_13	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_14	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_16	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_17	13-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_18	07-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_21	09-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_23	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_52	07-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_53	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_54	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_56	14-07-2010	< 1.0	< 1.0	4.9	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_60	15-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_61	16-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de quantificação.

Ponto de água	Data	Bromofórmio	Isopropilbenzeno	Bromobenzeno	2-Clorotolueno	4-Clorotolueno	1,3,5-Trimetilbenzeno	1,2,4-Trimetilbenzeno
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_03	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_06	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_07	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_09	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_10	09-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_11	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_12	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_13	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_14	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_16	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_17	13-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_18	07-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_21	09-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_23	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_52	07-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_53	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_54	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_56	14-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_60	15-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_61	16-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0

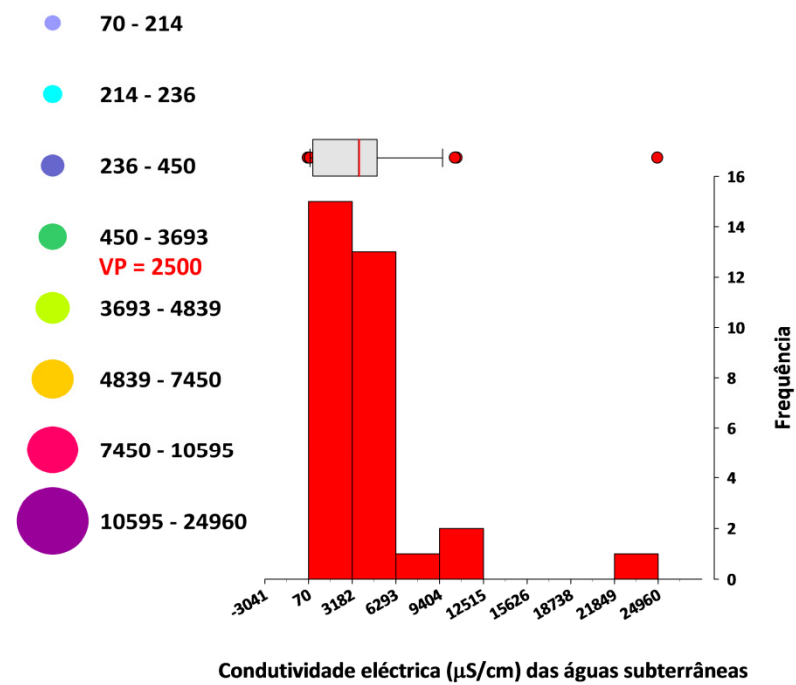
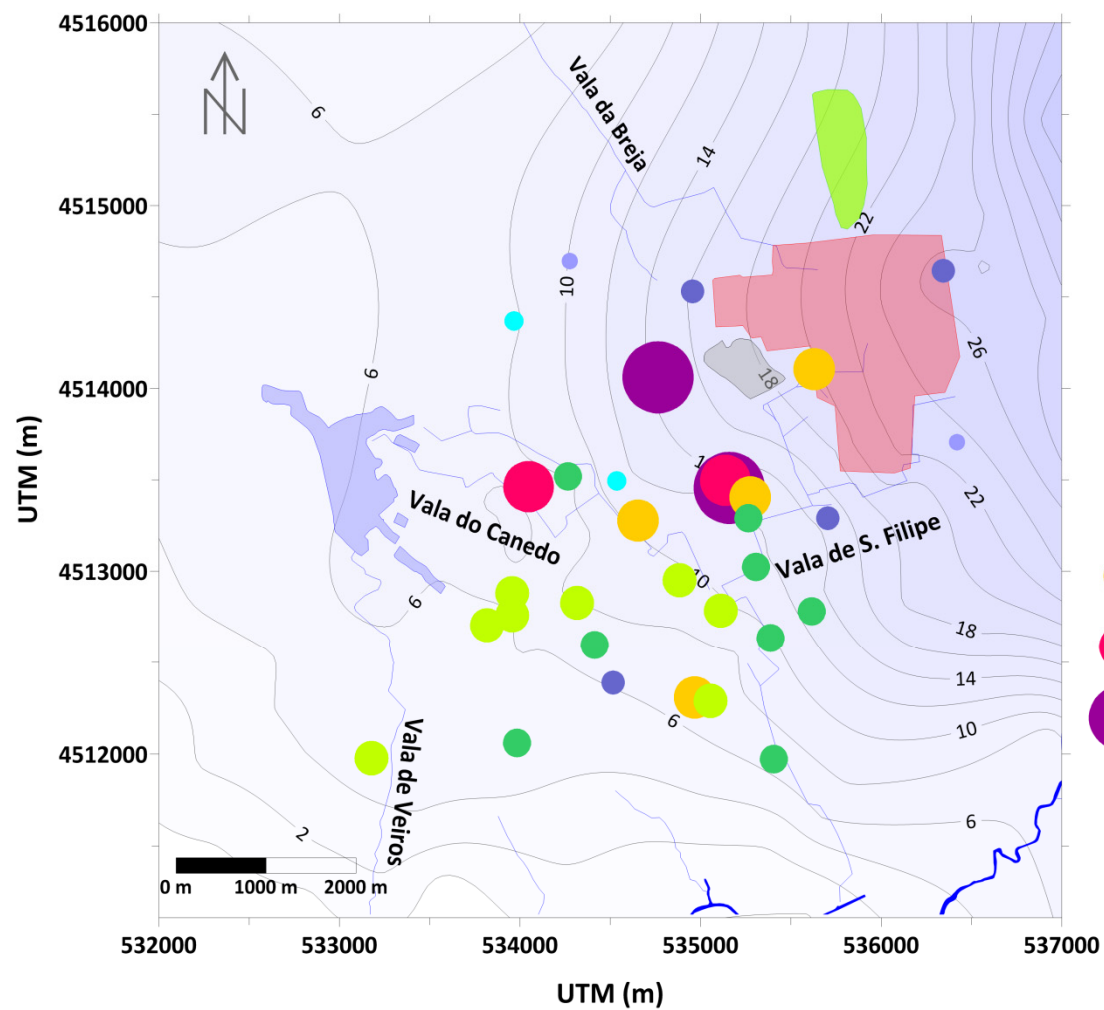
Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de quantificação.

Ponto de água	Data	1,3-Diclorobenzeno	1,4-Diclorobenzeno	1,2-Diclorobenzeno	1,2,4-Triclorobenzeno	1,2,3-Triclorobenzeno
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ECRD_01	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_03	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_06	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_07	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_09	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_10	09-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_11	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_12	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_13	06-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_14	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_16	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_17	13-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_18	07-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_21	09-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_23	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_52	07-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_53	08-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_54	12-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_56	14-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_60	15-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
ECRD_61	16-07-2010	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0

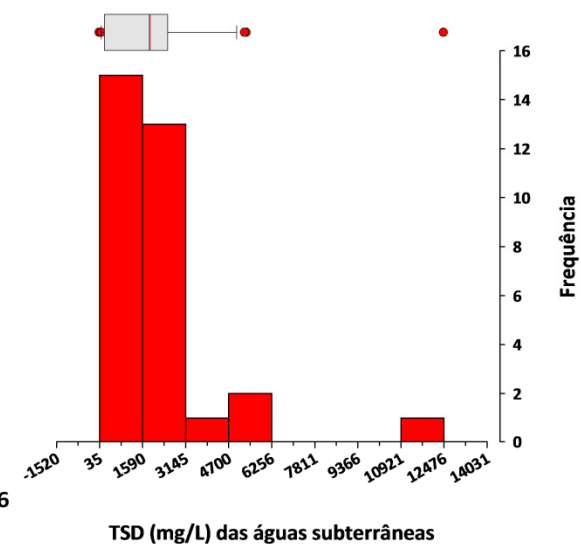
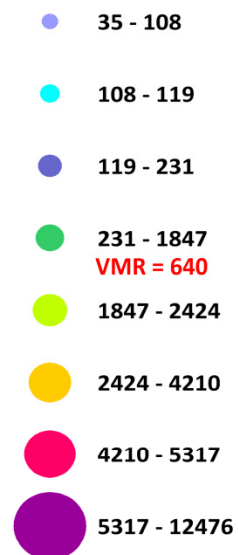
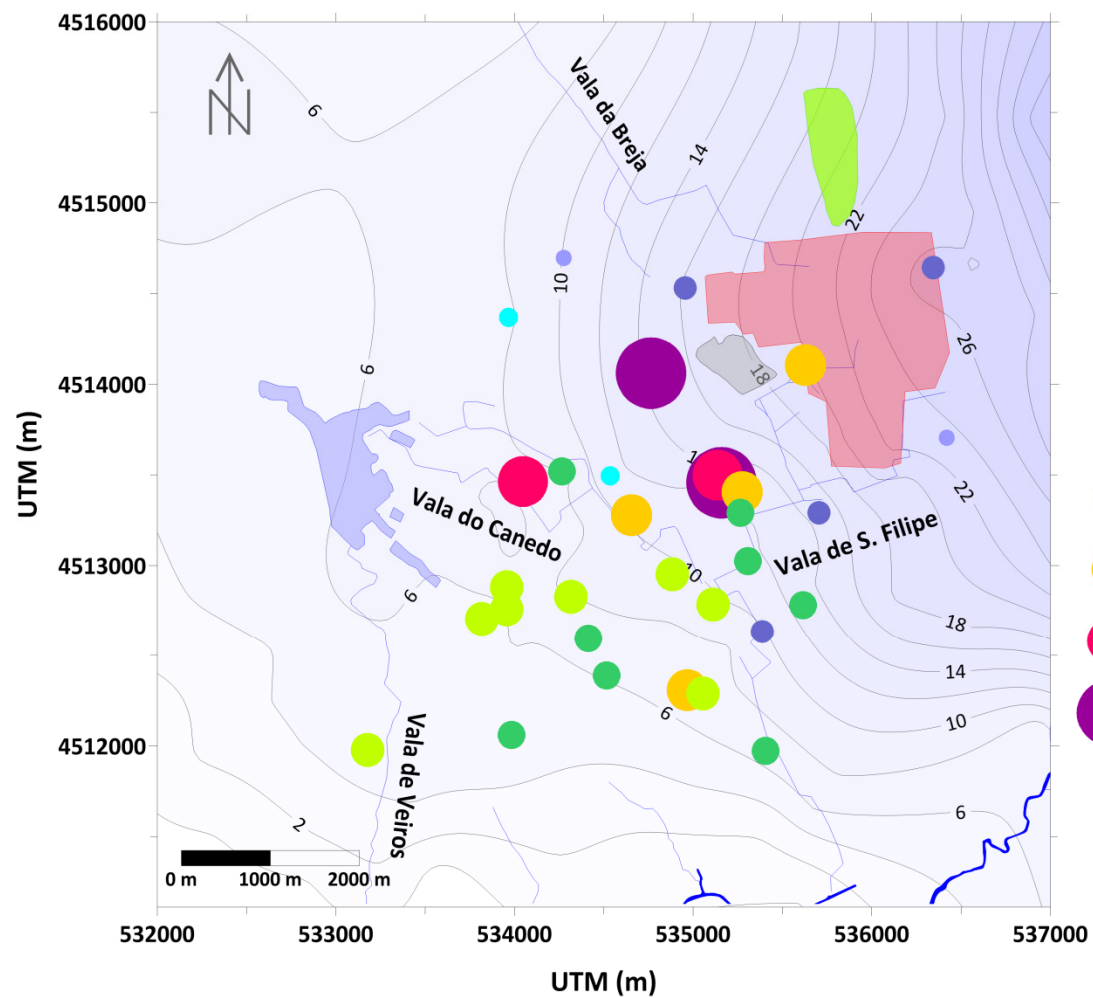
Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de quantificação.

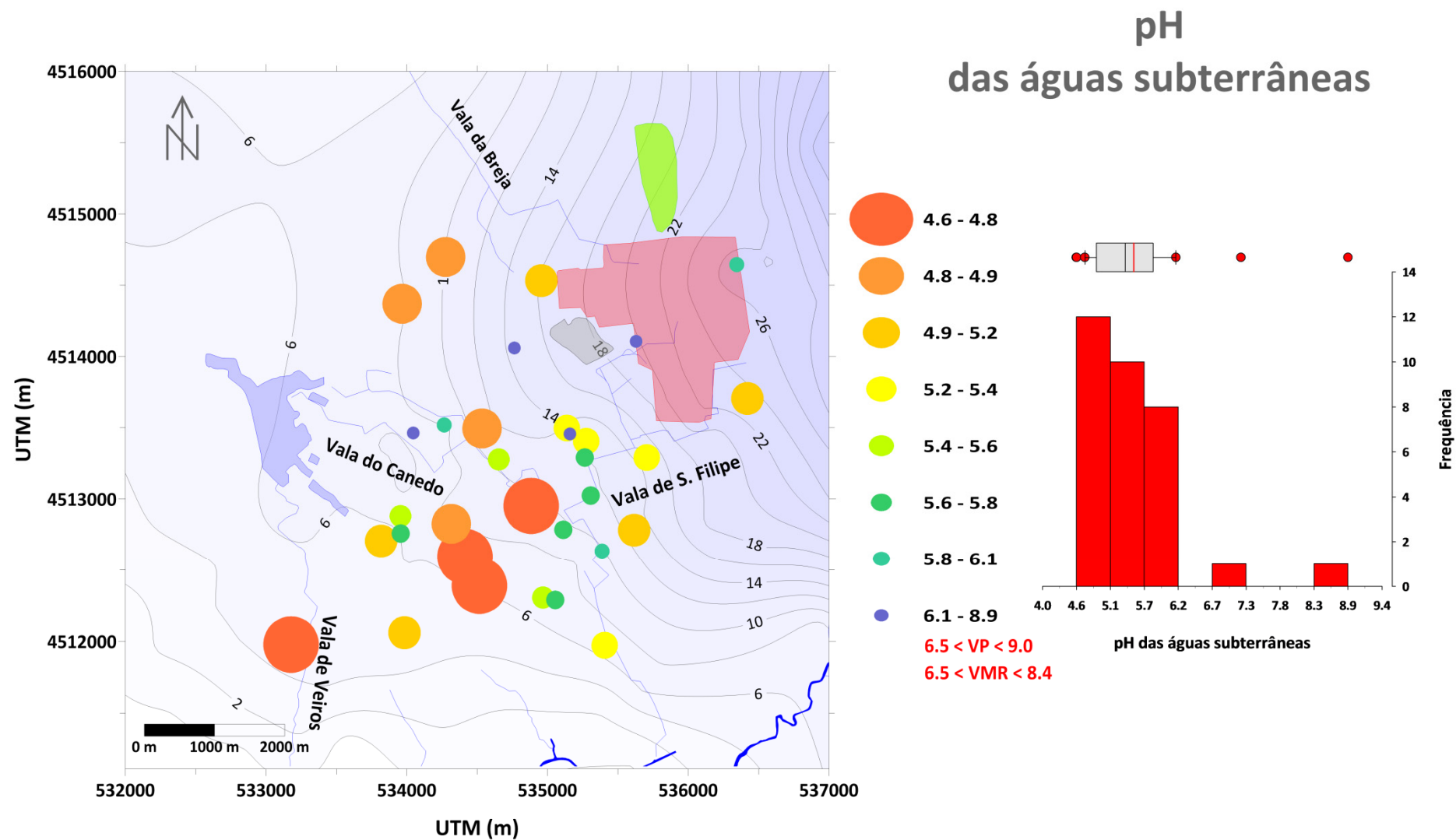
B.2. – Mapas de Distribuição Espacial

CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das águas subterrâneas

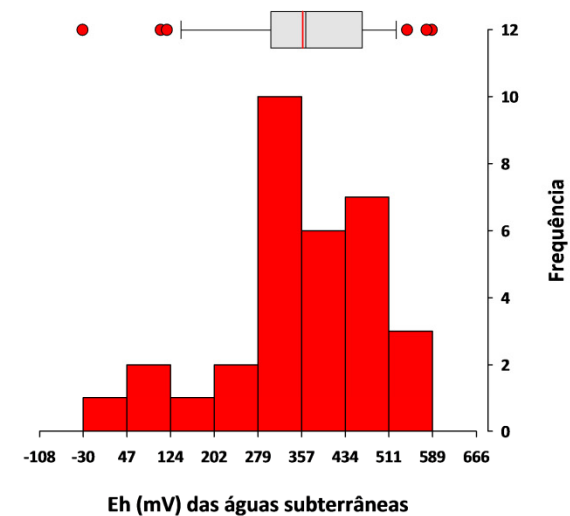
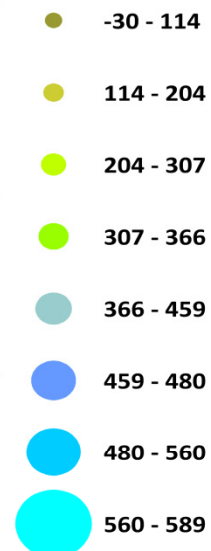
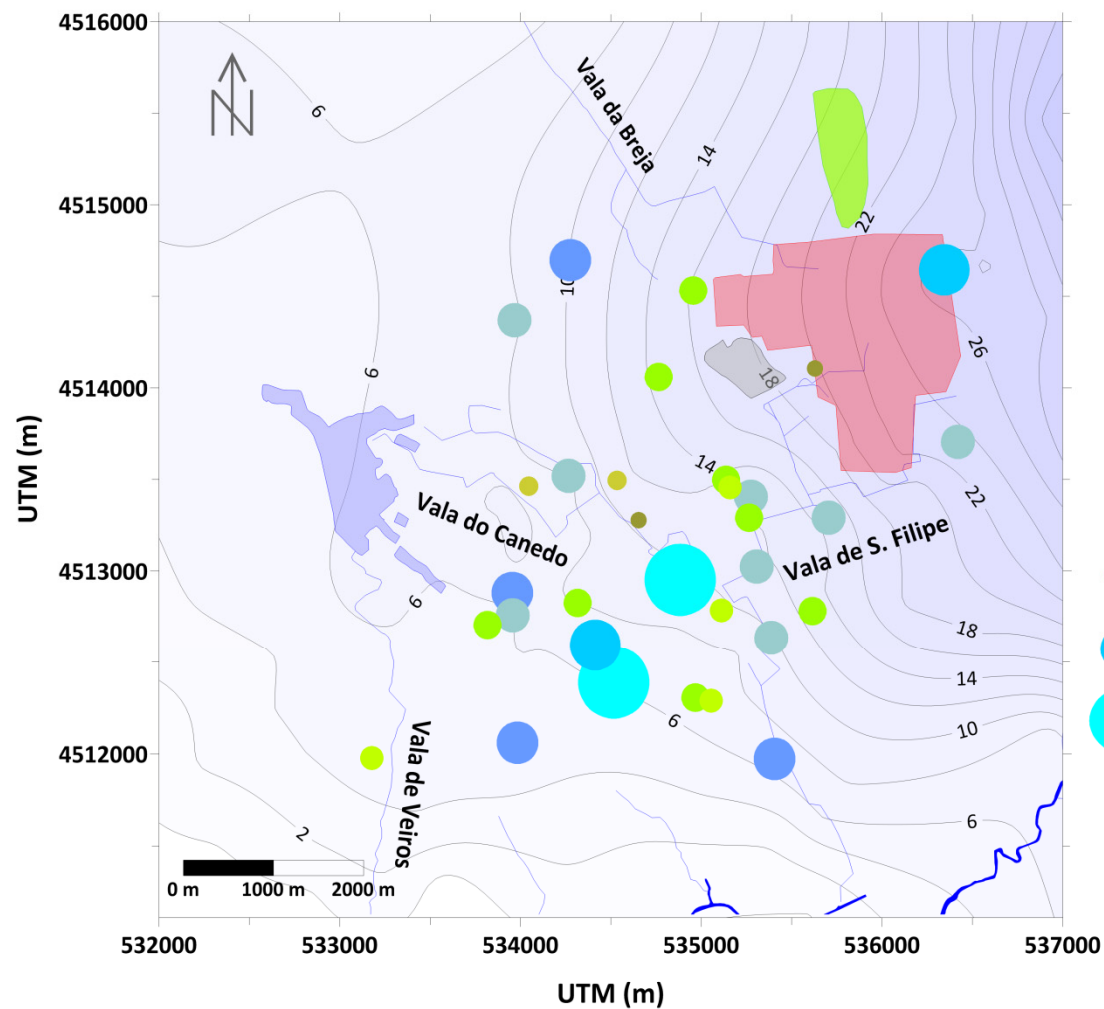


TSD (mg/L) das águas subterrâneas

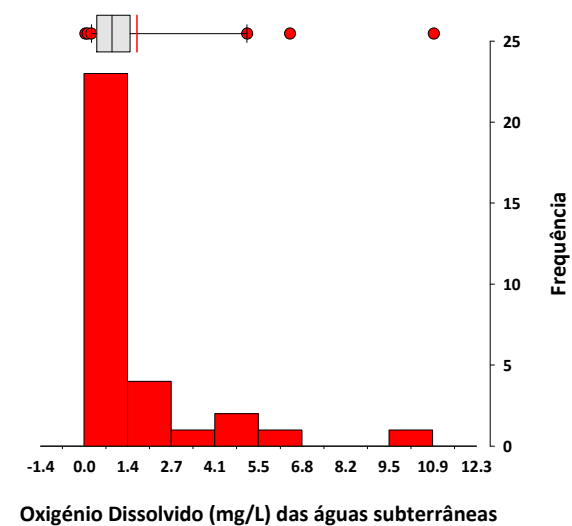
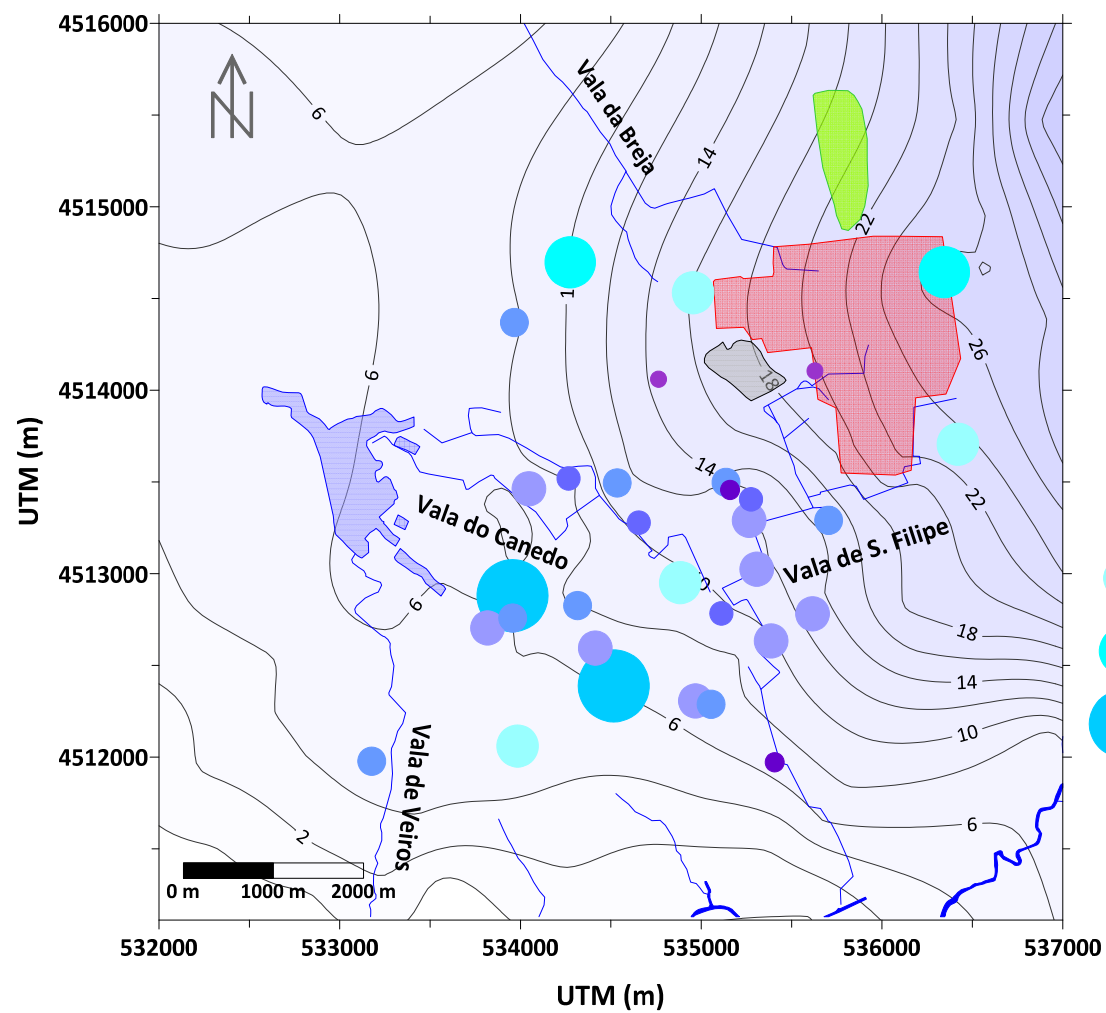




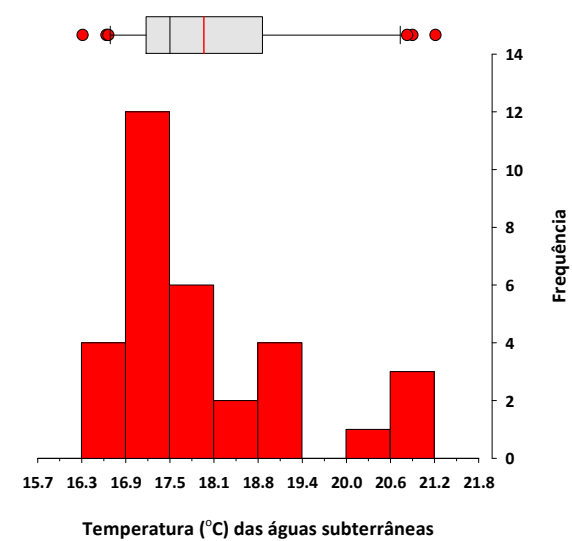
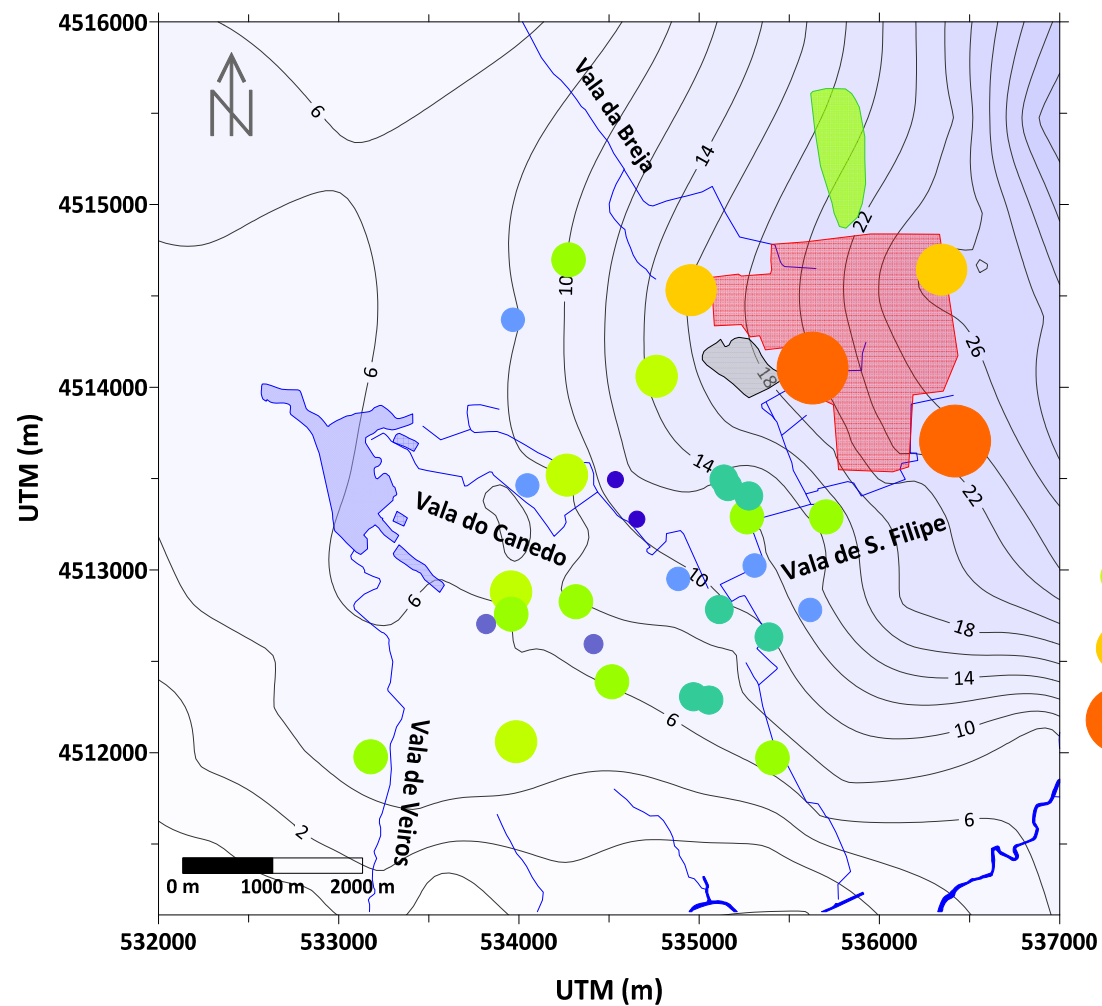
Eh (mV) das águas subterrâneas



