

**METODOLOGIAS PARA  
A REABILITAÇÃO  
DE AQUÍFEROS POLUÍDOS**

**Teresa Barbosa Eira Leitão de Lobo Ferreira**

**METODOLOGIAS PARA  
A REABILITAÇÃO  
DE AQUÍFEROS POLUÍDOS**


**Teresa Barbosa Eira Leitão de Lobo Ferreira**

Licenciada em Geologia

Dissertação elaborada no Laboratório Nacional de Engenharia Civil  
para obtenção do grau de Doutor em Geologia  
pela Universidade de Lisboa

LNEC • 1997



  
23/4/1998

Teses e Programas de Investigação LNEC é uma colecção editorial do Laboratório Nacional de Engenharia Civil destinada a divulgar os trabalhos de investigação realizados no LNEC e de que resultaram Teses apresentadas em concurso para Investigador Auxiliar do LNEC, Teses de Doutoramento apresentadas em Universidades portuguesas e estrangeiras, e Programas de Investigação apresentados em concurso para Investigador Coordenador do LNEC.

**Editado na mesma colecção:**

- TPI 6 SILVEIRA, A. Paulo — *A influência das acções térmicas no comportamento de pontes de betão armado pré-esforçado.* (1996)
- TPI 7 PALMA, João C. — *Controlo da máquina assíncrona trifásica com ondulado de tensão: Desenvolvimento e simplificação de técnicas de controlo vectorial.* (1996)
- TPI 8 MARECOS, Helena — *Contributo para a utilização de águas residuais tratadas para irrigação em Portugal.* (1996)
- TPI 9 BAPTISTA, António M. — *Modèle non linéaire géométrique et matériel fondé sur l'analyse des déformations globales des sections: Application à l'étude de l'influence des défauts des profilés de construction métallique.* (1996)
- TPI 10 HENRIQUES, Rui G. — *Os sistemas de informação geográfica e a modelação hidrológica no domínio das águas superficiais.* (1996)

Copyright © Laboratório Nacional de Engenharia Civil  
Sector de Edições do CDIT  
Av. Brasil, 101 - 1799 Lisboa Codex

Edição 1997

Tiragem: 100 exemplares

Palavras-chave: Poluição de águas subterrâneas / Simulação numérica / Controle de poluição / Reabilitação de aquíferos

Keywords: Groundwater pollution / Simulation / Pollution control / Aquifers rehabilitation

CDU 556:388(043)

ISBN: 972-49-1733-9

Impressão: Sector de Artes Gráficas - LNEC

---

## RESUMO

---

No trabalho que se apresenta desenvolve-se uma metodologia original para o planeamento e o desenvolvimento de estudos de reabilitação de aquíferos poluídos.

O objectivo principal do estudo centra-se na análise e na sistematização das técnicas presentemente disponíveis para a reabilitação de águas subterrâneas poluídas, por forma a estabelecer critérios adequados à sua selecção, em função do tipo de problema de poluição hídrica e da situação hidrogeoquímica em presença.

O trabalho desenvolve-se em três partes principais.

A primeira parte (capítulo segundo até ao quinto) consiste na revisão dos conhecimentos necessários ao desenvolvimento do tema central da reabilitação de aquíferos poluídos. Apresentam-se os aspectos principais sobre a poluição de águas subterrâneas, com uma análise sistemática dos principais tipos de fontes da poluição hídrica, sobre os processos de transporte de poluentes e sobre a previsão do seu comportamento no meio subterrâneo, e finaliza-se com uma apreciação global sobre os métodos e os processos mais indicados para a caracterização e a monitorização de águas subterrâneas poluídas.

Na segunda parte (capítulo sexto) desenvolve-se o tema central sobre a reabilitação de aquíferos poluídos. Apresentam-se as diversas etapas do desenvolvimento de um plano de reabilitação e introduzem-se as medidas de contenção e/ou de minimização da poluição e, também, as tecnologias físicas, químicas e biológicas disponíveis para a reabilitação de aquíferos contaminados.

A análise efectuada nesta etapa fornece os elementos necessários para permitir a correcta selecção das tecnologias de reabilitação mais adequadas à resolução de um determinado problema de poluição de aquíferos. Para auxiliar na selecção de métodos de reabilitação,

propõe-se um diagrama de decisão e apoio à reabilitação de aquíferos poluídos, através do qual é possível obter uma resposta quanto ao método que, numa primeira análise, surge como mais indicado para resolver um determinado problema de poluição. Apresenta-se também um quadro síntese das tecnologias de reabilitação disponíveis, suas limitações e desenvolvimento actual. Ainda sobre este tema, são definidos os dados que interessa caracterizar para auxiliar na selecção de tecnologias de reabilitação e são determinados os tempos e custos associados à implementação das tecnologias.

O sétimo capítulo constitui a terceira etapa do estudo. O seu propósito é validar a metodologia apresentada na primeira e na segunda etapas do trabalho. Efectua-se a sua aplicação prática a um caso real de poluição de águas subterrâneas e define-se a estratégia considerada mais indicada para a sua reabilitação. O caso seleccionado é o aquífero superficial de Estarreja. Foram desenvolvidos e aplicados a esse aquífero, durante cerca de quatro anos, os critérios e os métodos tratados neste estudo.

Finaliza-se o texto com a apresentação de uma síntese conclusiva do estudo e com sugestões de temas para trabalhos de investigação futura no domínio da reabilitação de águas subterrâneas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poluição de águas subterrâneas; comportamento de poluentes em águas subterrâneas; monitorização de águas subterrâneas; simulação numérica do escoamento e do transporte; controle da poluição; reabilitação de aquíferos; proposta para a reabilitação do aquífero quaternário superficial de Estarreja.

---

## ABSTRACT

---

In this work an original methodology for the design and development of polluted aquifer rehabilitation studies is developed.

The main purpose of this study is the analysis and systematisation of the technologies presently available for the rehabilitation of polluted aquifers. This work aims at establishing appropriate criteria for the selection of technologies for cleaning up polluted sites, depending on the type of groundwater pollution problem and on hydrogeochemical conditions.

This work is developed in three main parts.

In the first part of this study (from chapter 2 to chapter 5) a review is presented of the background issues relevant to the development of the main topic of rehabilitation of polluted aquifers. The basic concepts of groundwater pollution, the primary potential pollution sources, the main processes of pollutant transport in subsoil, and the most suitable methods for characterising and monitoring groundwater are analysed.

In the second part of the work (chapter 6) the central issue of this thesis concerning groundwater rehabilitation is developed. The different steps of a rehabilitation design project are introduced. This includes the measures to contain and minimise the pollution spreading, and also the physical, chemical and biological technologies available for the rehabilitation of polluted aquifers.

The analysis performed in chapter six gives the necessary background for the selection of appropriate rehabilitation technologies for the restoration of polluted aquifers. To help in this selection a decision chart is presented as well as a table with descriptions of the main cleanup technologies, their limitations and present state of development. Furthermore, the

data necessary for selecting the most appropriate remediation technologies, and the time and costs associated with each