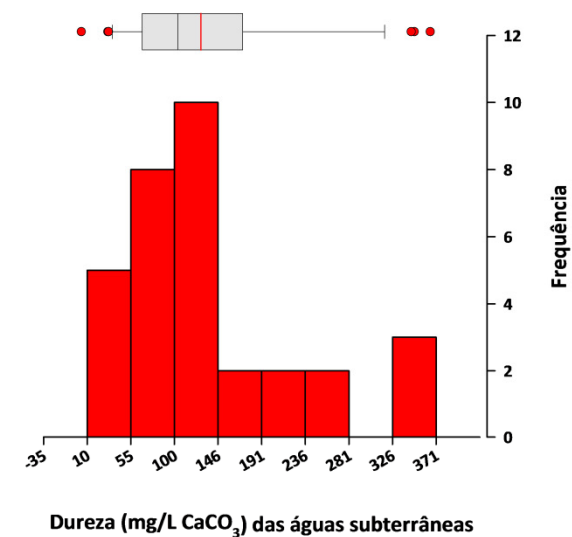
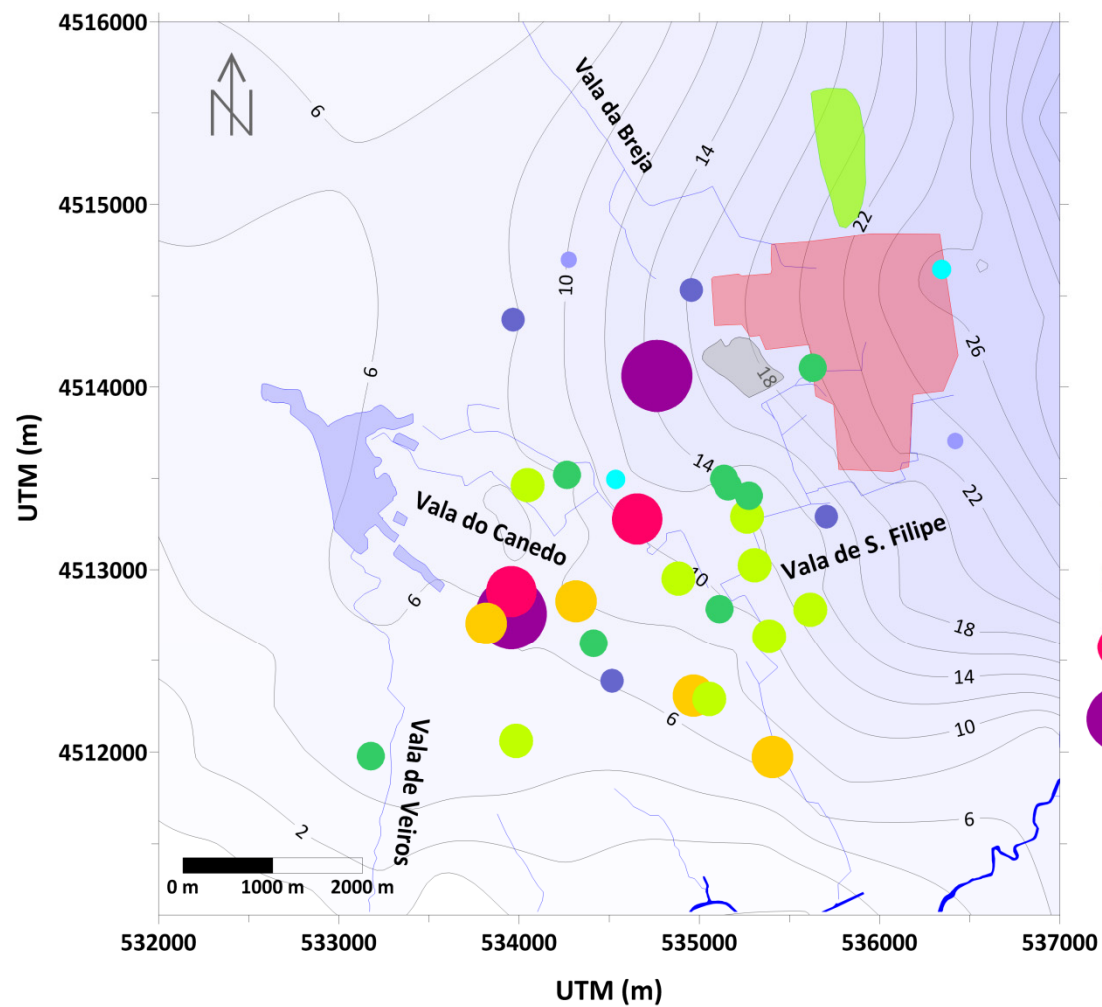
OD (mg/L) das águas subterrâneas



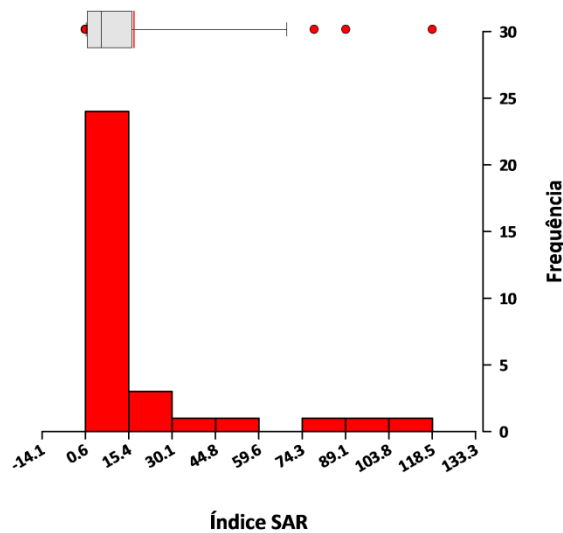
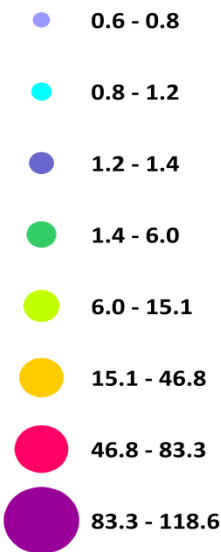
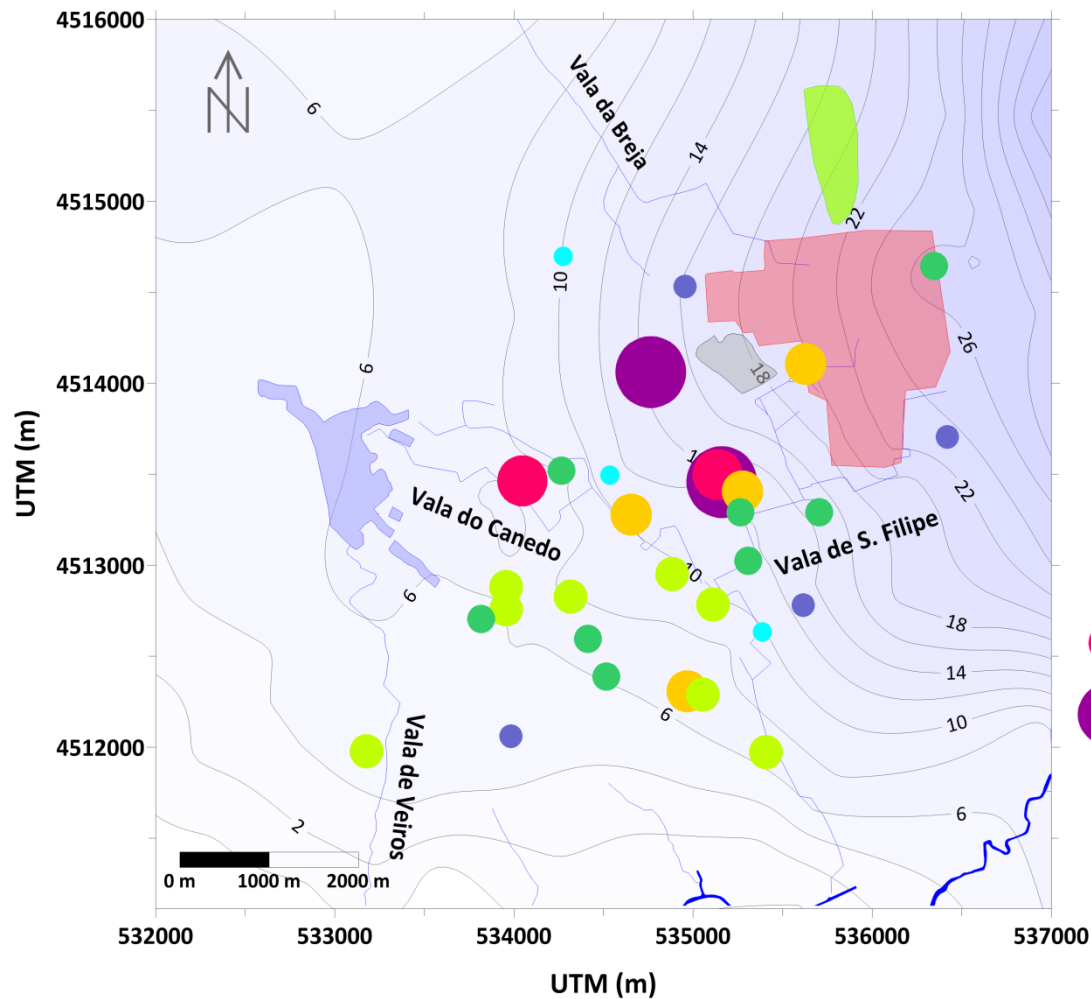
Temperatura (°C) das águas subterrâneas



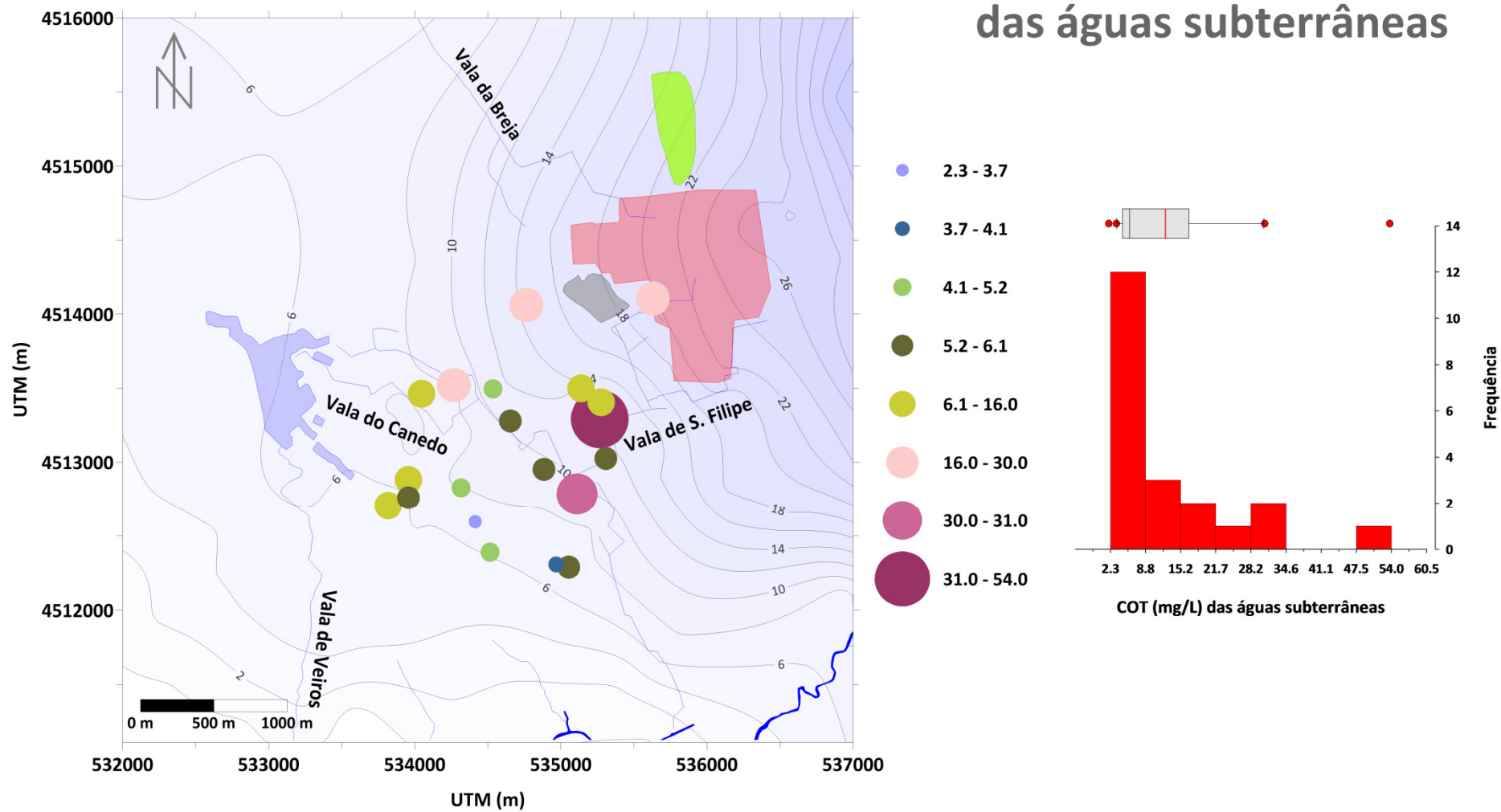
Dureza (mg/L CaCO₃) das águas subterrâneas



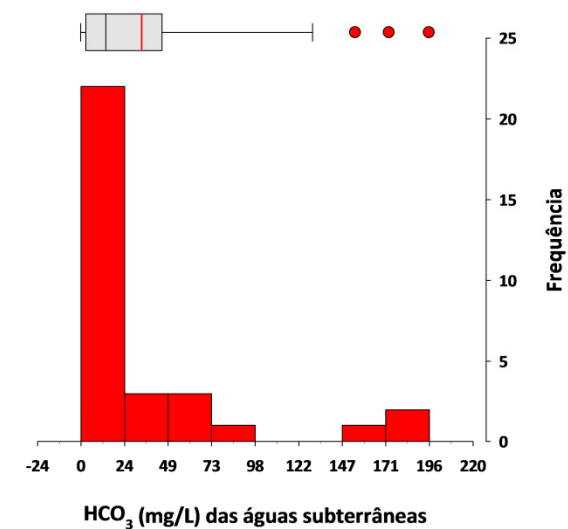
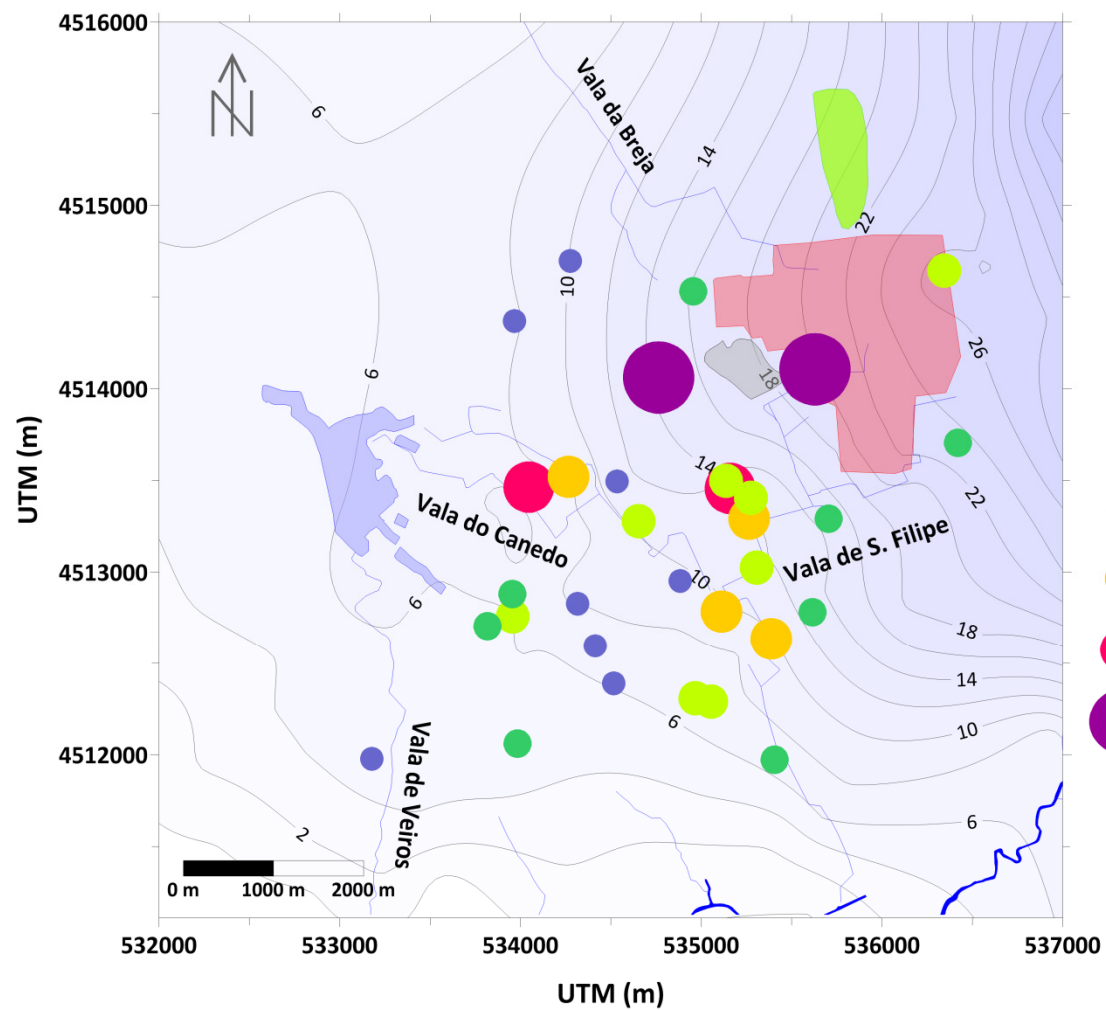
Índice SAR das águas subterrâneas



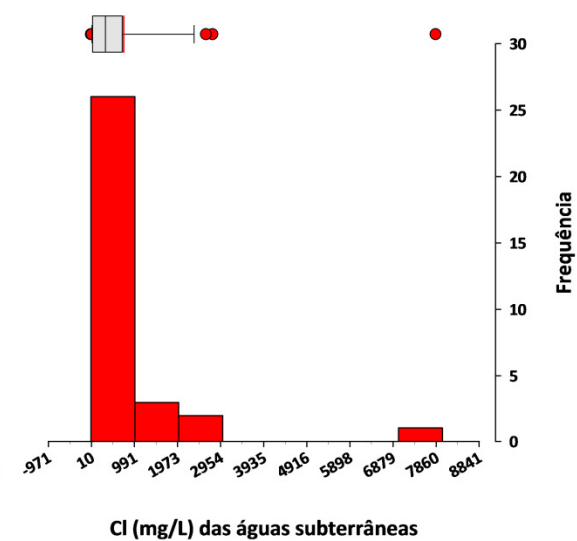
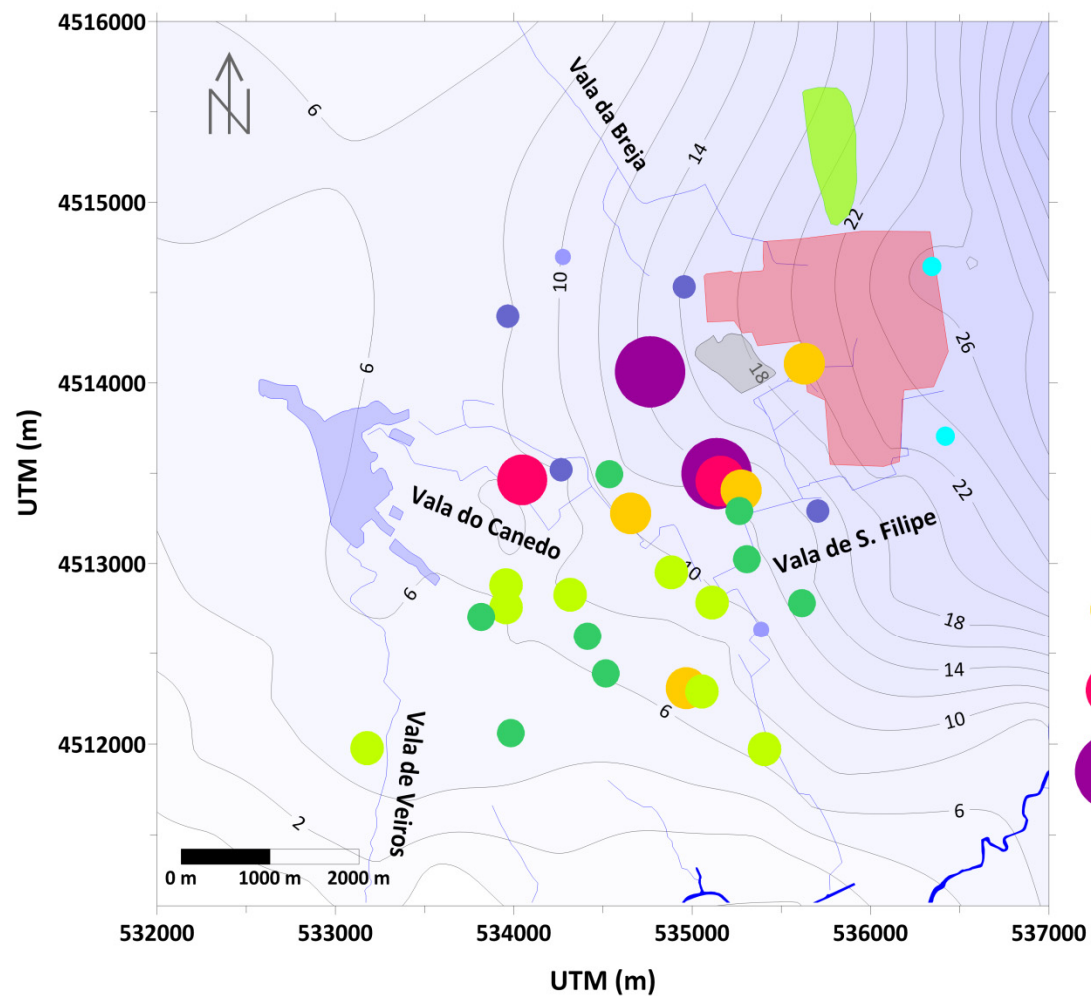
COT (mg/L) das águas subterrâneas



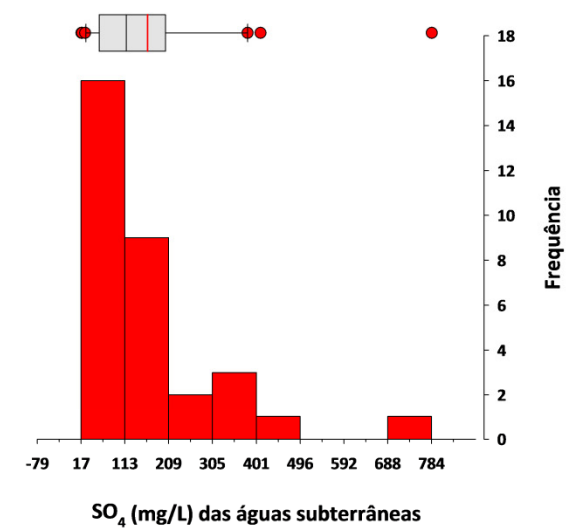
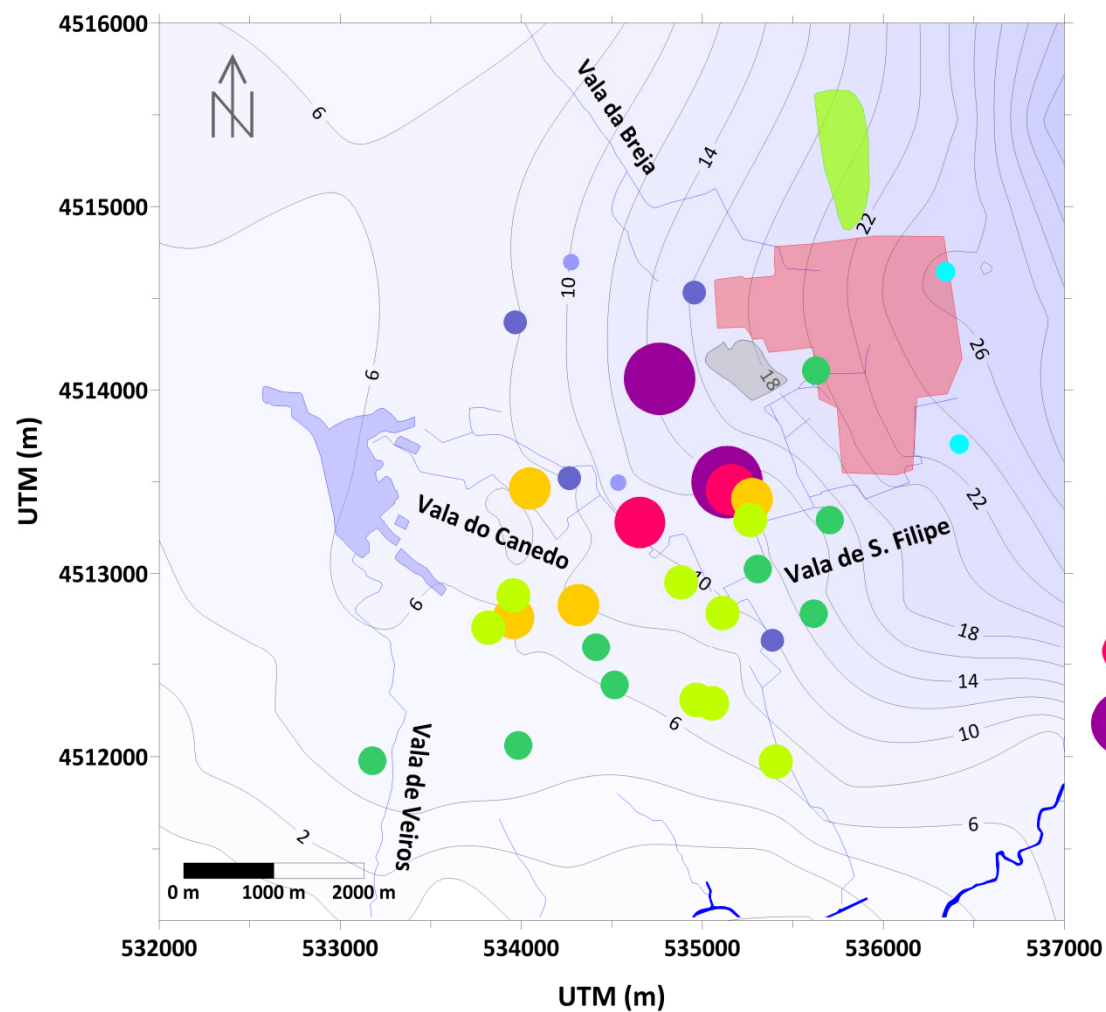
HCO₃ (mg/L) das águas subterrâneas



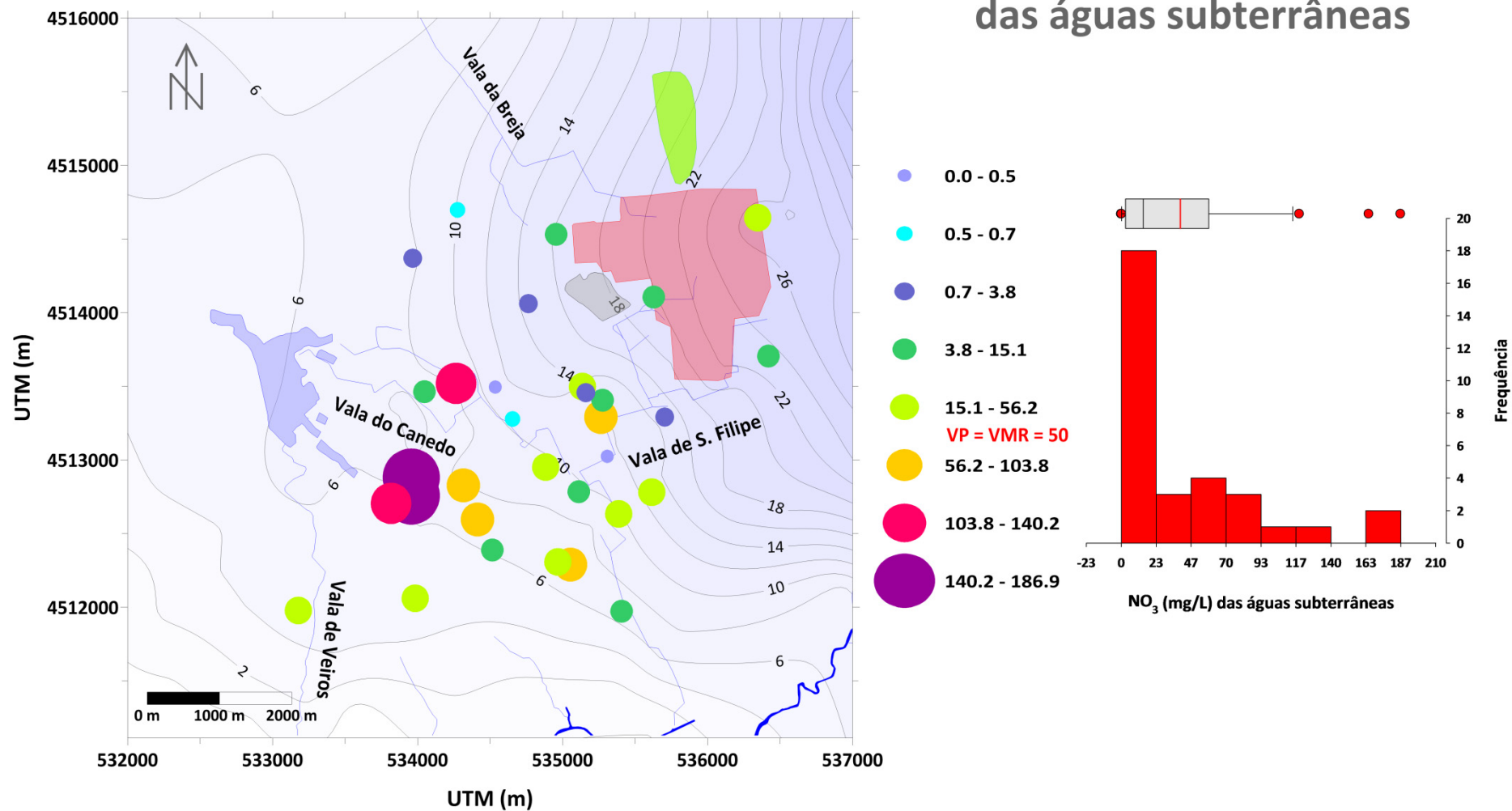
Cl (mg/L) das águas subterrâneas



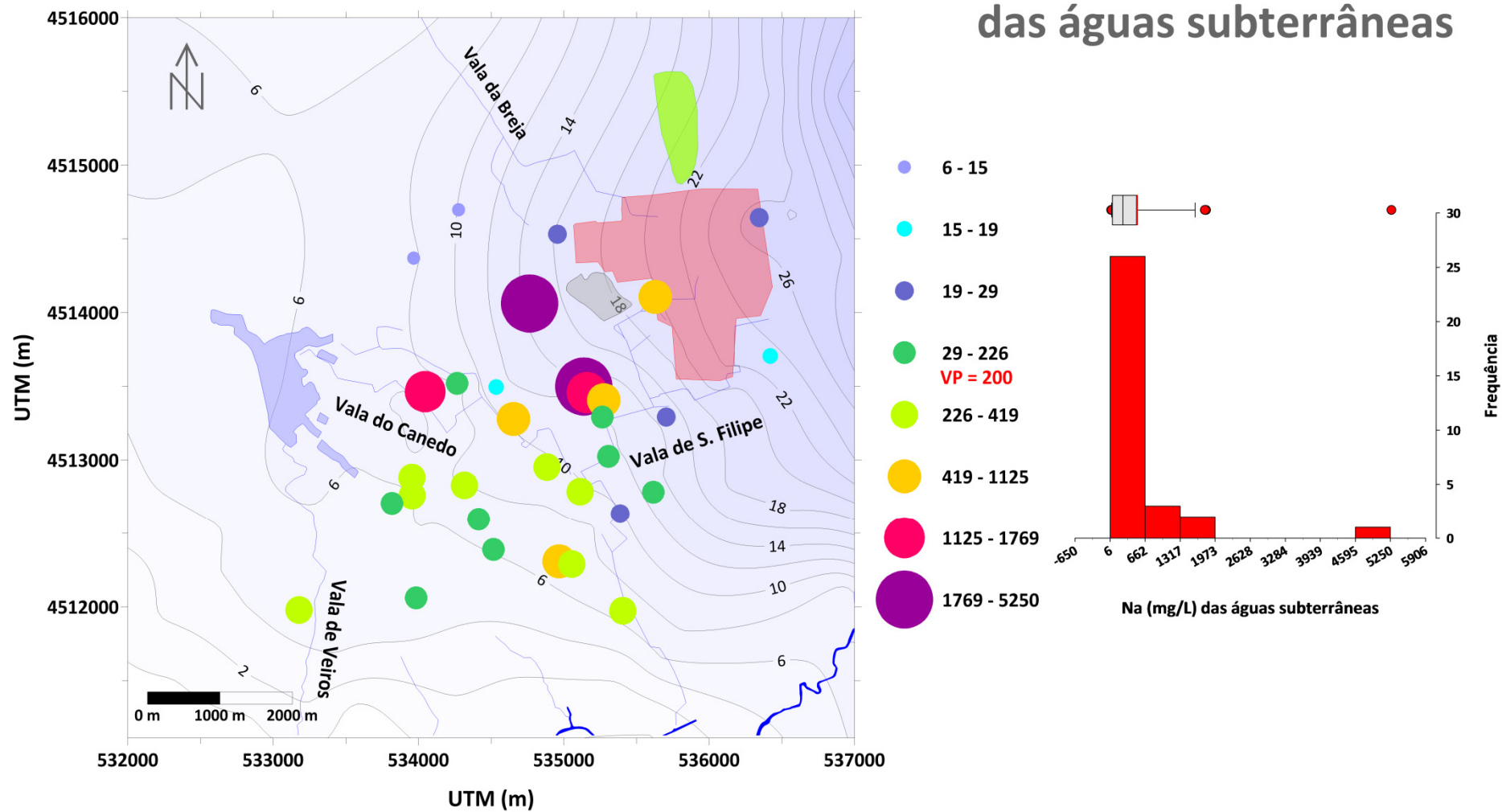
SO₄ (mg/L) das águas subterrâneas



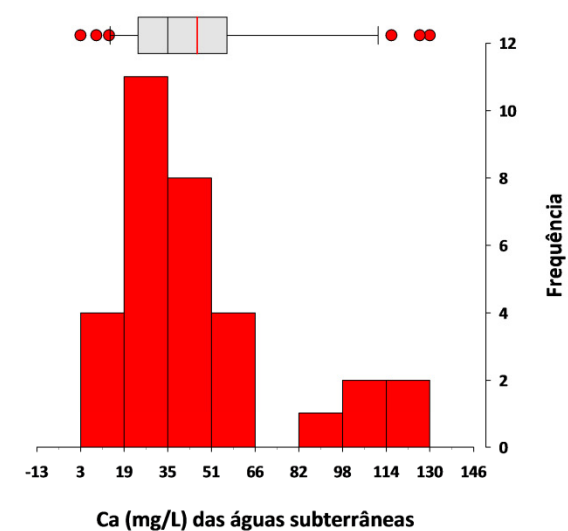
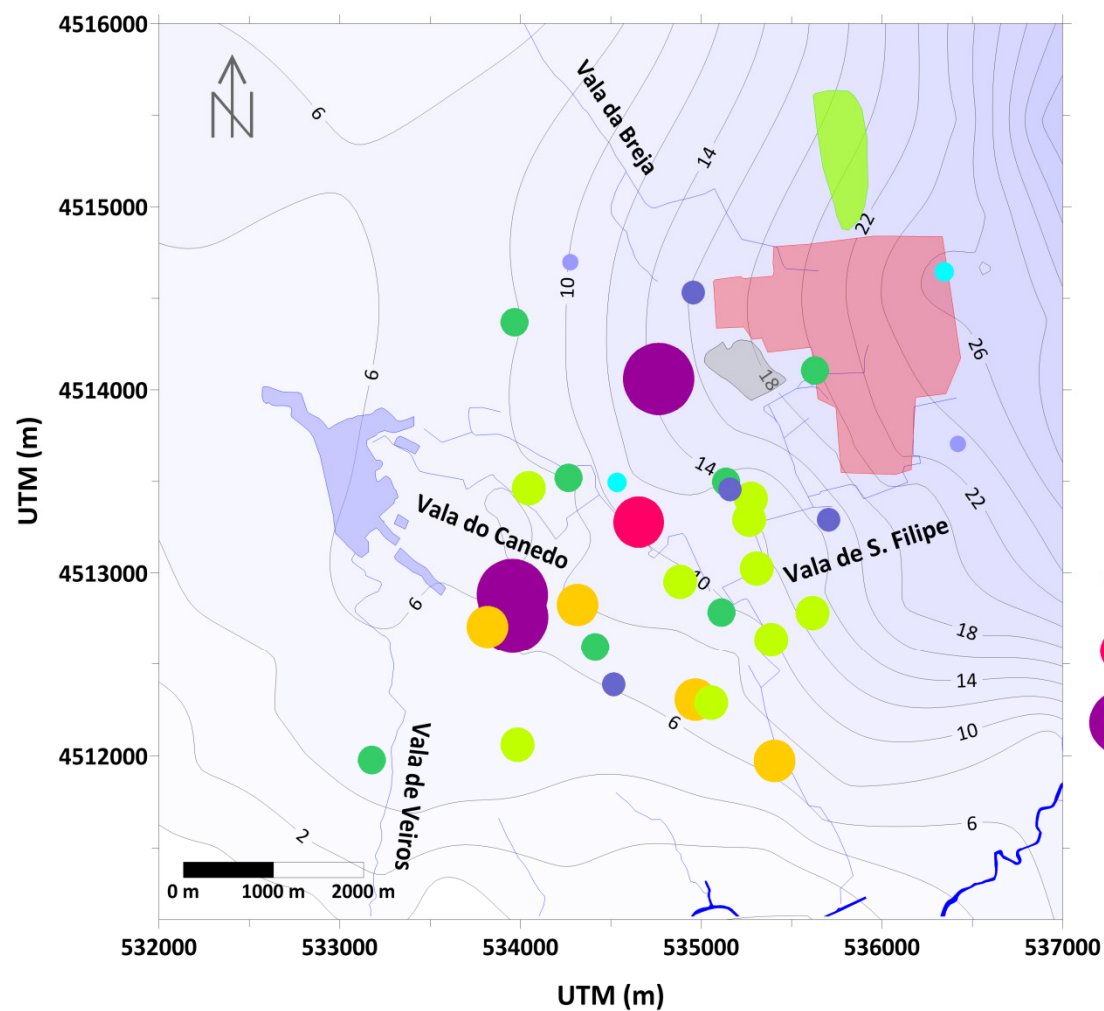
NO₃ (mg/L) das águas subterrâneas

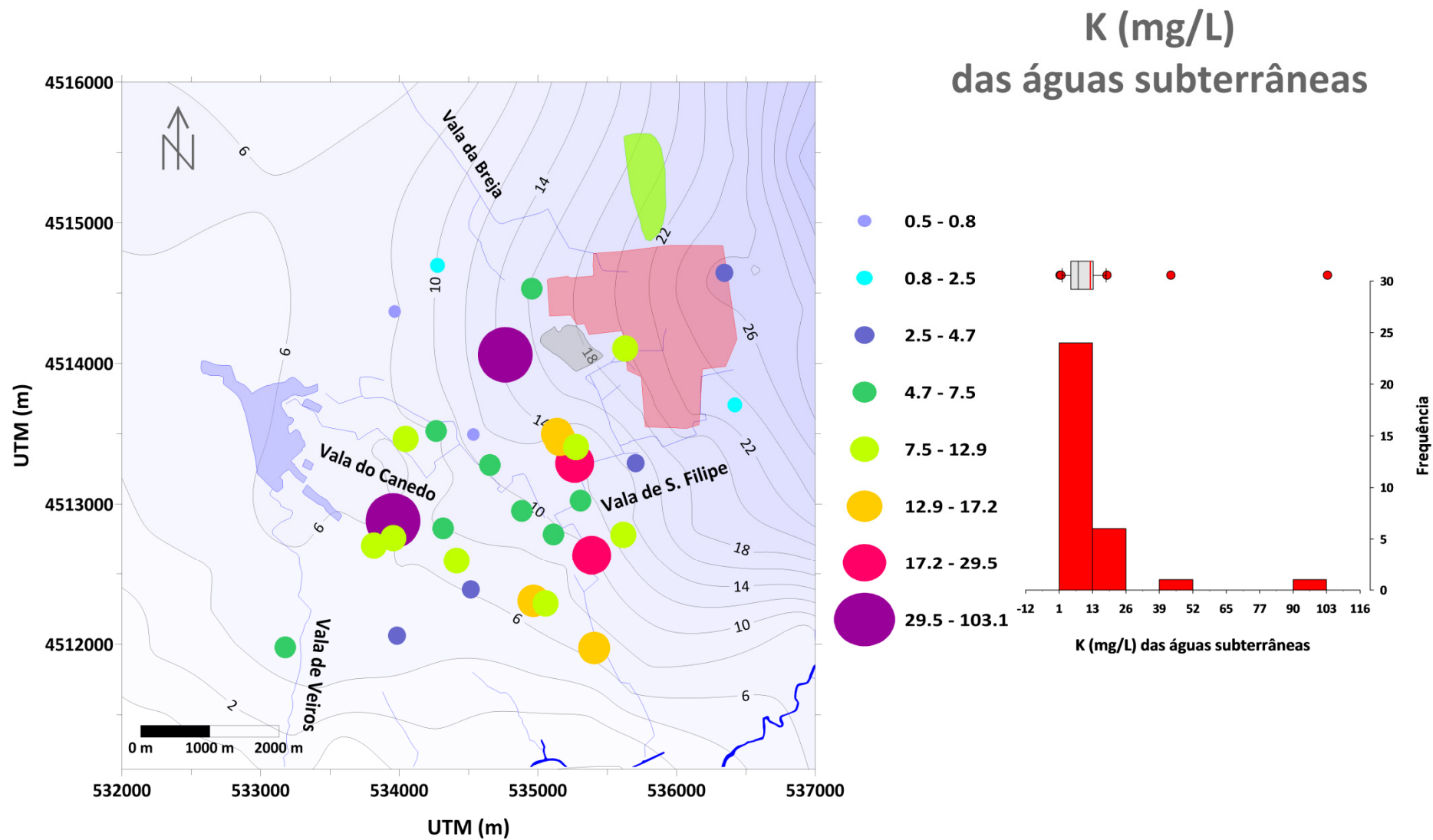


Na (mg/L) das águas subterrâneas

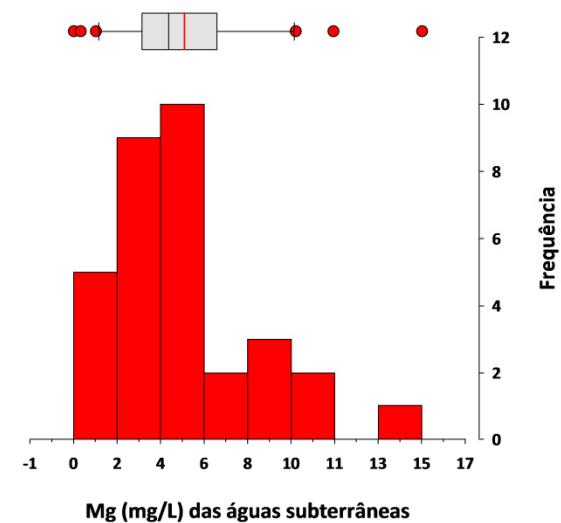
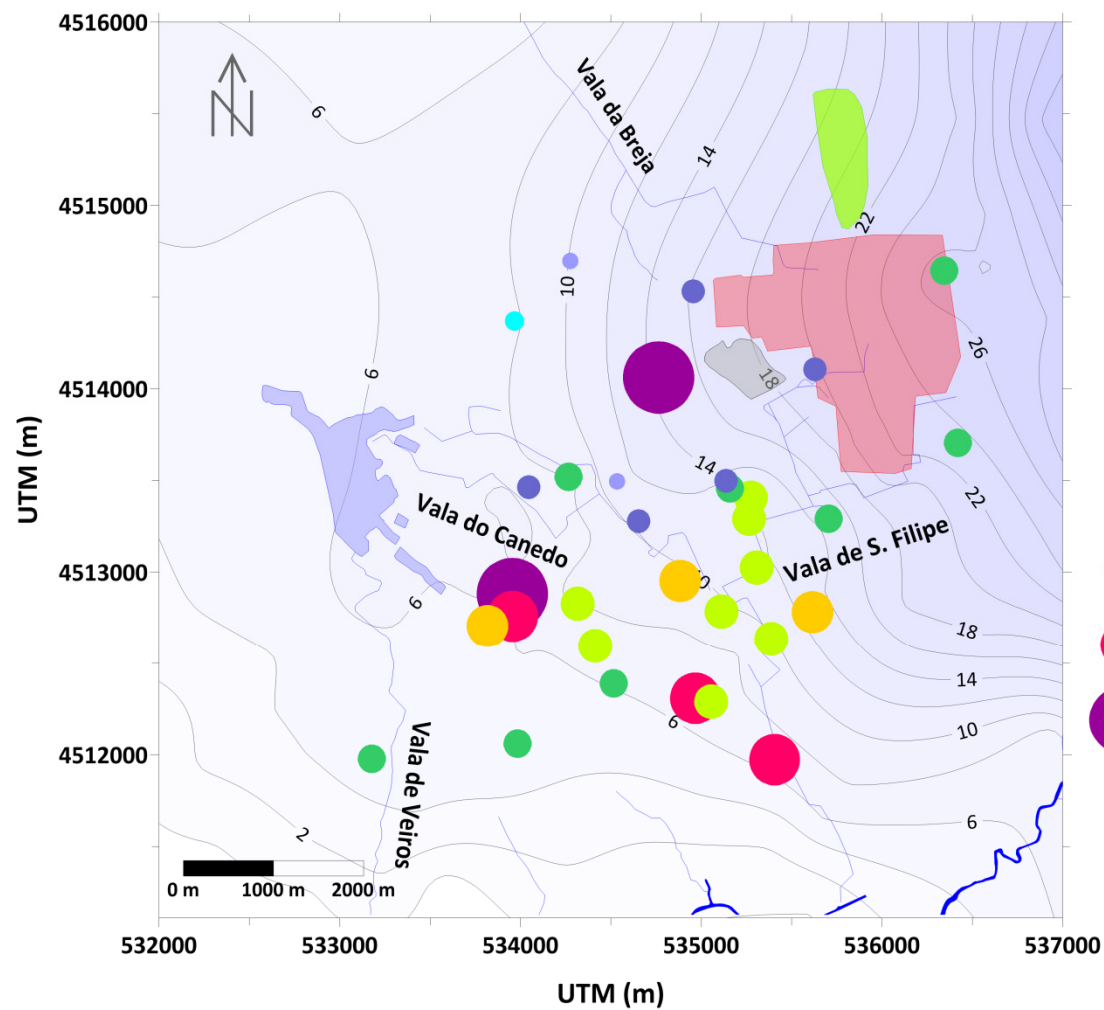


Ca (mg/L) das águas subterrâneas

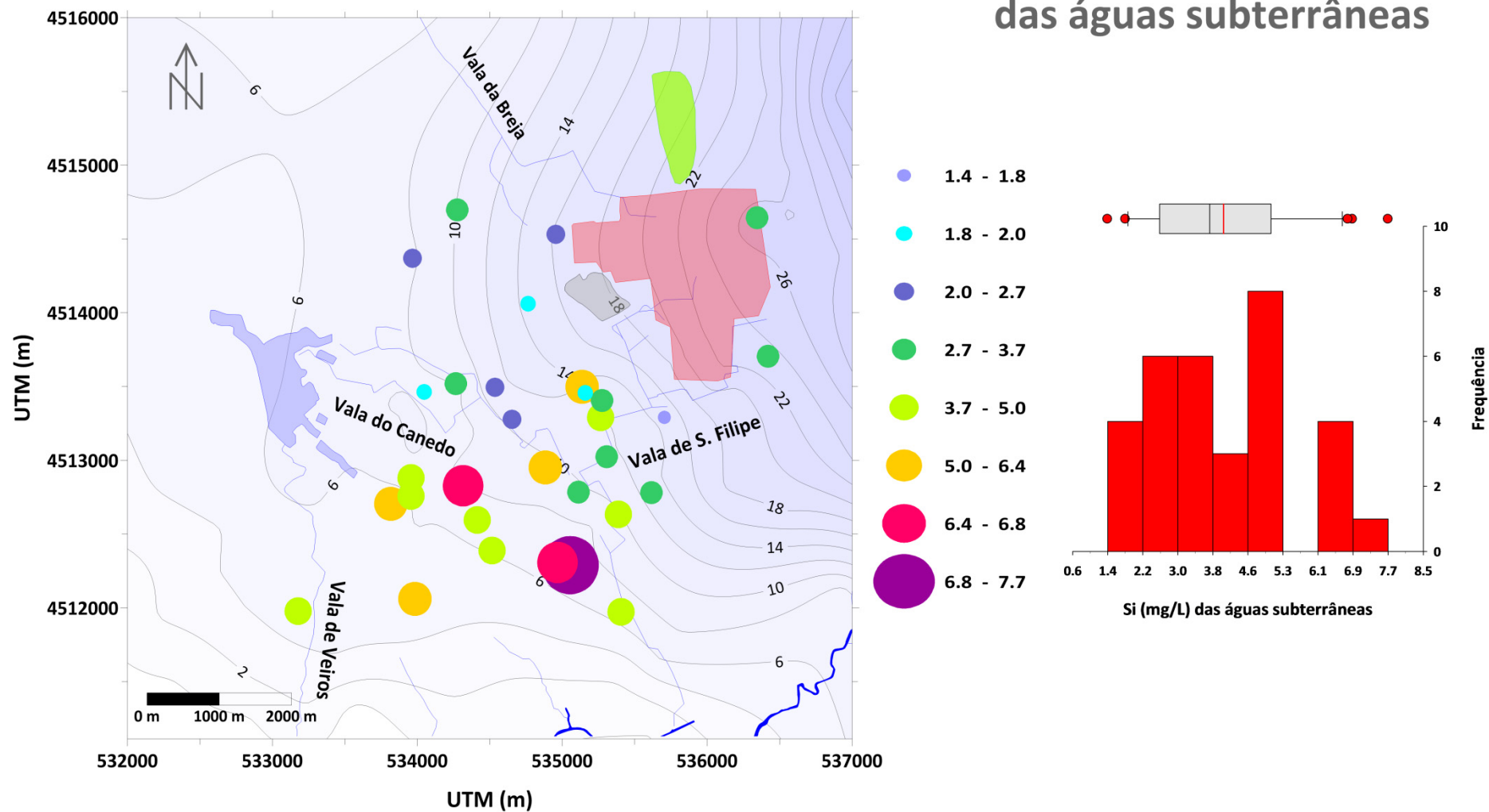


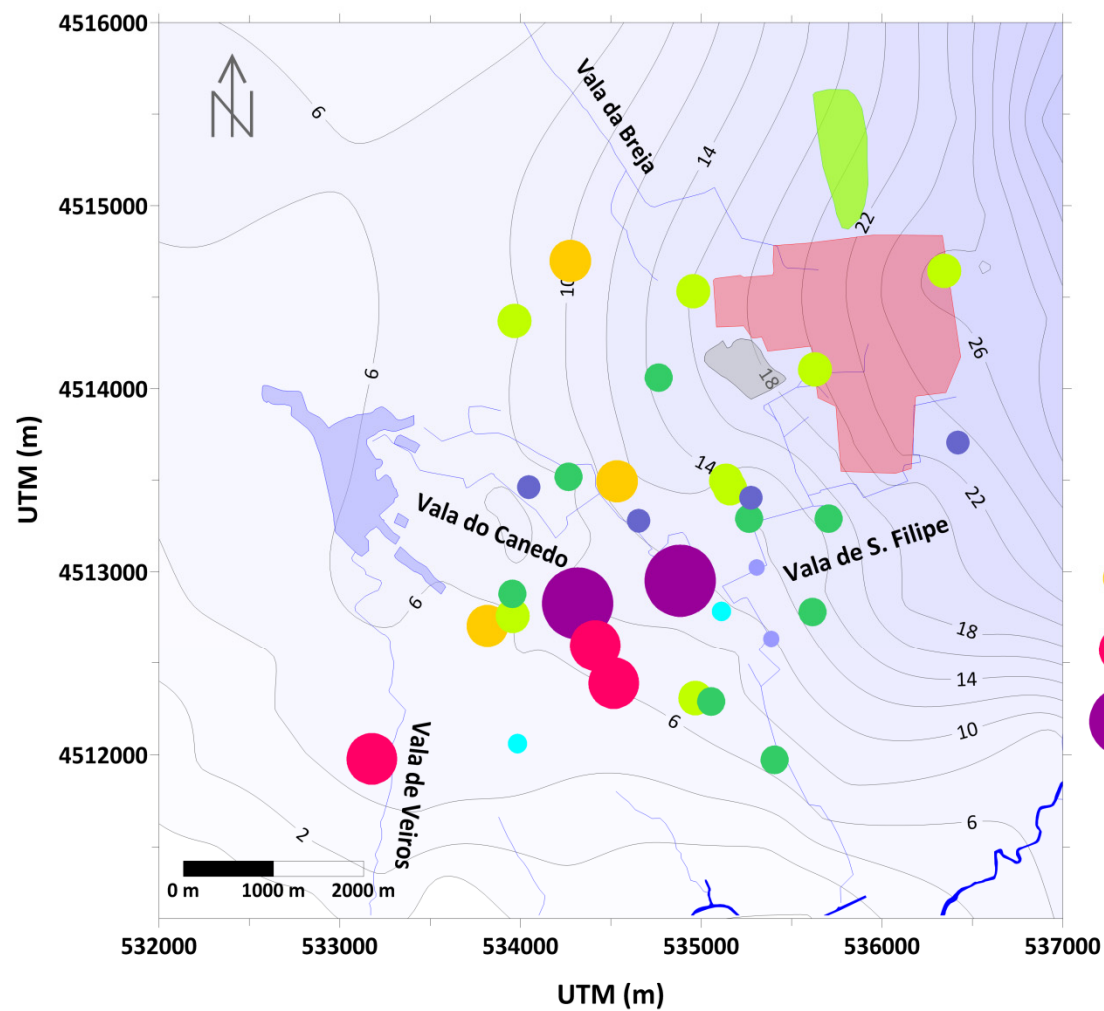


Mg (mg/L) das águas subterrâneas

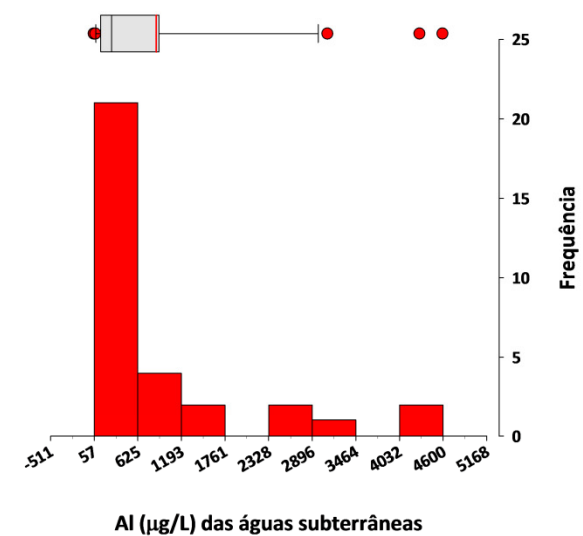
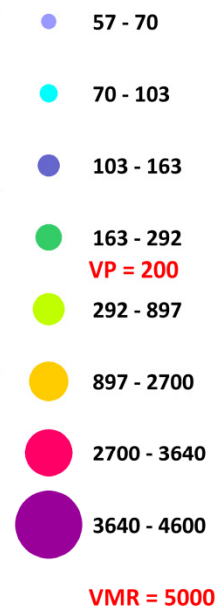


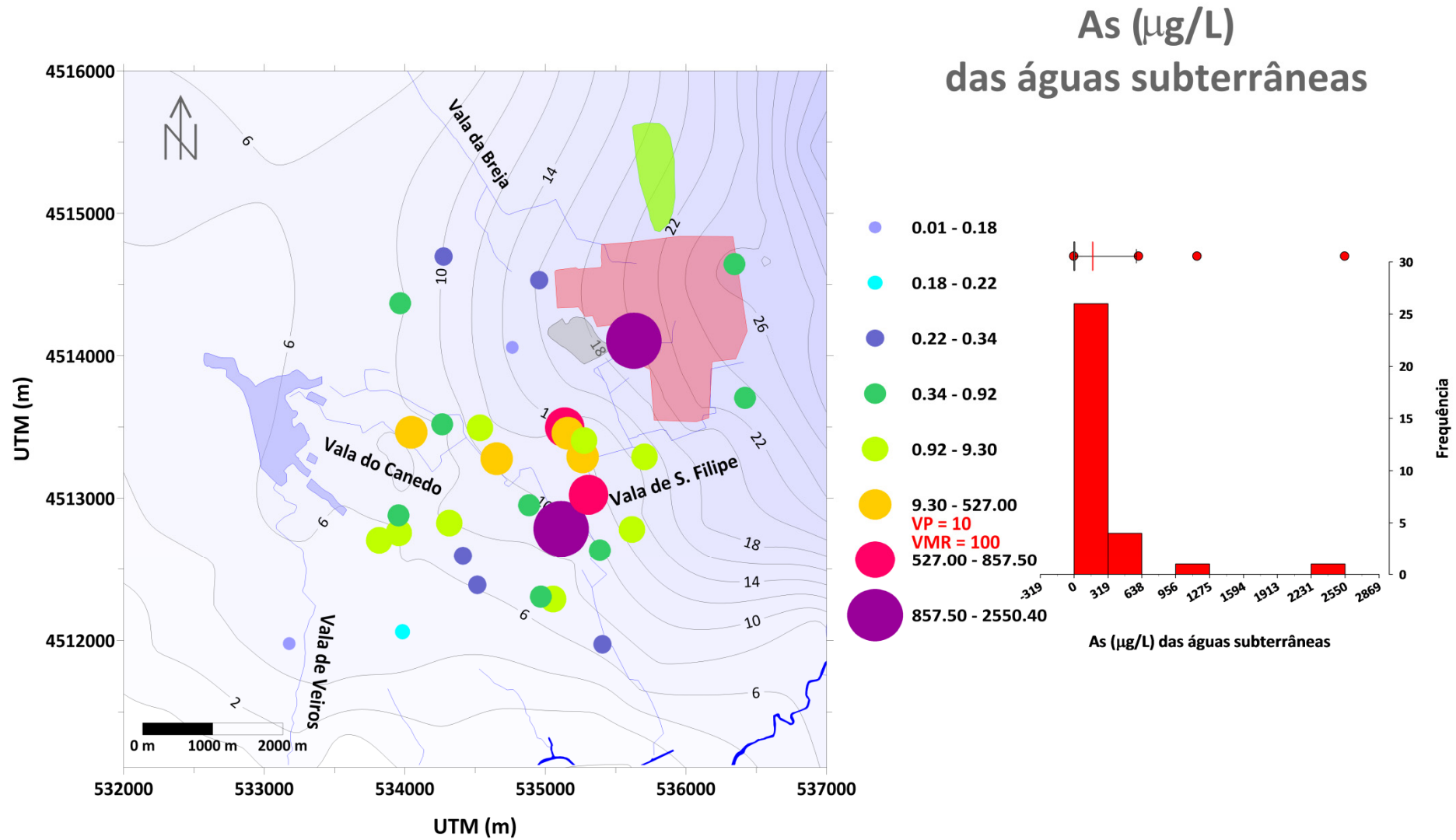
Si (mg/L) das águas subterrâneas

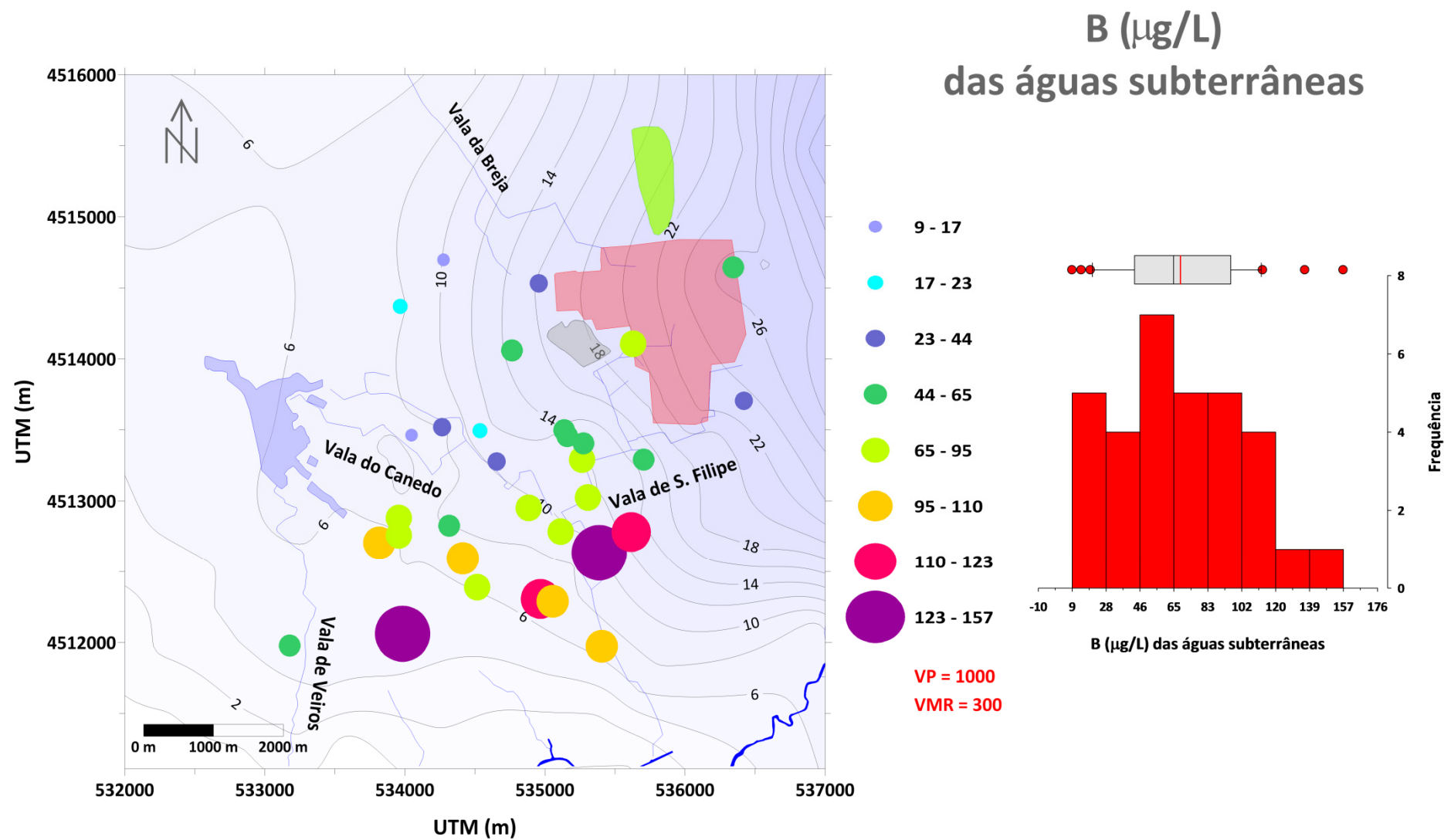


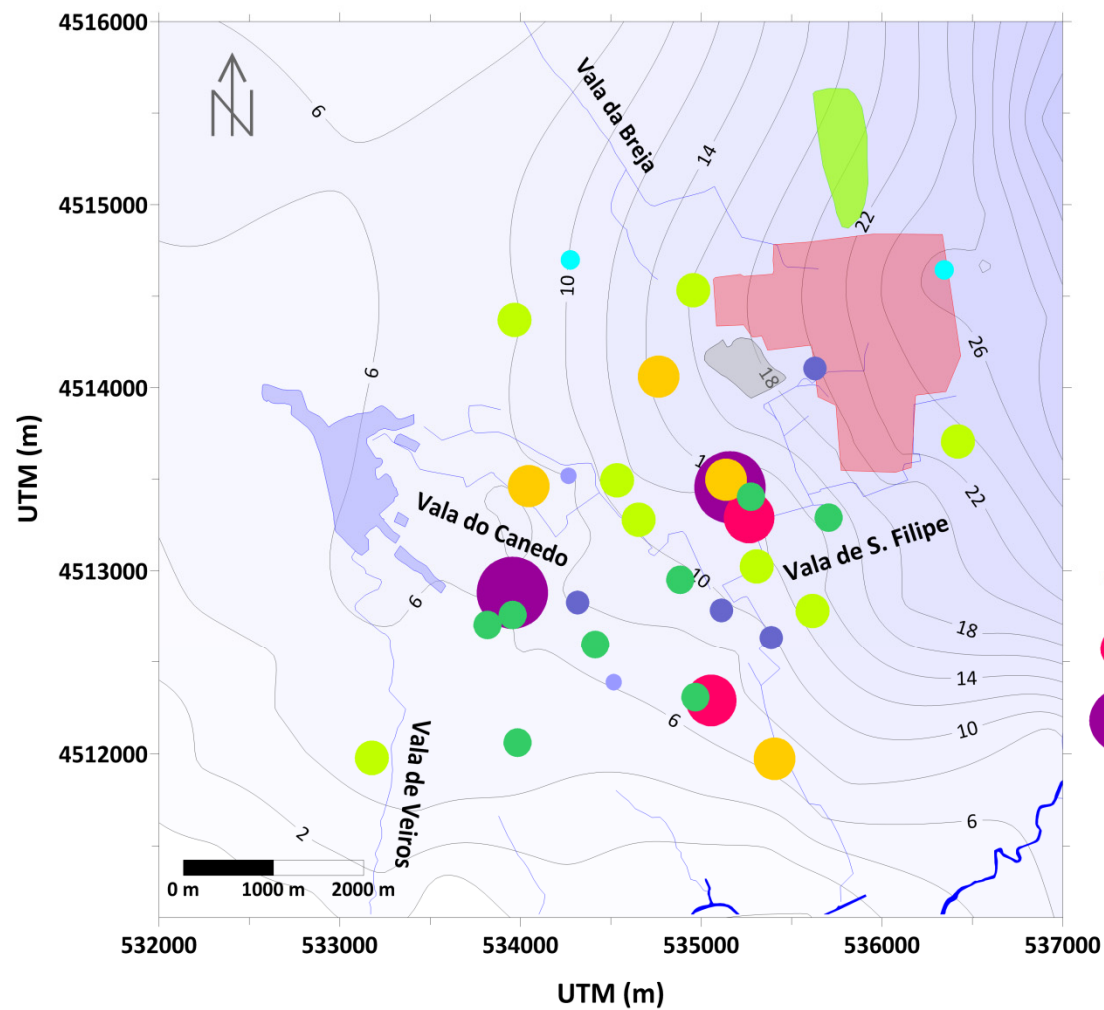


Al ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas

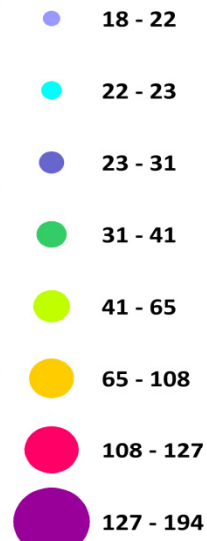




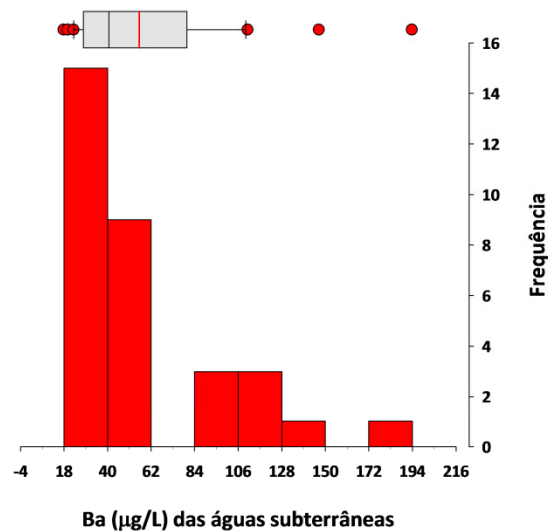


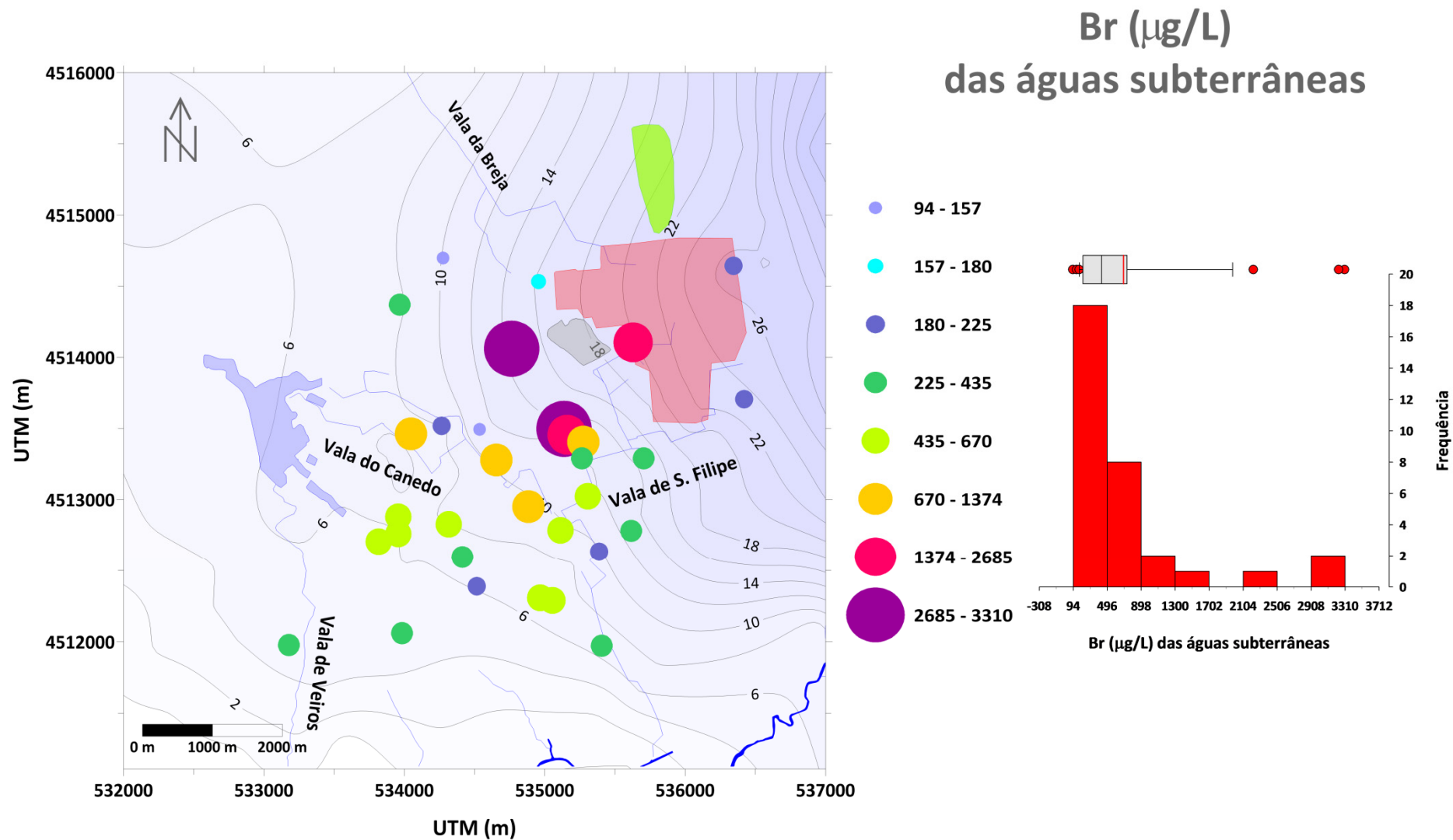


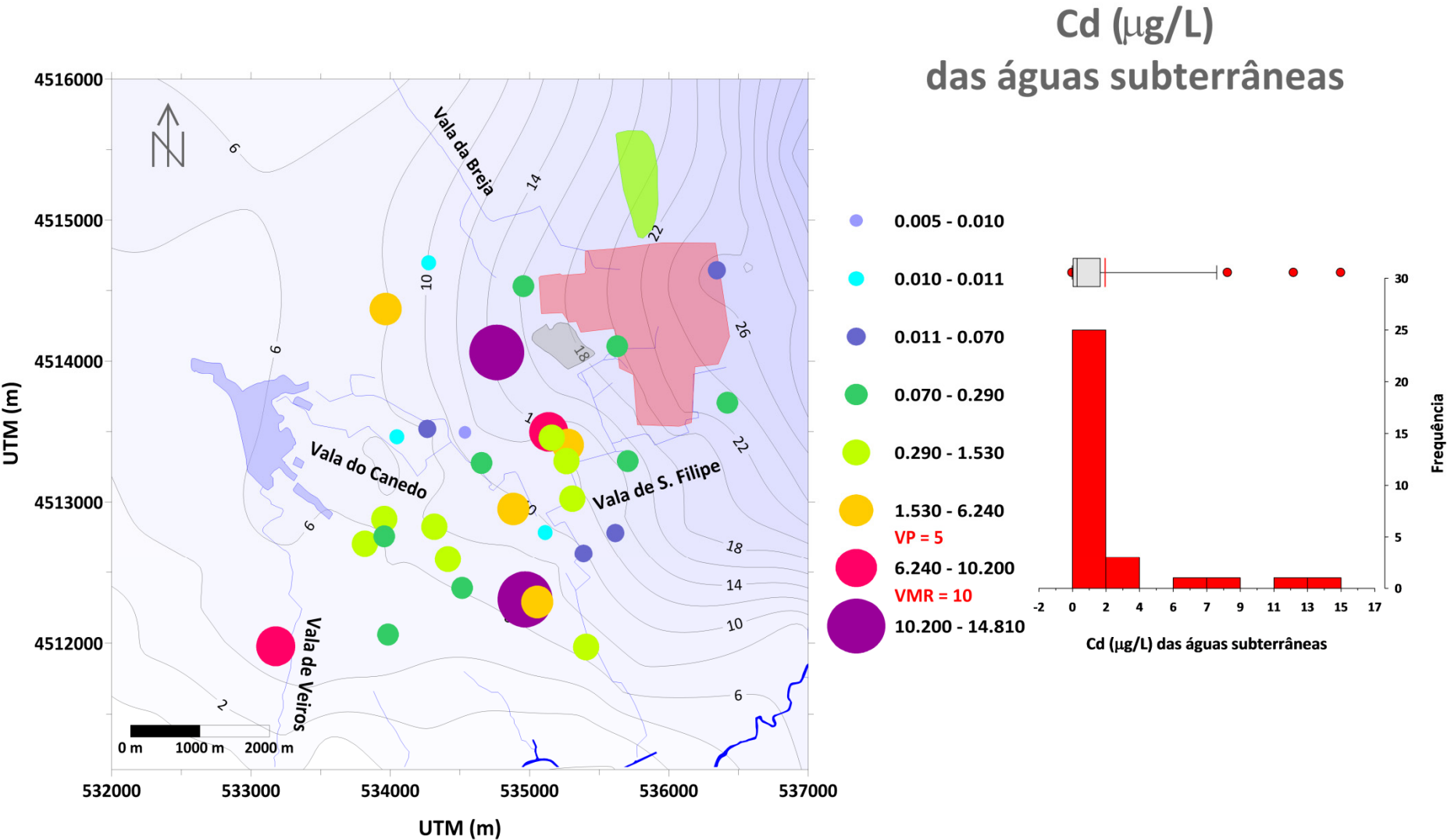
Ba ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas



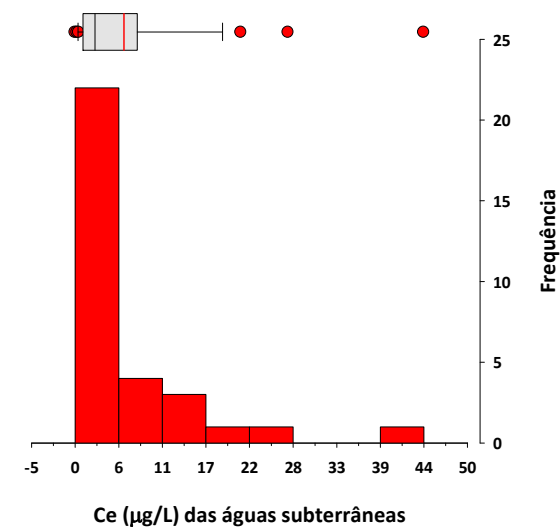
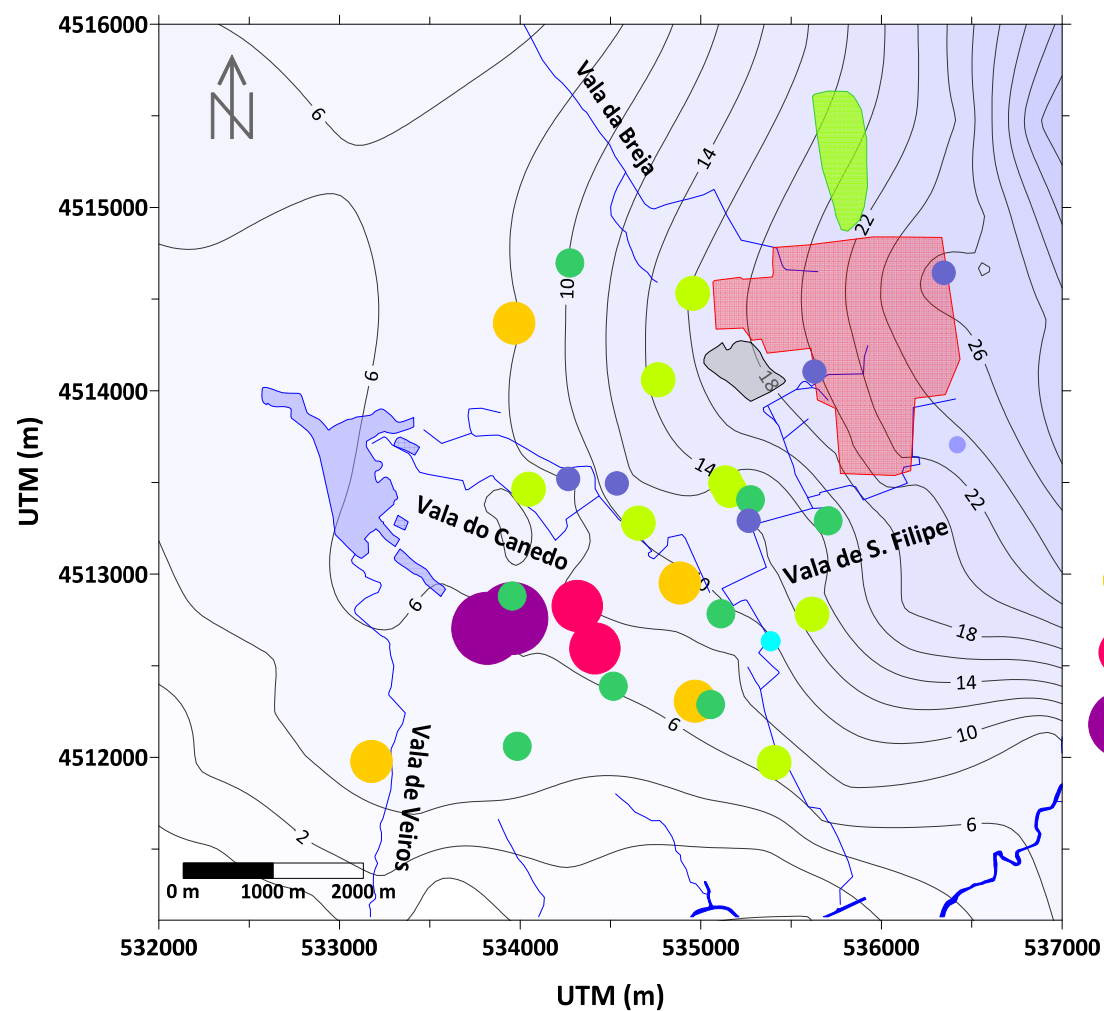
VMR = 1000

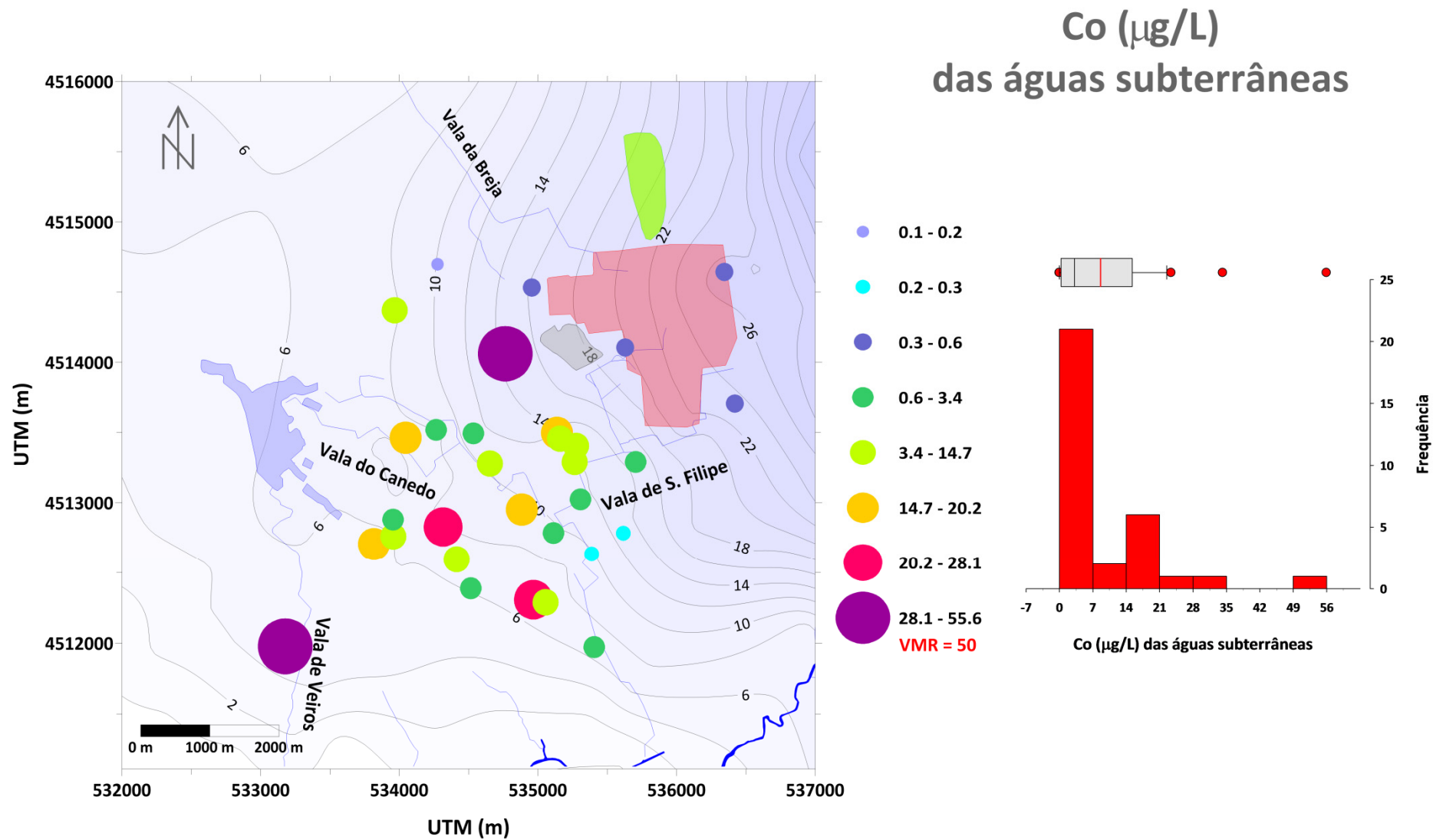




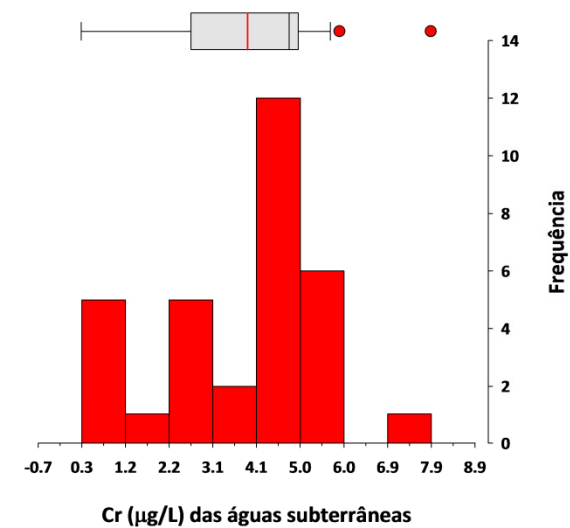
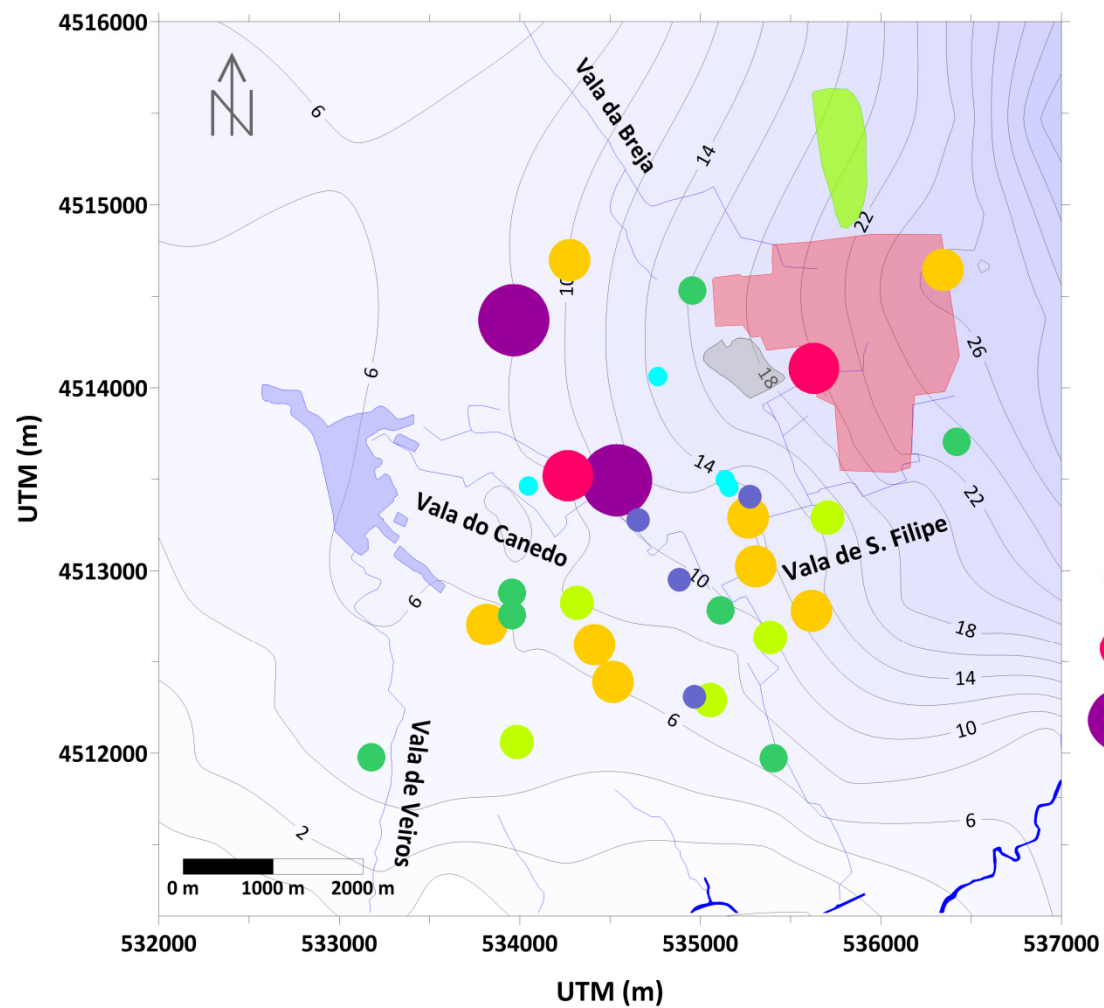


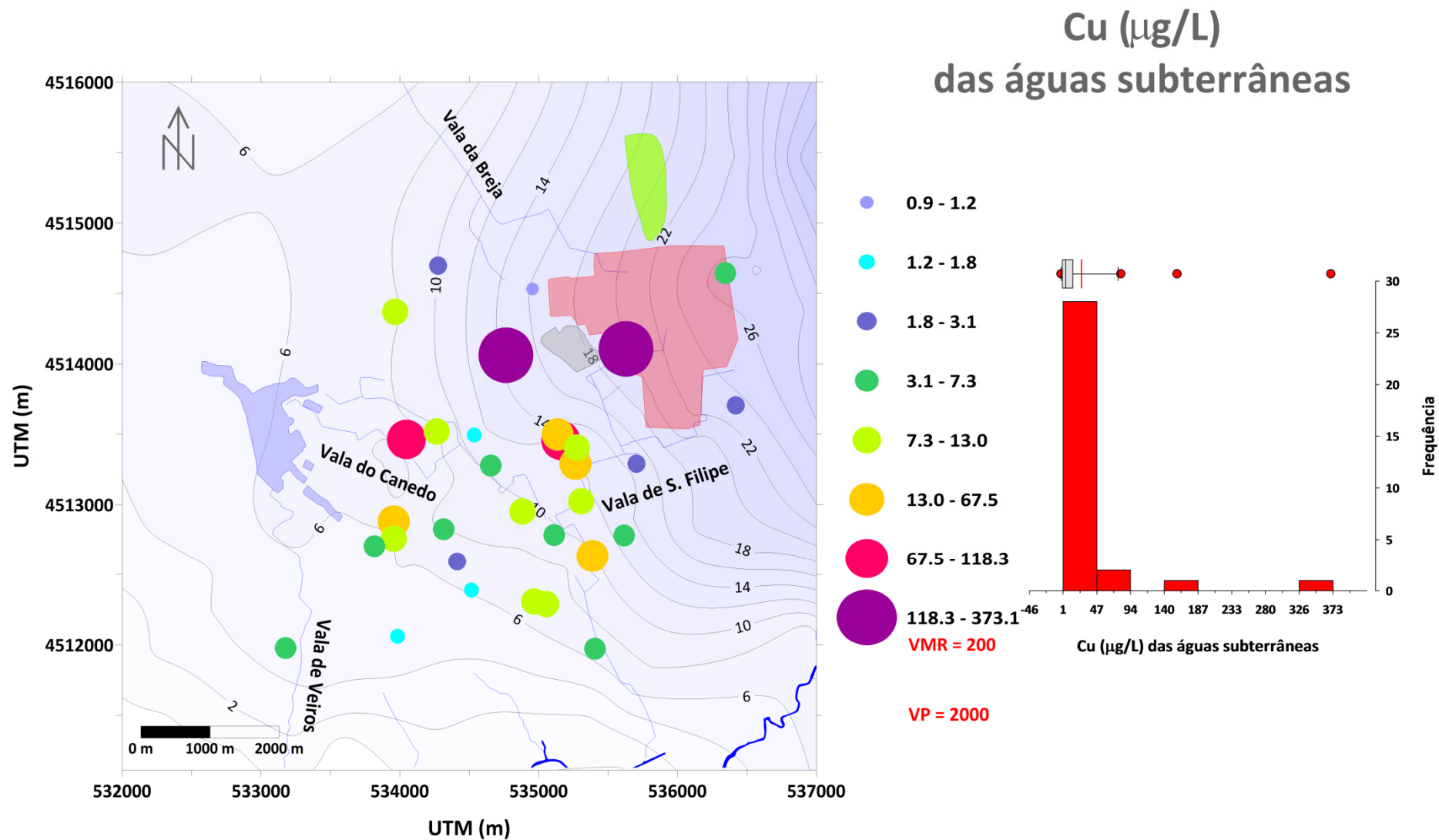
Ce ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas



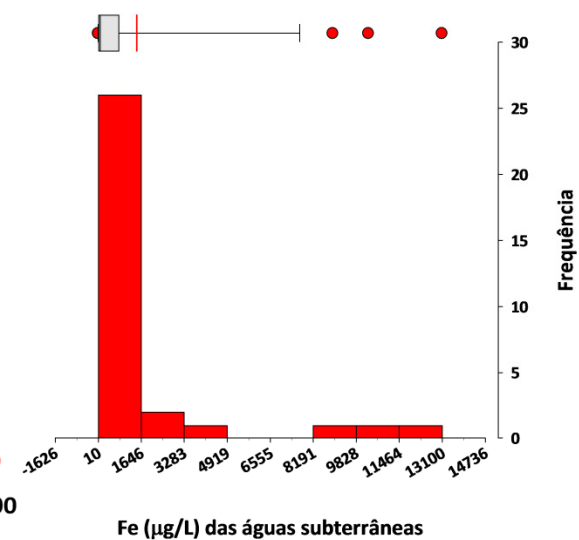
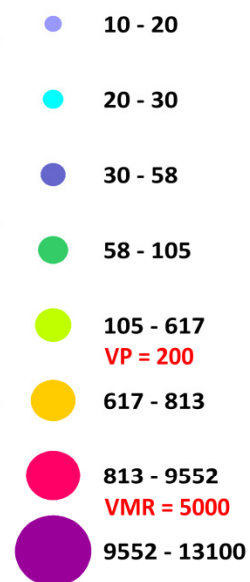
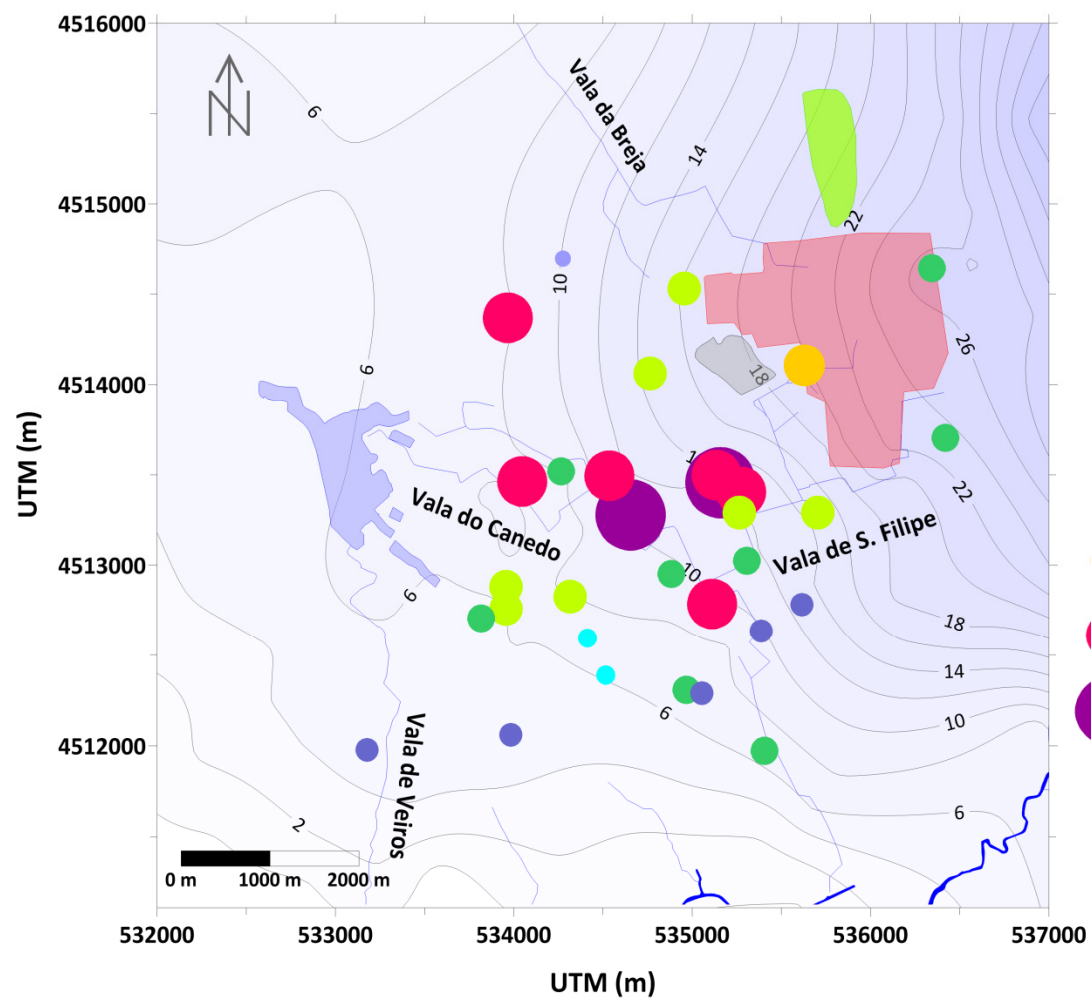


Cr ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas

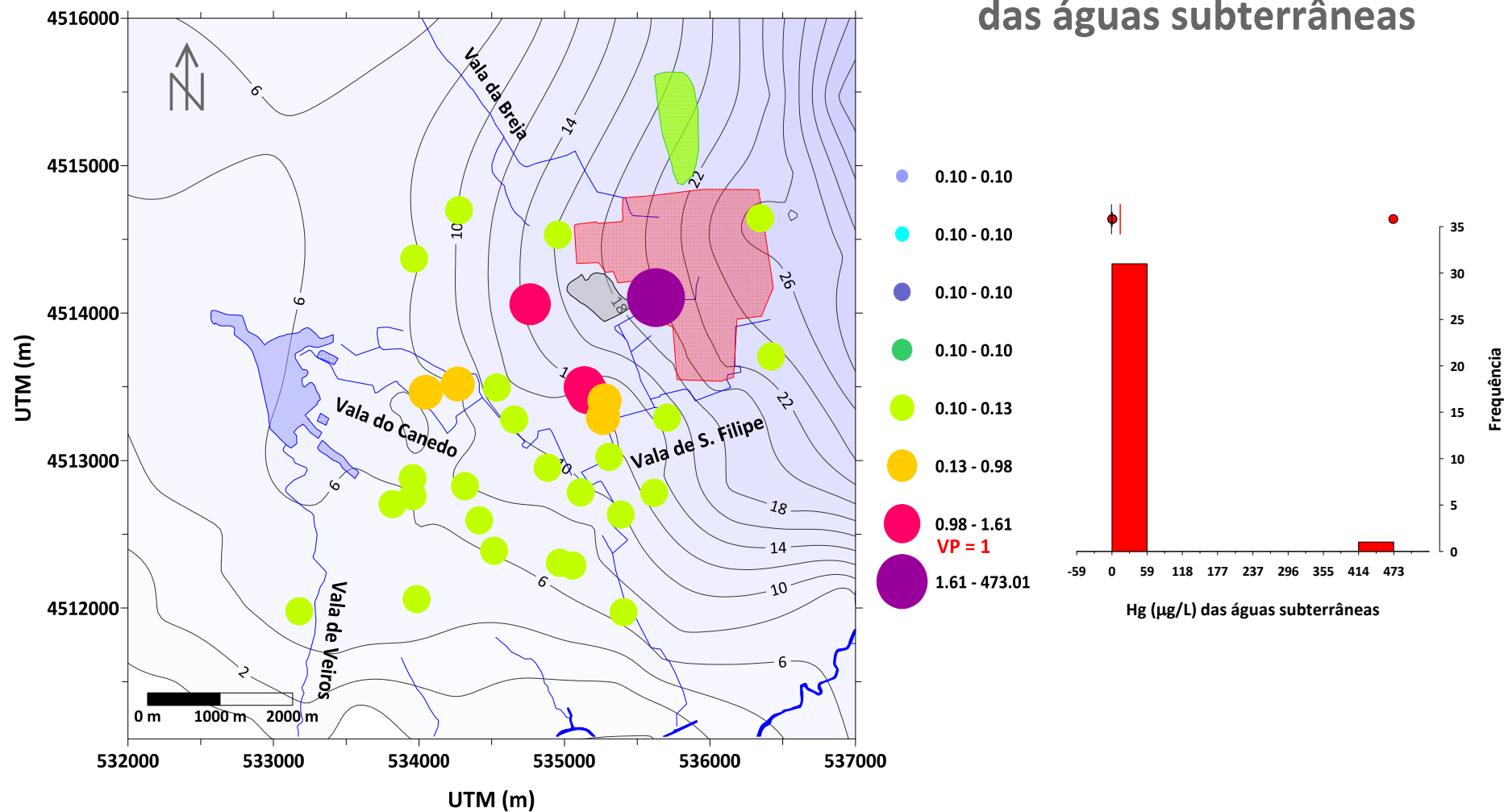




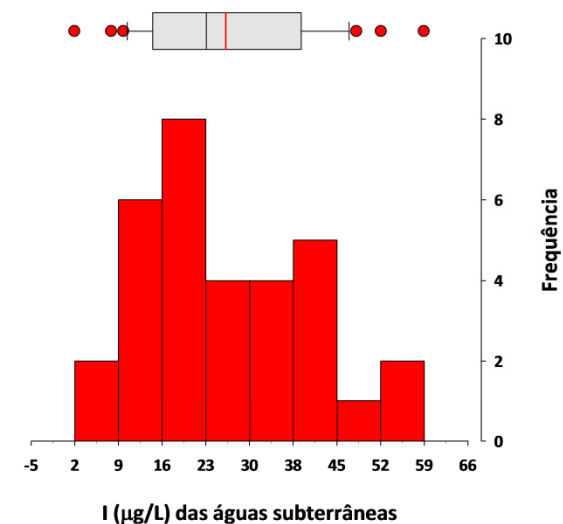
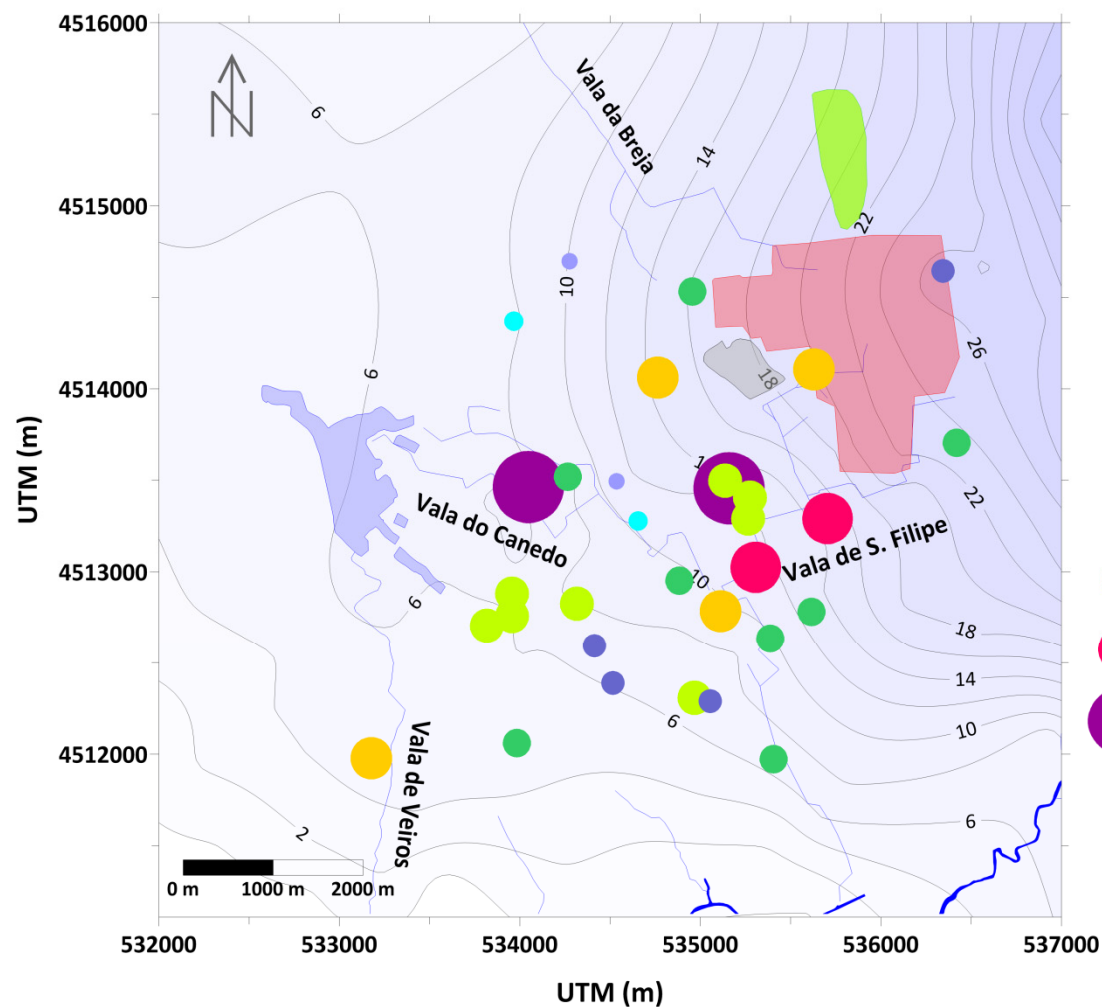
Fe ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas



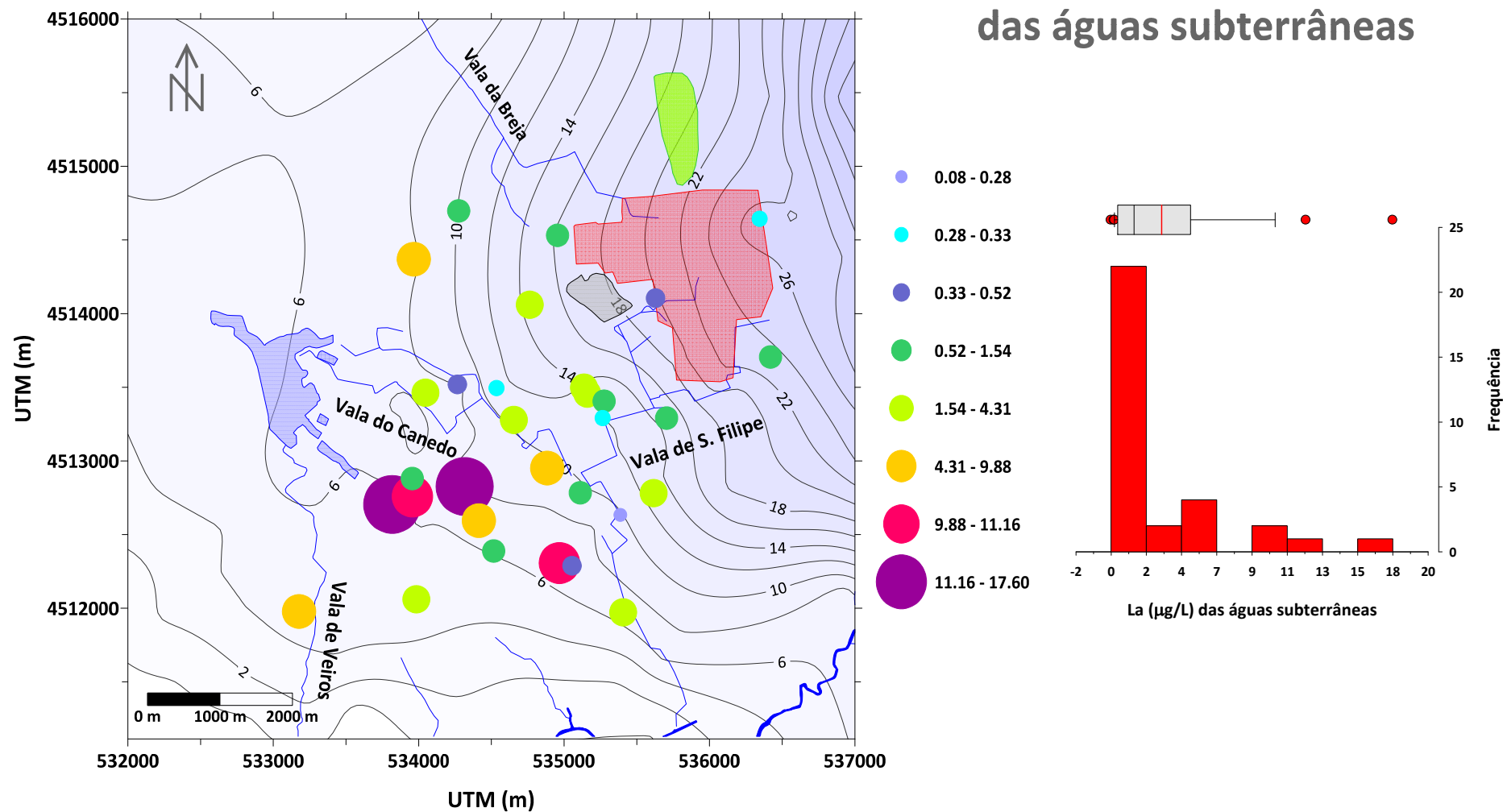
Hg ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas

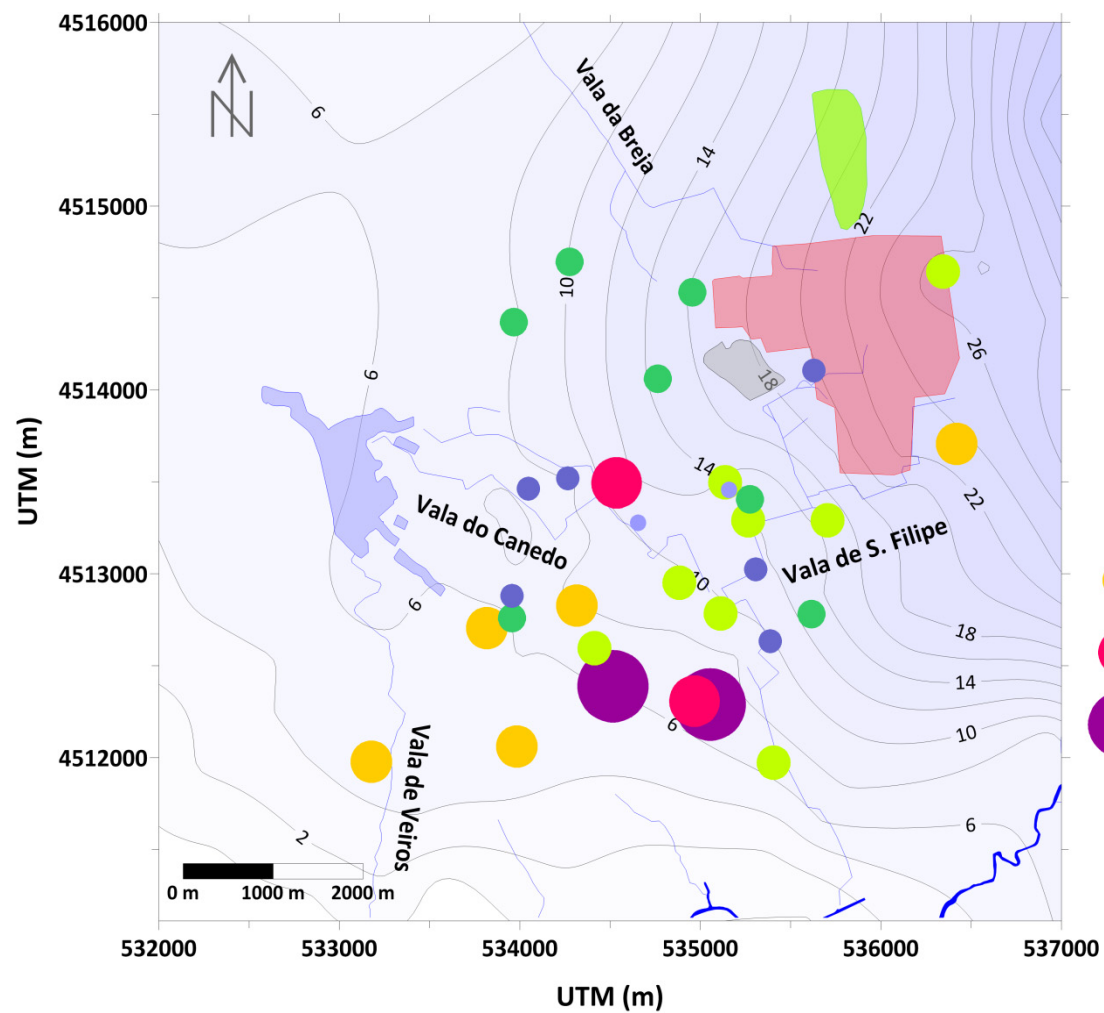


I ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas



La ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas

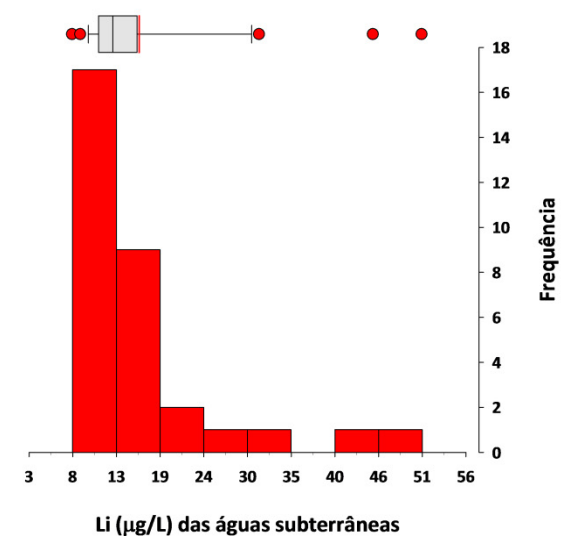




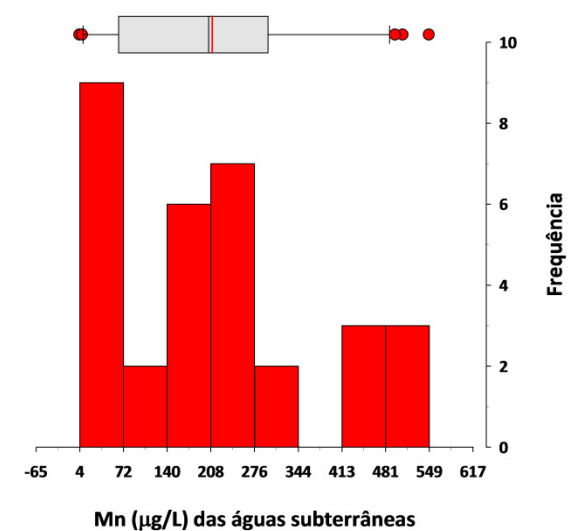
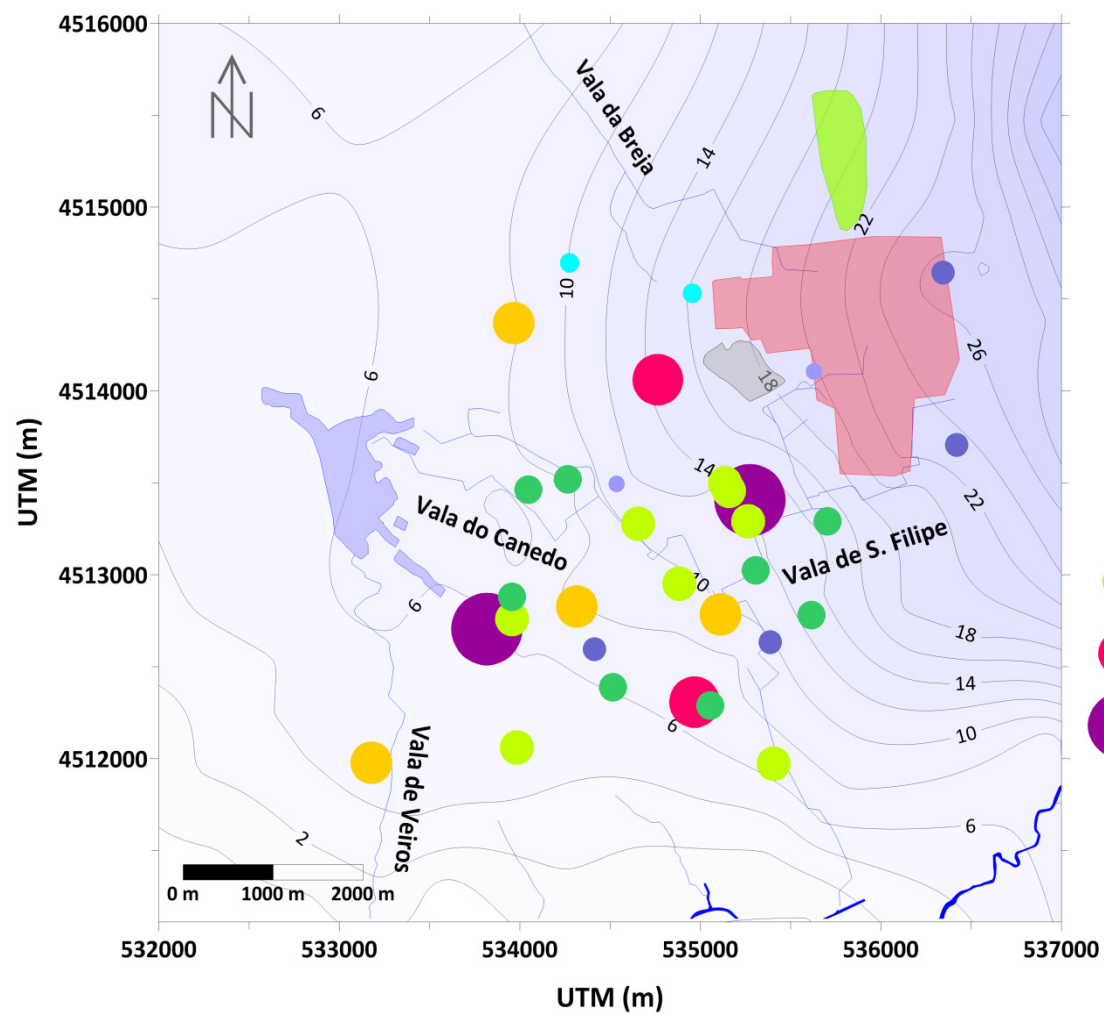
Li (μg/L) das águas subterrâneas

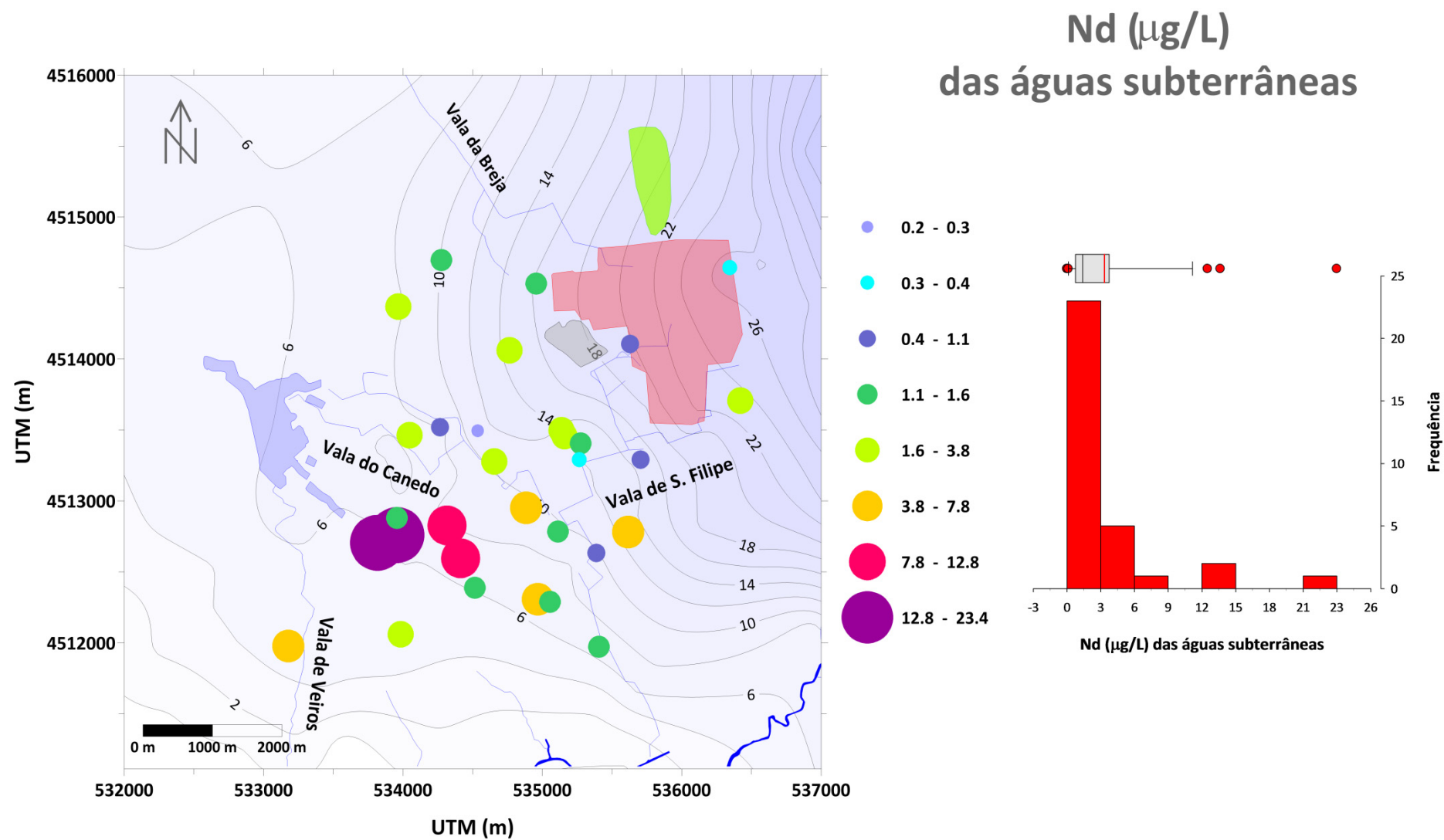


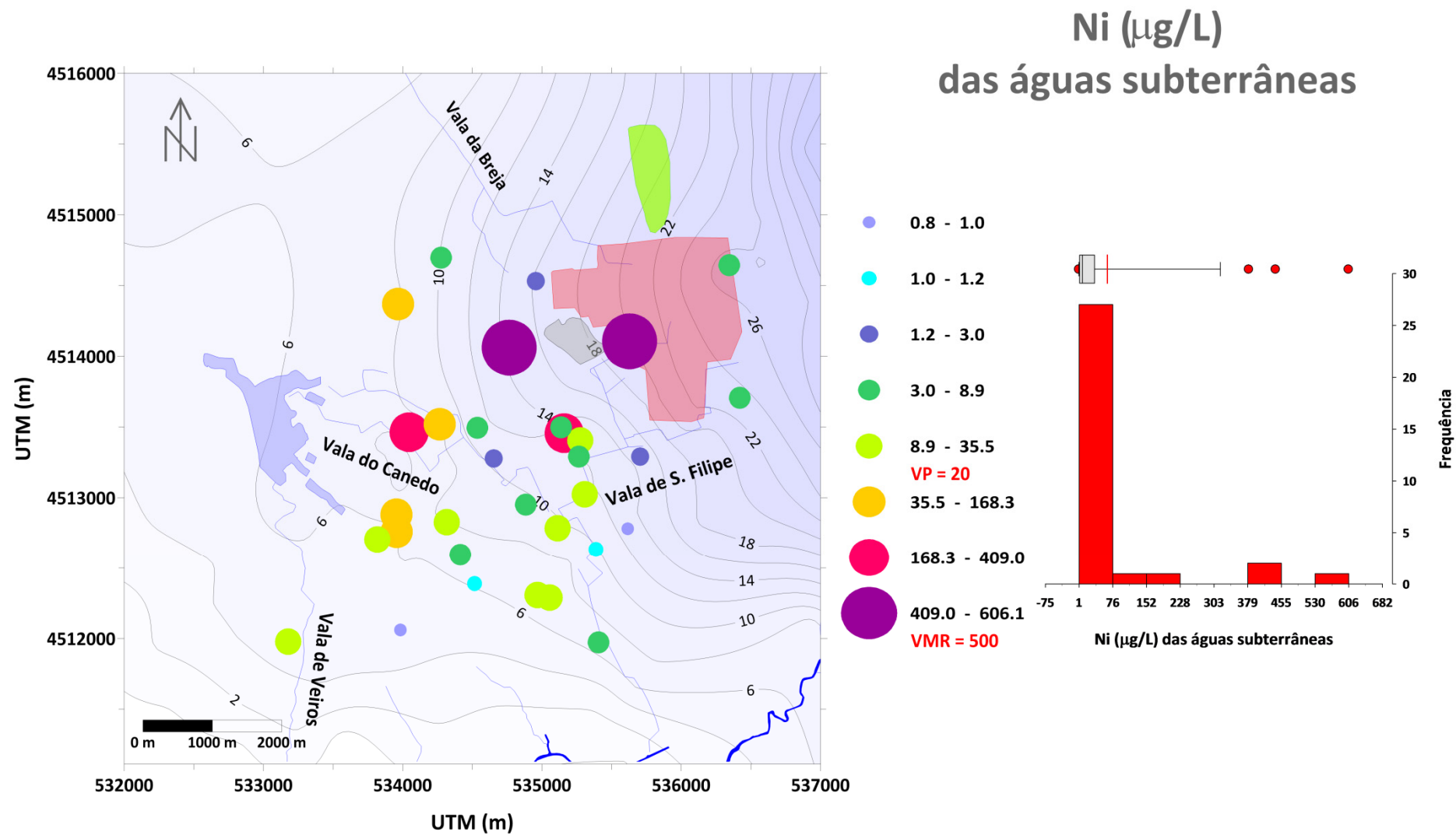
VMR = 2500

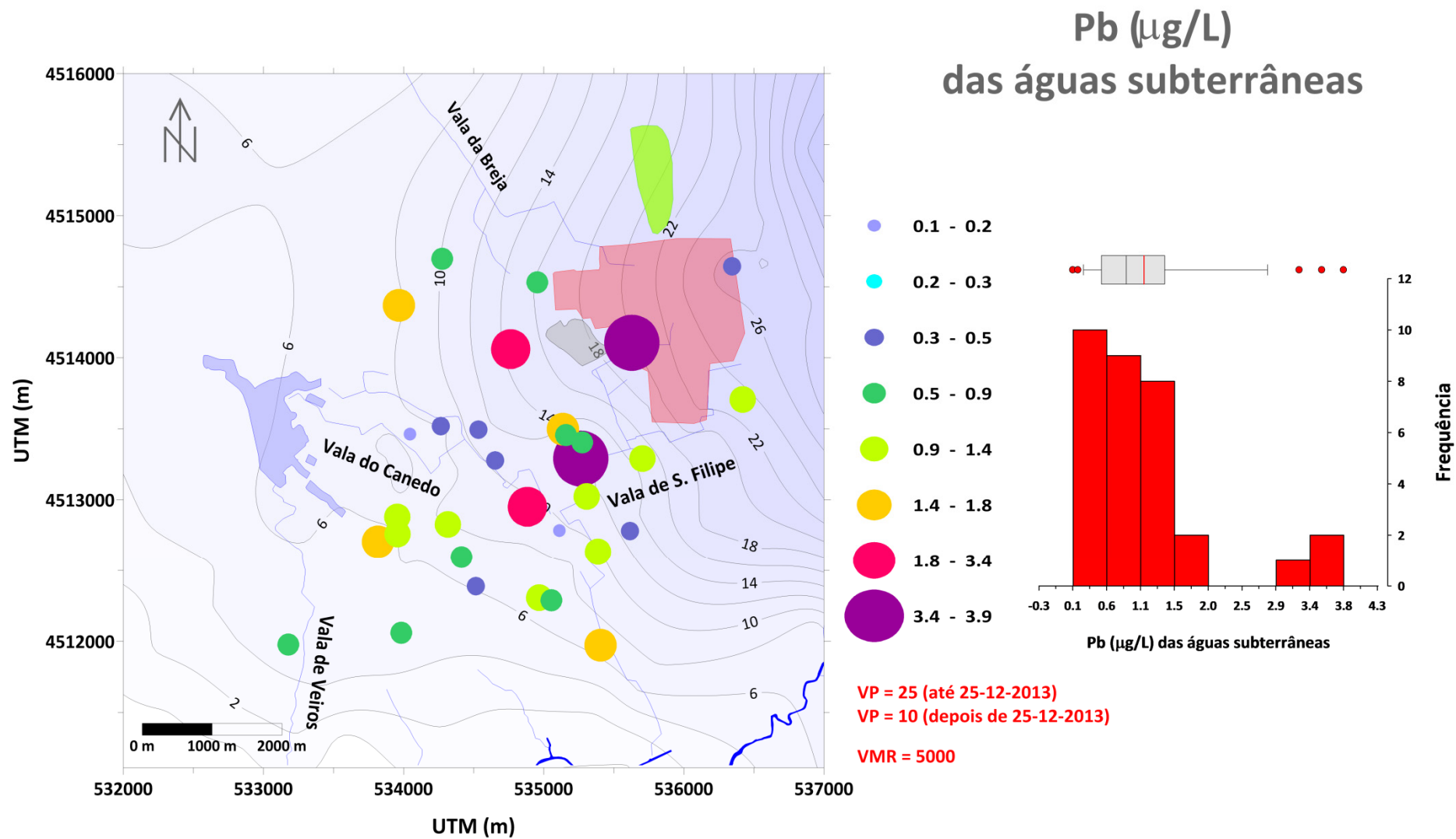


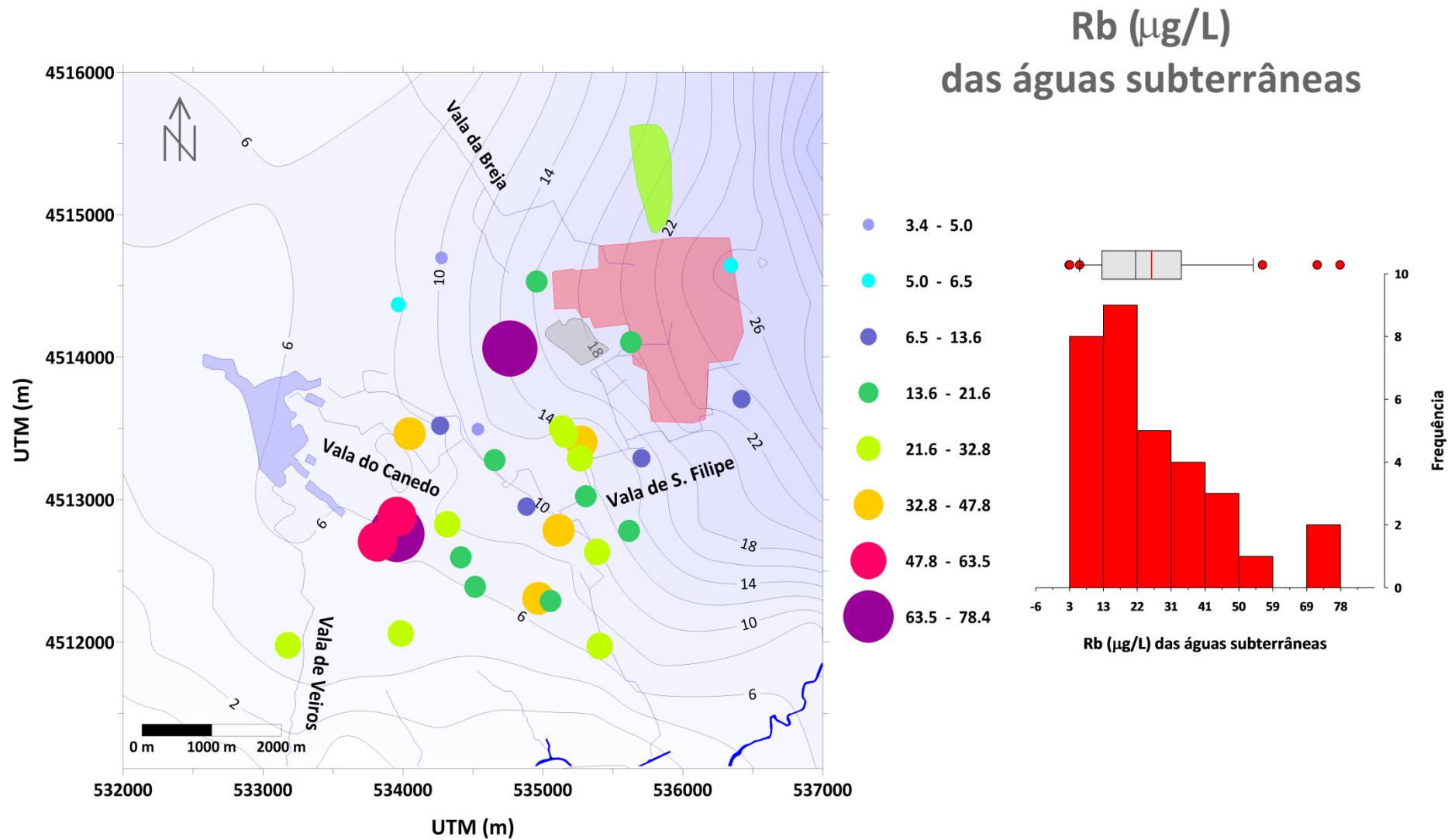
Mn ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas

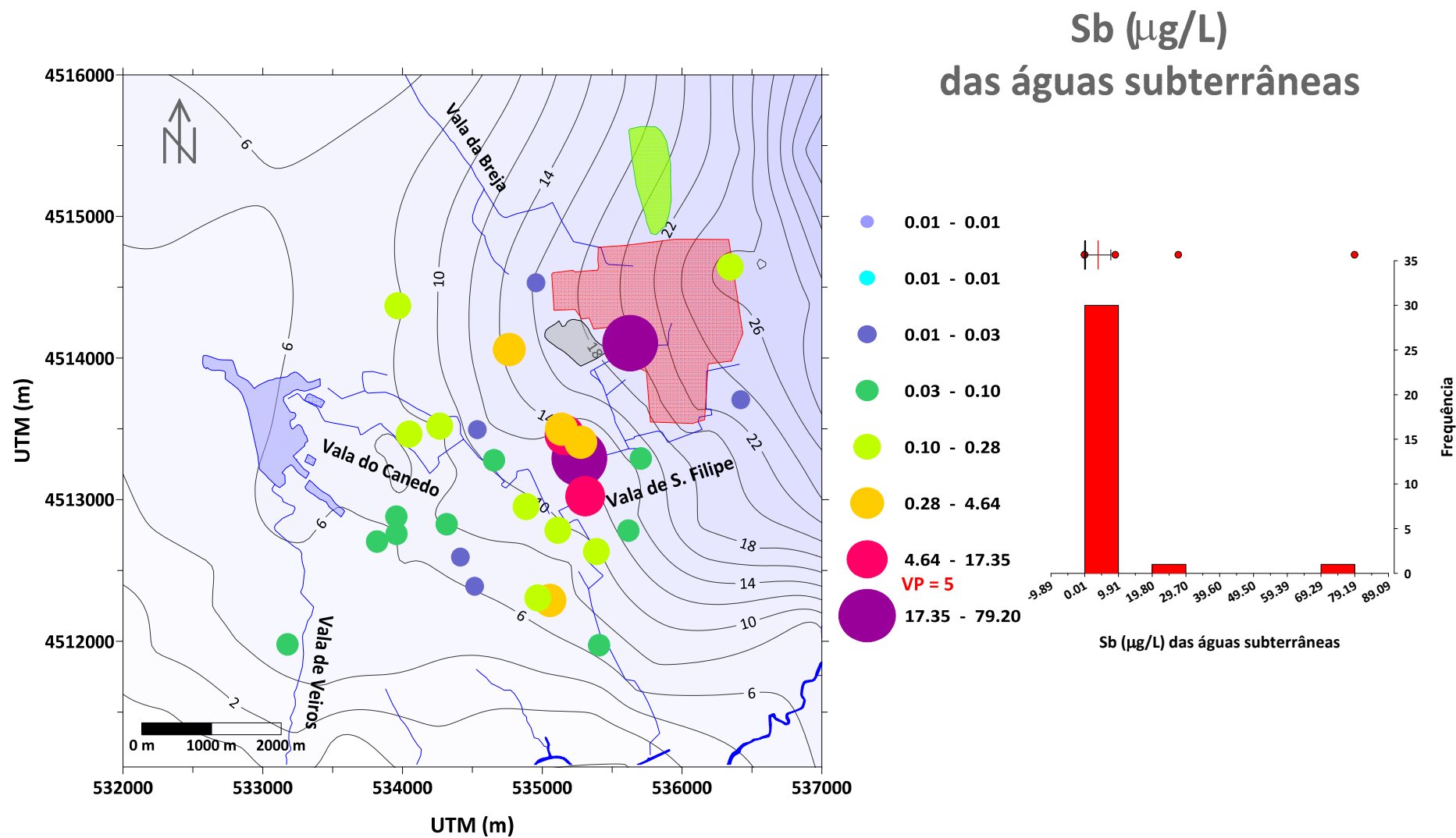




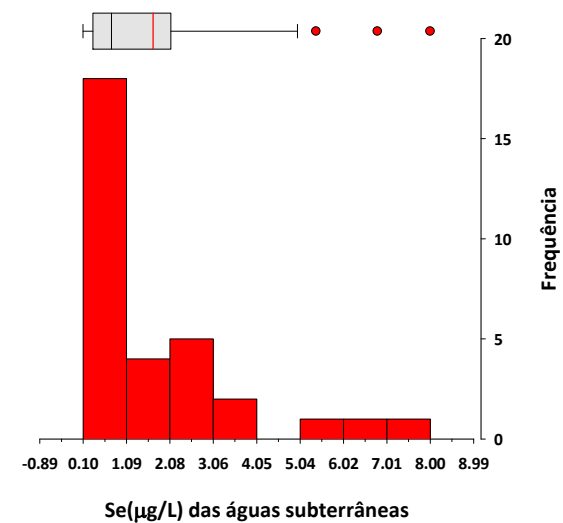
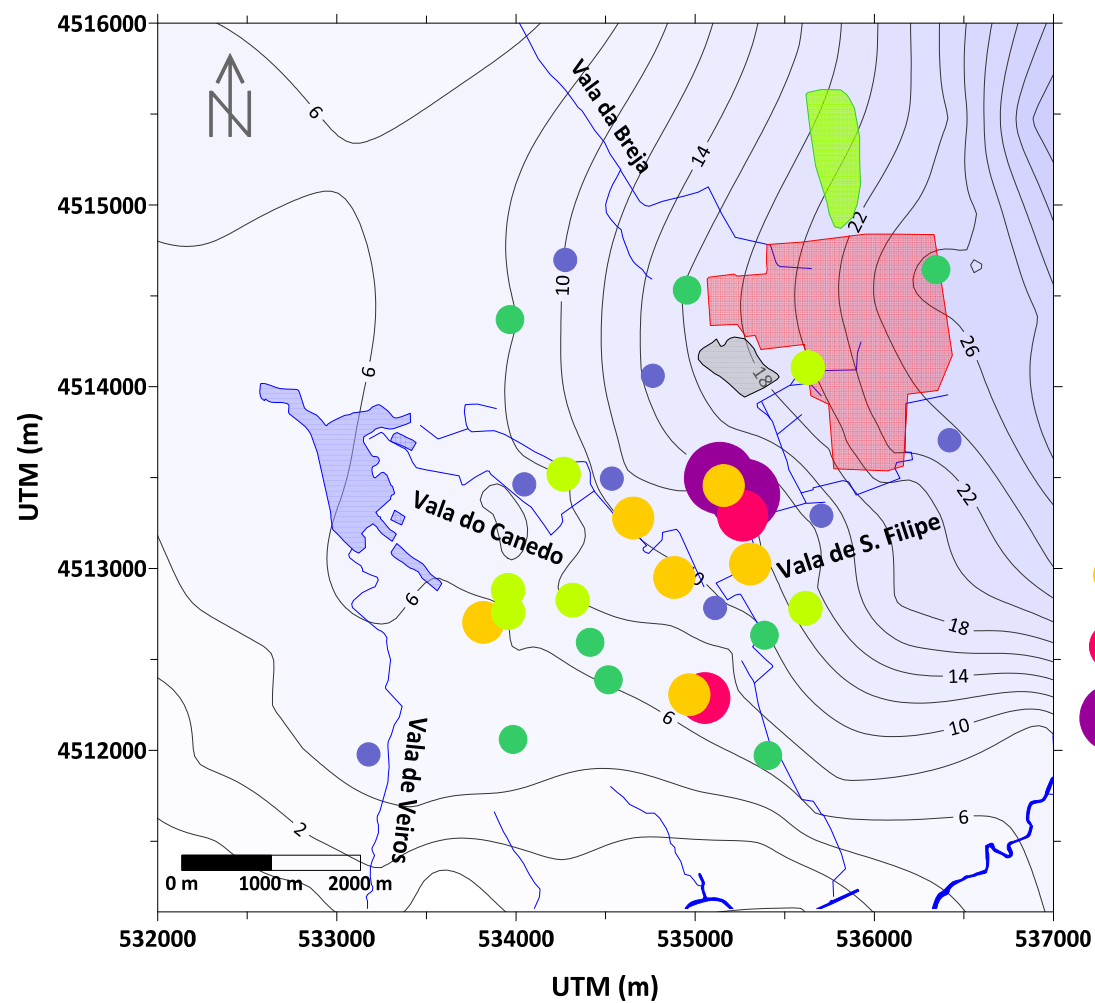


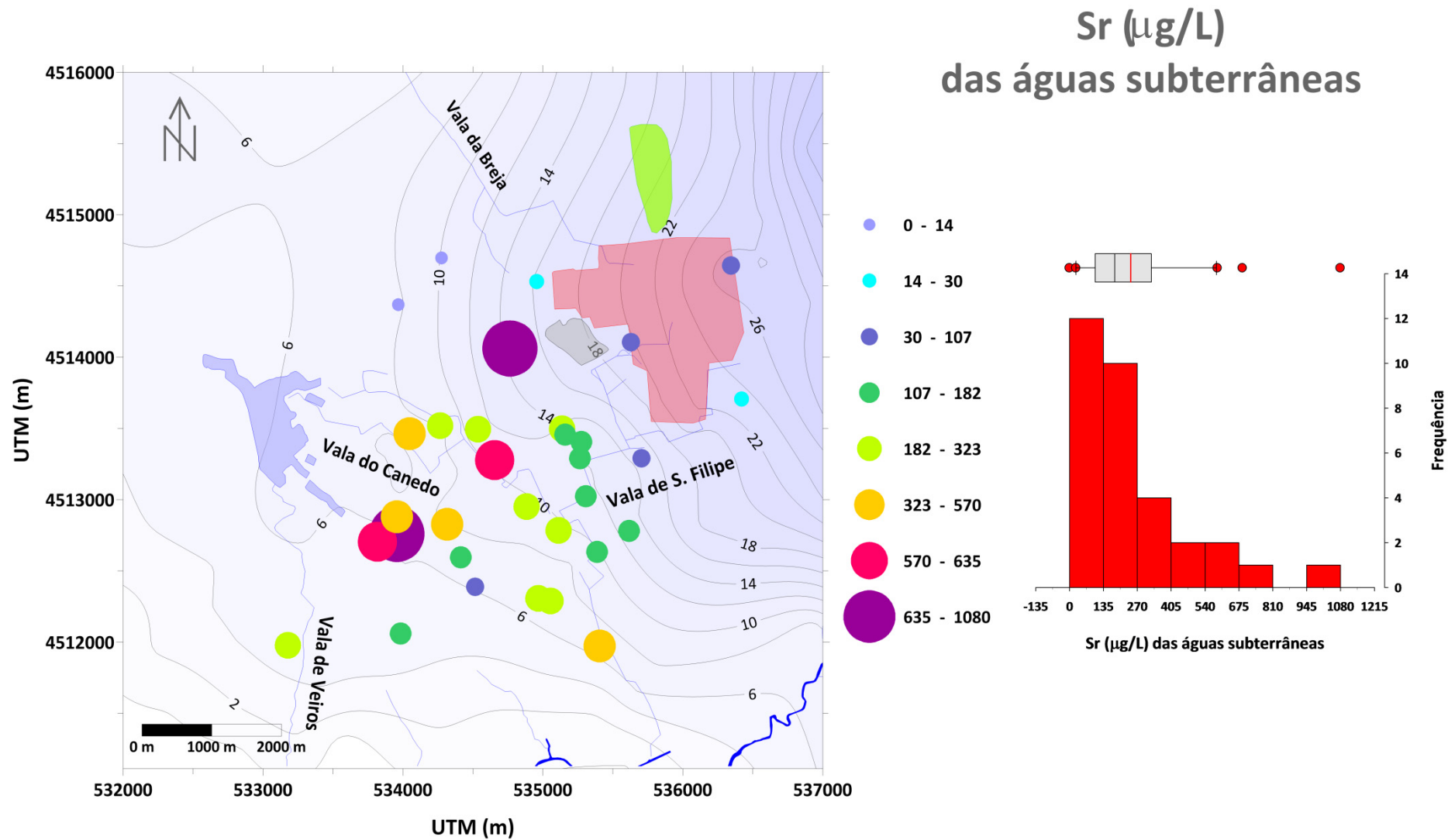


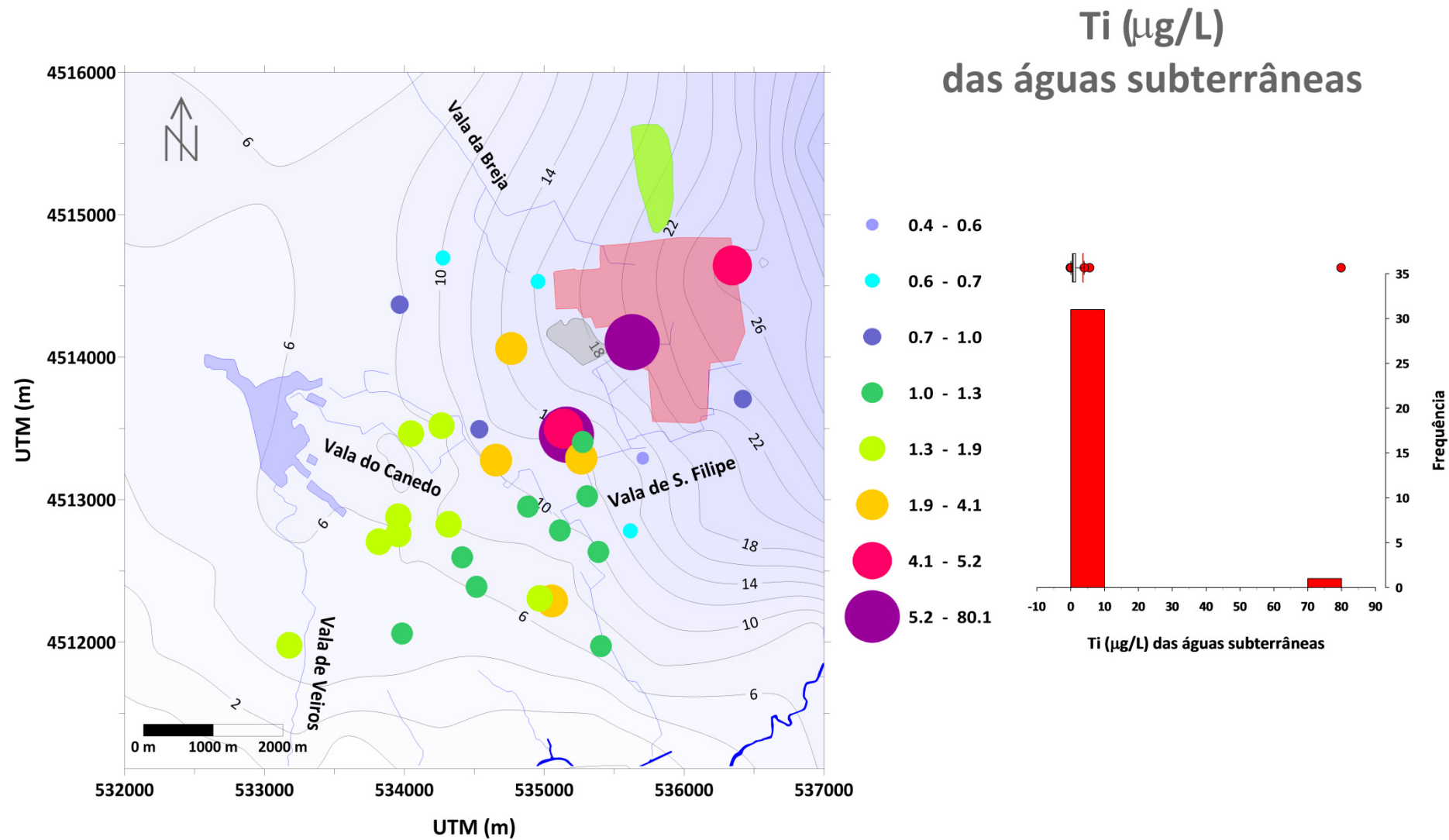


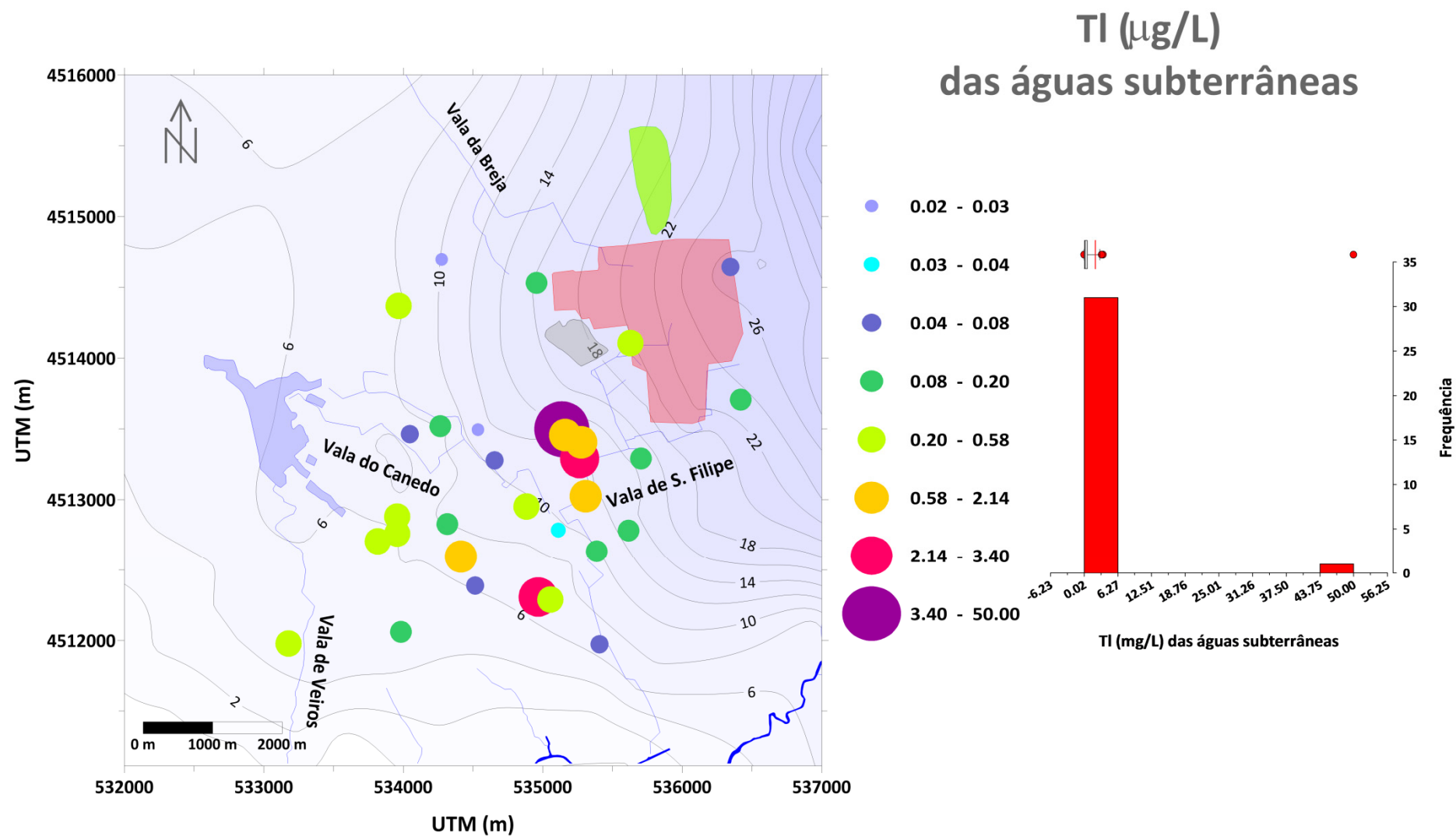


Se ($\mu\text{g/L}$) das águas subterrâneas

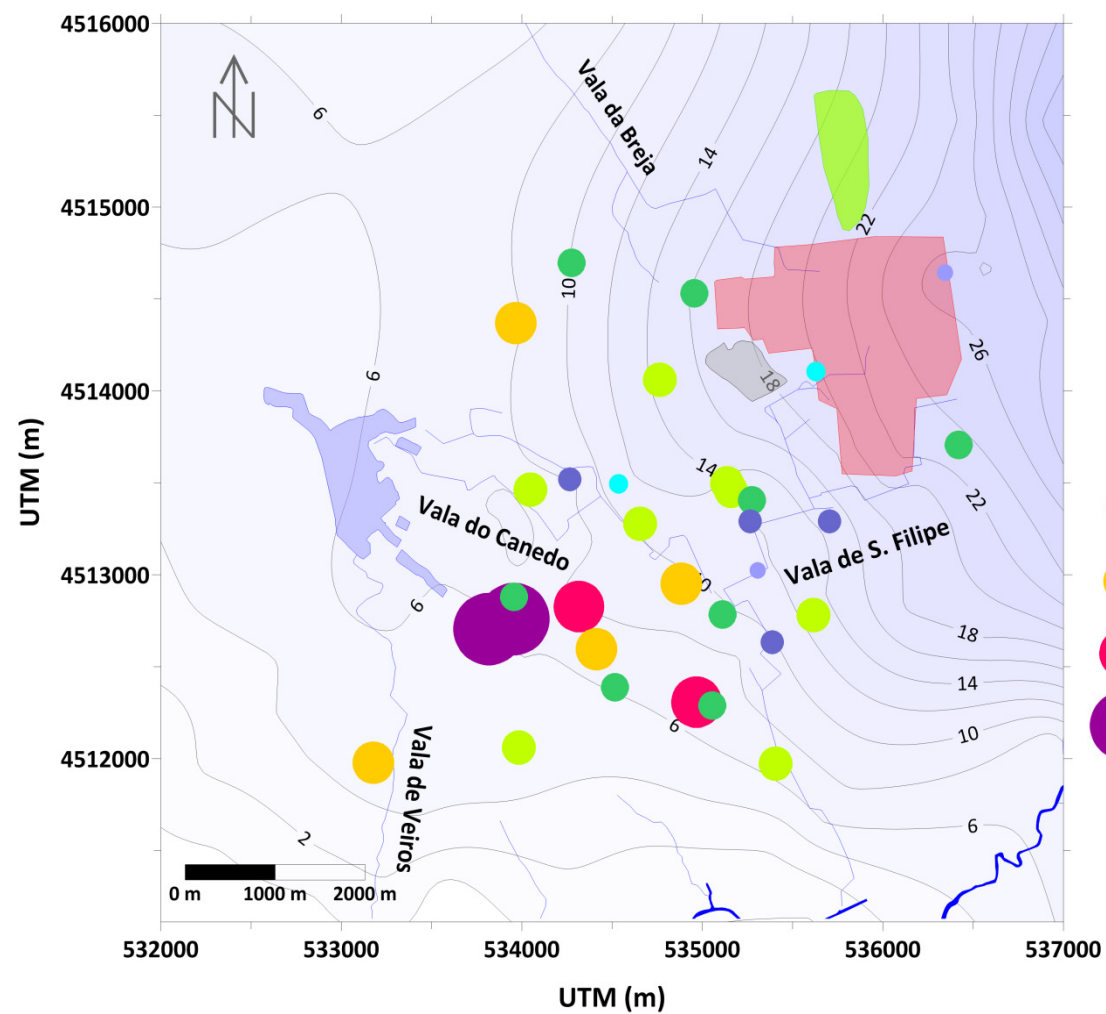




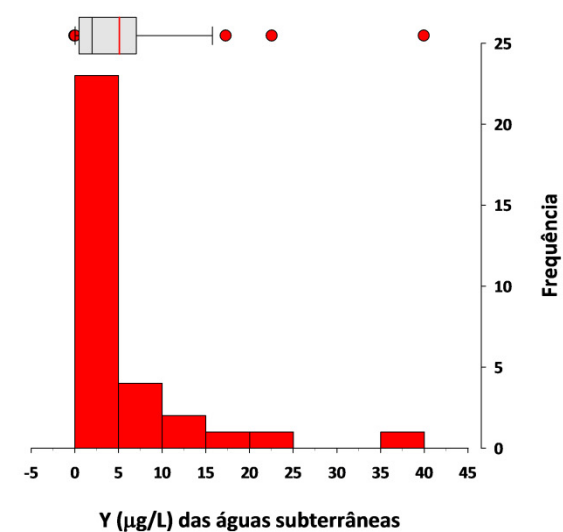
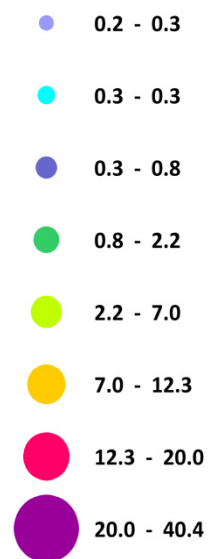


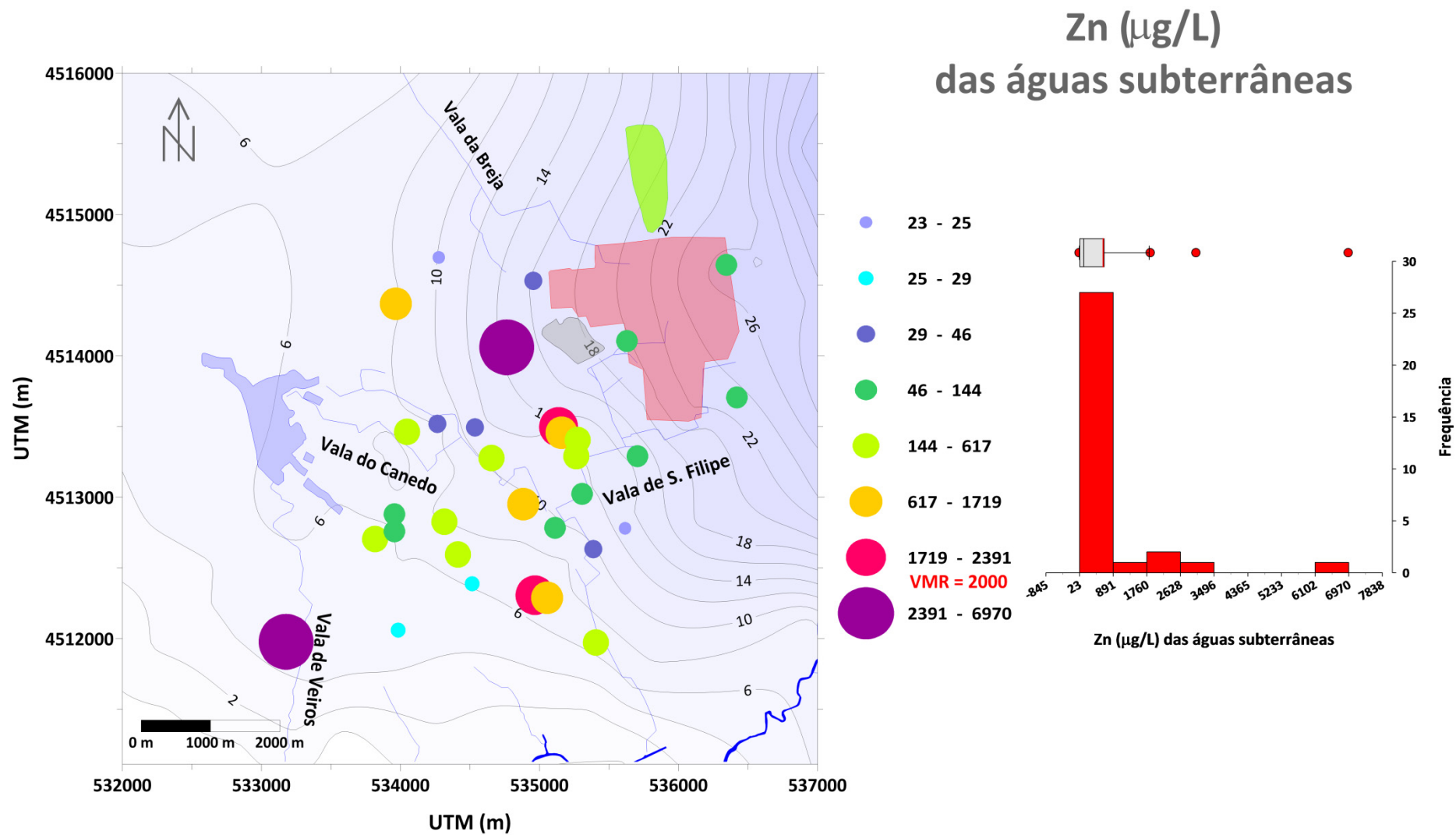






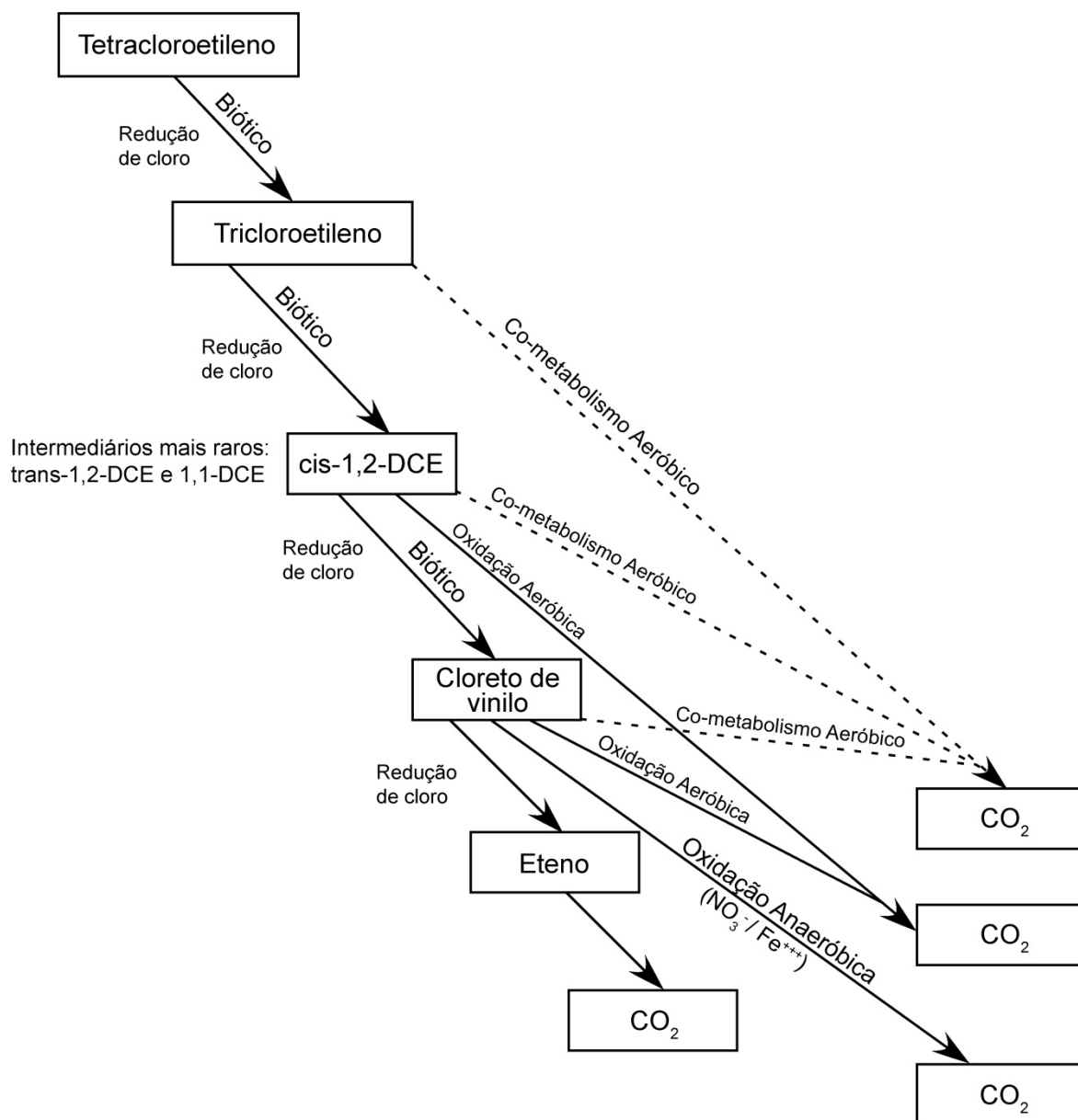
Y (µg/L) das águas subterrâneas





B.3-CADEIAS DE DEGRADAÇÃO DE CONTAMINATES

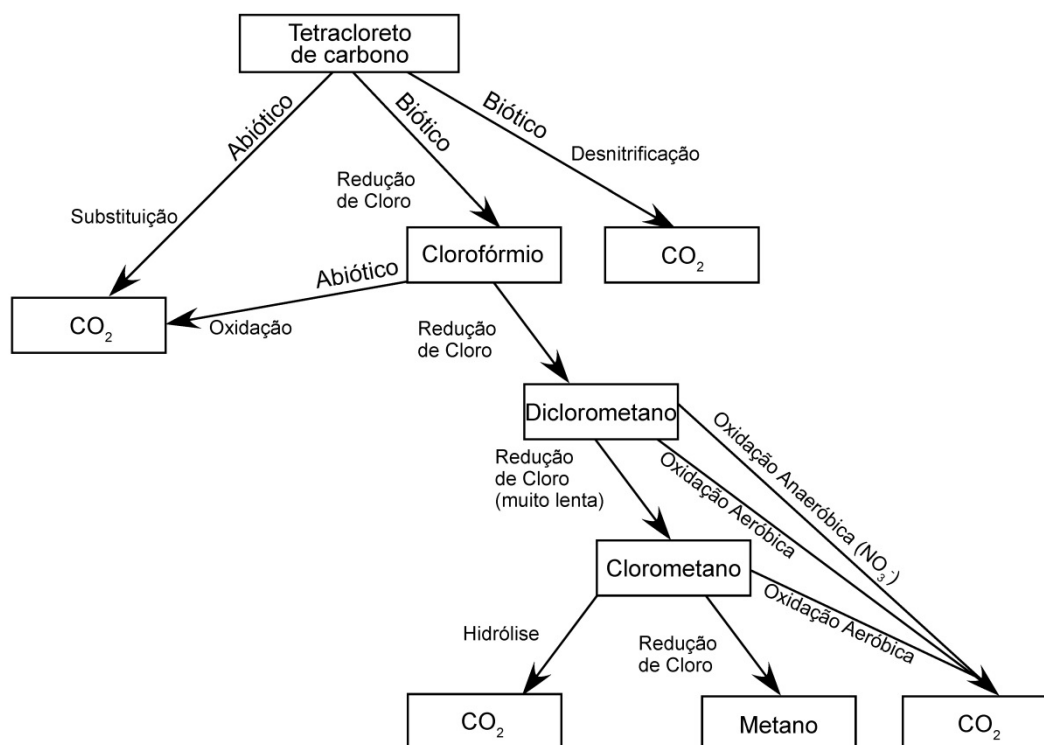
Cadeias de degradação dos cloroetilenos



DCE - Dicloroetileno

Fonte: US EPA (1998, 2001) in Wisconsin Department of Natural Resources.

Cadeias de degradação dos clorometanos



Fonte: Leisinger *et al.* (1994); US EPA (1998); Van Eekert *et al.* (1998); Weidemeyer (1999); Yu and Smith (2000).

C

CONTAMINAÇÃO DA ZONA NÃO SATURADA

C.1. - Localização dos pontos de amostragem

Pontos de água	Coordenadas UTM		Toponímia
	Datum Europeu 1950		
	X (m)	Y (m)	
P 1	534967.7368	4512306.271	Breja do Meio
P 2	535054.4236	4512288.078	Canedo
P 3	535159.3308	4513456.577	Lagoa de Veiros
P 4	535136.8014	4513497.6397	Póvoa de Cima

C.2. – Datos de química de sedimentos

Amostras	CE	Cl	SO4	NO3	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S
	—	—	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001
	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%
	μS/cm	Cl	Cl	Cl	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-ICP	AR-ICP
P1_1	243	52.6	21.8	9.28	0.24	0.01	0.07	0.09	0.01	0.037	0.004	0.004
P1_2	108	9.8	22.9	2.65	0.15	< 0.01	0.09	0.05	< 0.01	0.019	0.002	0.004
P1_3	93	7.36	16.8	1.94	0.37	0.01	0.13	0.05	0.01	0.021	0.004	0.007
P1_4	68	4.61	11.4	1.15	0.49	0.03	0.12	0.04	0.01	0.021	0.004	0.01
P1_5	96	5.76	11.7	9.26	0.52	0.05	0.22	0.05	0.03	0.019	0.021	0.014
P1_6	124	7.96	7.76	25.4	0.47	0.07	0.31	0.06	0.05	0.017	0.039	0.019
P2_1	89.6	2.83	2.88	7.02	0.22	0.02	0.06	0.08	0.01	0.026	0.005	0.004
P2_2	49.5	1.82	4.35	3.96	0.2	0.01	0.06	0.05	0.01	0.021	0.003	0.003
P2_3	59.9	2.39	<1.1	4.02	0.53	0.02	0.25	0.06	0.05	0.018	0.01	0.009
P2_4	41	1.36	3.72	1.43	0.4	0.01	0.17	0.05	0.02	0.019	0.006	0.01
P2_5	47	0.48	2.96	2.61	0.66	0.03	0.29	0.07	0.04	0.018	0.016	0.014
P2_6	75	3.26	2.25	5.64	0.49	0.05	0.32	0.05	0.05	0.017	0.031	0.021
P3_1	500	139	45.8	<0.4	0.17	0.01	0.03	0.03	< 0.01	0.027	0.006	0.011
P3_2	529	148	46.8	<0.4	0.15	0.01	0.05	0.05	< 0.01	0.032	0.005	0.007
P3_3	421	115	45.7	<0.4	0.3	0.01	0.09	0.05	0.01	0.029	0.009	0.012
P3_4	317	73.7	42.9	<0.4	0.3	< 0.01	0.09	0.04	0.02	0.02	0.007	0.016
P3_5	265	53.1	40.1	<0.4	0.66	0.01	0.37	0.06	0.05	0.022	0.016	0.035
P3_6	176	37.6	18.5	<0.4	0.64	0.01	0.37	0.06	0.05	0.02	0.015	0.031
P4_1	141	21.4	22.6	<0.4	0.2	0.01	0.08	0.06	0.01	0.027	0.004	0.006
P4_2	145	22	25.5	<0.4	0.22	0.01	0.08	0.06	0.01	0.028	0.004	0.005
P4_3	128	19.1	21.1	3.4	0.44	0.01	0.14	0.04	< 0.01	0.023	0.007	0.007
P4_4	79	5.64	12.3	3.72	0.49	0.02	0.21	0.05	0.02	0.023	0.014	0.008
P4_5	112	2.22	11.8	14.6	0.38	0.14	0.25	0.06	0.03	0.019	0.111	0.008
P4_6	57	1.74	4.28	3.47	0.35	0.02	0.25	0.05	0.03	0.017	0.024	0.01
P4_7	58	4.12	2.17	1.95	0.26	0.02	0.18	0.05	0.02	0.018	0.021	0.009

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Amostras	Ti	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr
	%	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	0.01	0.002	0.1	5	1	0.5	0.1	0.02	0.01	0.01	0.1	0.5
	AR-ICP	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS
P1_1	< 0.01	0.051	0.4	< 5	4	19.2	0.1	0.04	0.01	4.96	0.3	1.3
P1_2	< 0.01	0.015	0.3	< 5	2	8.9	< 0.1	0.03	< 0.01	3.92	0.1	0.8
P1_3	< 0.01	0.014	1.2	< 5	2	10.1	0.1	0.04	< 0.01	4.77	0.3	1.7
P1_4	< 0.01	0.023	1.2	< 5	1	8.9	0.2	0.04	< 0.01	5.08	0.3	1.7
P1_5	< 0.01	0.022	6.5	< 5	2	12	0.2	0.13	0.04	9.35	0.5	2.8
P1_6	< 0.01	0.041	10.2	< 5	2	16.5	0.3	0.18	0.05	12.5	0.9	3.8
P2_1	< 0.01	0.032	0.7	< 5	2	16	0.1	0.04	0.01	6.42	0.3	1.1
P2_2	< 0.01	0.021	0.6	< 5	1	12.6	0.1	0.05	0.01	5.86	0.3	1.2
P2_3	0.01	0.013	2.1	< 5	3	21.3	0.2	0.1	0.02	12.1	0.9	3.8
P2_4	< 0.01	0.02	1	< 5	2	13.7	0.2	0.06	< 0.01	7.41	0.6	2.1
P2_5	0.01	0.016	3.4	< 5	2	15.1	0.3	0.12	0.04	11.9	0.9	3.8
P2_6	< 0.01	0.02	6	< 5	2	15.4	0.3	0.13	0.07	10.7	1.1	3.4
P3_1	< 0.01	0.019	0.5	< 5	< 1	8.1	0.1	0.04	< 0.01	4.31	0.2	0.8
P3_2	< 0.01	0.011	0.5	< 5	1	9.6	< 0.1	0.02	< 0.01	4.75	0.2	0.8
P3_3	0.01	0.017	0.5	< 5	2	13.1	0.2	0.11	0.02	8.43	0.3	2
P3_4	< 0.01	0.021	0.7	< 5	1	9.8	0.2	0.05	0.06	8.82	0.4	2
P3_5	0.01	0.02	3.5	< 5	2	14.9	0.5	0.14	0.05	18.1	1.2	4.9
P3_6	0.01	0.024	3.8	< 5	2	15.1	0.5	0.14	0.05	18	1.2	5.1
P4_1	< 0.01	0.018	35.6	< 5	1	12.4	< 0.1	0.04	0.01	5.82	0.3	1
P4_2	< 0.01	0.015	102	< 5	1	12.6	0.1	0.06	0.01	5.24	0.2	1.2
P4_3	< 0.01	0.01	446	< 5	1	8	0.1	0.05	0.01	6.28	0.3	1.7
P4_4	< 0.01	0.015	347	< 5	1	11.1	0.2	0.08	0.02	6.85	0.4	2.5
P4_5	0.01	0.011	47.4	< 5	1	11.8	0.2	0.08	0.02	10.4	0.7	2.2
P4_6	0.01	0.02	95	< 5	1	10.8	0.2	0.17	0.05	10.7	0.7	2.4
P4_7	< 0.01	0.016	63.1	< 5	1	8.9	0.2	0.11	0.05	8.09	0.5	2.4

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Amostras	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Ge	Gd	Hf	Hg	Ho	In
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
	0.02	0.01	0.001	0.1	0.1	0.02	0.1	0.1	0.1	5	0.1	0.02
	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	Hg-FIMS	AR-MS	AR-MS
P1_1	0.36	0.45	0.194	< 0.1	< 0.1	0.7	< 0.1	0.3	0.4	< 5	< 0.1	< 0.02
P1_2	0.26	0.39	0.122	< 0.1	< 0.1	0.55	< 0.1	0.2	0.3	< 5	< 0.1	< 0.02
P1_3	0.37	0.77	0.154	< 0.1	< 0.1	1.18	< 0.1	0.3	< 0.1	11	< 0.1	< 0.02
P1_4	0.35	0.72	0.172	< 0.1	< 0.1	0.97	< 0.1	0.3	0.1	8	< 0.1	< 0.02
P1_5	0.85	3.43	0.331	0.1	0.1	1.31	< 0.1	0.6	< 0.1	67	< 0.1	< 0.02
P1_6	1.22	6.24	0.462	0.2	0.1	1.38	< 0.1	0.8	< 0.1	100	< 0.1	< 0.02
P2_1	0.36	0.92	0.267	0.1	< 0.1	0.47	< 0.1	0.4	0.9	< 5	< 0.1	< 0.02
P2_2	0.34	0.58	0.226	< 0.1	< 0.1	0.48	< 0.1	0.4	0.4	< 5	< 0.1	< 0.02
P2_3	0.96	2.05	0.372	0.1	0.1	1.35	< 0.1	0.7	< 0.1	16	< 0.1	< 0.02
P2_4	0.54	0.73	0.239	< 0.1	< 0.1	0.81	< 0.1	0.5	0.2	9	< 0.1	< 0.02
P2_5	1.08	2.3	0.361	0.1	0.1	1.49	< 0.1	0.7	< 0.1	29	< 0.1	< 0.02
P2_6	1.09	3.83	0.389	0.2	0.1	1.36	< 0.1	0.7	< 0.1	56	< 0.1	< 0.02
P3_1	0.2	0.75	0.172	< 0.1	< 0.1	0.51	< 0.1	0.3	0.2	< 5	< 0.1	< 0.02
P3_2	0.28	0.43	0.181	< 0.1	< 0.1	0.77	< 0.1	0.3	< 0.1	< 5	< 0.1	< 0.02
P3_3	0.48	0.57	0.28	0.1	< 0.1	1.25	< 0.1	0.6	< 0.1	< 5	< 0.1	< 0.02
P3_4	0.62	0.78	0.278	0.1	< 0.1	1.35	< 0.1	0.5	< 0.1	9	< 0.1	< 0.02
P3_5	1.43	3.39	0.613	0.2	0.2	2.08	< 0.1	1.1	< 0.1	23	< 0.1	< 0.02
P3_6	1.41	3.5	0.579	0.2	0.2	2.03	< 0.1	1.1	< 0.1	25	< 0.1	< 0.02
P4_1	0.37	1.18	0.185	< 0.1	< 0.1	0.56	< 0.1	0.4	0.4	419	< 0.1	< 0.02
P4_2	0.33	3.12	0.173	< 0.1	< 0.1	0.54	< 0.1	0.3	0.4	323	< 0.1	< 0.02
P4_3	0.31	21.6	0.231	0.1	< 0.1	0.76	< 0.1	0.4	0.2	242	< 0.1	< 0.02
P4_4	0.55	24.1	0.248	0.1	< 0.1	1.37	< 0.1	0.4	0.1	308	< 0.1	< 0.02
P4_5	0.96	4.5	0.309	0.1	0.1	1.33	< 0.1	0.6	< 0.1	163	< 0.1	< 0.02
P4_6	0.82	21.5	0.334	0.1	0.1	1.12	< 0.1	0.6	< 0.1	443	< 0.1	< 0.02
P4_7	0.62	15.4	0.245	< 0.1	< 0.1	0.85	< 0.1	0.5	< 0.1	333	< 0.1	< 0.02

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Amostras	La	Li	Lu	Mn	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Re
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	0.5	0.1	0.1	1	0.01	0.1	0.02	0.1	0.01	0.1	0.1	0.001
	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS
P1_1	2.7	2.8	< 0.1	5	0.04	< 0.1	2.29	0.9	3.37	0.6	5.9	< 0.001
P1_2	2.1	1.5	< 0.1	4	< 0.01	< 0.1	1.74	0.5	2.77	0.5	3.7	< 0.001
P1_3	2.5	2.7	< 0.1	6	0.05	0.1	2.16	1.1	4.43	0.6	4.6	< 0.001
P1_4	2.7	3.7	< 0.1	6	0.08	0.1	2.33	1.8	4.43	0.6	3.8	< 0.001
P1_5	4.5	6.8	< 0.1	15	0.16	0.2	4.18	2.1	10.8	1.1	6.9	< 0.001
P1_6	6.1	10.2	< 0.1	29	0.22	0.3	5.42	3	16	1.5	10.7	< 0.001
P2_1	3.2	3	< 0.1	10	0.02	< 0.1	2.92	1.3	3.31	0.8	5.7	< 0.001
P2_2	2.9	3.2	< 0.1	7	< 0.01	< 0.1	2.72	1.1	2.8	0.7	4.5	< 0.001
P2_3	5.8	10.7	< 0.1	25	0.08	0.4	5.33	2.9	5.37	1.5	8.6	< 0.001
P2_4	3.7	5.7	< 0.1	12	0.03	0.2	3.41	2	3.22	0.9	5.2	< 0.001
P2_5	5.9	9.8	< 0.1	21	0.14	0.4	5.25	2.9	6.6	1.4	9.5	< 0.001
P2_6	5.2	10.3	< 0.1	50	0.21	0.2	4.72	2.8	11.1	1.3	9.4	< 0.001
P3_1	2.2	2	< 0.1	5	< 0.01	< 0.1	2.04	0.8	2.02	0.5	2.9	< 0.001
P3_2	2.5	1.9	< 0.1	5	< 0.01	< 0.1	2.17	0.7	2.44	0.6	3.9	< 0.001
P3_3	4.2	4.2	< 0.1	12	0.01	0.3	3.86	1	3.67	1	5.2	< 0.001
P3_4	4.4	5.5	< 0.1	8	0.05	0.2	3.96	1.2	4.17	1.1	5.3	< 0.001
P3_5	8.8	13.9	< 0.1	21	0.26	0.3	8	3.1	11.4	2.2	10.4	< 0.001
P3_6	8.7	13.4	< 0.1	22	0.28	0.4	7.75	3.4	10.2	2.1	10.9	< 0.001
P4_1	3.1	2.7	< 0.1	11	0.02	0.1	2.61	0.9	2.89	0.7	4.6	< 0.001
P4_2	2.7	2.9	< 0.1	8	0.01	< 0.1	2.31	0.9	3.83	0.6	4.5	< 0.001
P4_3	3	3.3	< 0.1	9	0.04	0.1	2.53	1.2	7.98	0.7	3.6	< 0.001
P4_4	3.3	4.5	< 0.1	13	0.1	0.2	2.84	1.2	7.29	0.8	6	< 0.001
P4_5	5	6.4	< 0.1	26	0.14	0.3	4.47	1.8	13	1.2	7.8	< 0.001
P4_6	5.3	5.8	< 0.1	29	0.16	0.2	4.54	2.2	17.8	1.3	7.4	< 0.001
P4_7	4	4.2	< 0.1	21	0.11	0.2	3.57	1.6	13.1	1	6	< 0.001

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Amostras	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Tl	Tm
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	0.02	0.1	0.1	0.1	0.05	0.5	0.05	0.1	0.02	0.1	0.02	0.1
	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS
P1_1	0.02	0.2	< 0.1	0.4	0.19	3.4	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.9	0.05	< 0.1
P1_2	0.04	< 0.1	< 0.1	0.3	0.17	2.2	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.7	0.03	< 0.1
P1_3	0.08	< 0.1	< 0.1	0.4	0.25	2.4	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.6	0.03	< 0.1
P1_4	0.09	0.1	0.3	0.4	0.21	2.6	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.7	0.03	< 0.1
P1_5	0.27	0.2	0.1	0.8	0.55	2.9	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.4	0.08	< 0.1
P1_6	0.42	0.2	0.2	1.1	0.77	3.7	< 0.05	0.1	< 0.02	0.3	0.12	< 0.1
P2_1	0.08	0.2	< 0.1	0.6	0.2	3.5	< 0.05	< 0.1	< 0.02	1.3	0.04	< 0.1
P2_2	0.05	0.1	< 0.1	0.5	0.18	2.5	< 0.05	< 0.1	< 0.02	1.2	0.04	< 0.1
P2_3	0.12	0.3	< 0.1	1	0.49	3.3	< 0.05	< 0.1	< 0.02	1.8	0.08	< 0.1
P2_4	0.08	0.2	< 0.1	0.6	0.27	2.4	< 0.05	< 0.1	< 0.02	1.5	0.05	< 0.1
P2_5	0.17	0.3	< 0.1	0.9	0.54	3.4	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.8	0.07	< 0.1
P2_6	0.23	0.1	< 0.1	0.9	0.58	4.2	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.3	0.08	< 0.1
P3_1	0.03	< 0.1	< 0.1	0.4	0.14	2.4	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.5	0.02	< 0.1
P3_2	0.04	< 0.1	< 0.1	0.4	0.21	2.9	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.3	0.02	< 0.1
P3_3	0.07	0.1	< 0.1	0.8	0.34	3	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.5	0.04	< 0.1
P3_4	0.07	< 0.1	< 0.1	0.7	0.41	2.3	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.2	0.04	< 0.1
P3_5	0.16	0.3	0.1	1.5	0.76	3.2	< 0.05	0.1	< 0.02	0.4	0.09	< 0.1
P3_6	0.17	0.4	0.3	1.5	3.18	3.1	< 0.05	0.1	< 0.02	0.4	0.09	< 0.1
P4_1	0.49	0.1	< 0.1	0.5	0.22	2.9	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.9	0.1	< 0.1
P4_2	0.73	< 0.1	0.2	0.4	0.19	3	< 0.05	< 0.1	< 0.02	1	0.07	< 0.1
P4_3	1.73	0.1	0.2	0.5	0.2	2.2	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.7	0.05	< 0.1
P4_4	1.72	0.2	0.4	0.5	0.38	2.7	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.7	0.07	< 0.1
P4_5	0.5	0.3	< 0.1	0.8	0.5	3.4	< 0.05	< 0.1	< 0.02	1.3	0.1	< 0.1
P4_6	0.67	0.3	0.1	0.8	0.55	3	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.9	0.1	< 0.1
P4_7	0.44	0.2	0.1	0.6	0.46	2.5	< 0.05	< 0.1	< 0.02	0.7	0.09	< 0.1

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

Amostras	U	V	Y	Yb	W	Zn	Zr	CIC
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm meq/100 g
	0.1	1	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	—
	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	AR-MS	—
P1_1	0.4	1	0.96	< 0.1	< 0.1	3.5	23.4	3.2
P1_2	0.2	< 1	0.53	< 0.1	< 0.1	1	12.5	2.6
P1_3	0.3	2	0.6	< 0.1	< 0.1	4.3	4.5	6.2
P1_4	0.3	3	0.63	< 0.1	< 0.1	4.1	6.1	20.4
P1_5	0.6	3	1.1	< 0.1	0.1	15.1	0.5	3
P1_6	0.8	5	1.62	0.1	0.1	30.6	0.4	3
P2_1	0.5	1	1.18	< 0.1	< 0.1	1.6	35.1	0.6
P2_2	0.3	1	0.83	< 0.1	< 0.1	0.9	17.6	0.8
P2_3	0.6	4	1.22	< 0.1	< 0.1	8	4.4	1.4
P2_4	0.4	3	0.76	< 0.1	< 0.1	3	9.1	1
P2_5	0.6	5	1.24	< 0.1	< 0.1	12.3	0.6	2.2
P2_6	0.7	4	1.4	0.1	0.1	22.6	0.3	3.4
P3_1	0.2	< 1	0.71	< 0.1	< 0.1	3.5	9.3	2.4
P3_2	0.2	< 1	0.65	< 0.1	< 0.1	3.4	0.8	3.2
P3_3	0.4	2	1.11	< 0.1	< 0.1	11.3	2.8	3
P3_4	0.4	2	0.98	< 0.1	< 0.1	17.6	0.5	3.6
P3_5	0.9	6	2.2	0.2	< 0.1	20.3	0.3	7.2
P3_6	0.9	6	2.14	0.2	< 0.1	21.8	0.5	6.2
P4_1	0.4	1	0.76	< 0.1	< 0.1	3.6	17.8	2
P4_2	0.5	1	0.76	< 0.1	< 0.1	1.4	19.6	1.6
P4_3	0.3	2	0.91	< 0.1	< 0.1	1.6	9.1	4.2
P4_4	0.4	3	1.03	< 0.1	< 0.1	5.5	6.1	4.2
P4_5	0.6	3	1.01	< 0.1	< 0.1	10.8	4.6	6.8
P4_6	0.6	3	1.14	< 0.1	< 0.1	18.8	3.1	3.8
P4_7	0.4	2	0.86	< 0.1	< 0.1	14.5	3	2.8

Nota: o sinal < indica concentrações abaixo do limite de detecção.

D

MODELAÇÃO DO FLUXO

Medidas estatísticas de avaliação da calibração do modelo

▪ Valores residuais da calibração

Os valores residuais da calibração (R_i) são definidos pela diferença entre os valores calculados (X_{cal}) e os valores observados (X_{obs}) nos pontos seleccionados $i \rightarrow n$, de acordo com a equação:

$$R_i = X_{cal} - X_{obs}$$

▪ Valor residual médio

O valor residual médio ($\bar{R}$) é uma medida da média dos valores residuais definida pela equação:

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i$$

▪ Média dos valores residuais absolutos

A média dos valores residuais absolutos é semelhante à média dos valores residuais tratando-se porém de uma medida da média dos valores residuais absolutos definido pela equação:

$$|\bar{R}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |R_i|$$

▪ Desvio-padrão da estimativa

O desvio-padrão da estimativa (DPE) é uma medida da variabilidade dos valores residuais em torno do valor residual esperado, e é expresso pela equação:

$$DPE = \sqrt{\frac{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R}_i)^2}{n}}$$

▪ Desvio quadrático médio

O desvio quadrático médio ou o erro quadrático médio (DQM) é uma medida das diferenças entre os valores calculados e os valores observados, e é definido pela equação:

$$DQM = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i^2}$$

▪ Desvio quadrático médio normalizado

O desvio quadrático médio normalizado corresponde ao quociente, expresso em percentagem, entre o desvio quadrático médio e a máxima diferença entre valores observados, e é definido pela equação:

$$DQM \text{ normalizado} = \frac{DQM}{(X_{obs})_{\text{máx}} - (X_{obs})_{\text{min}}}$$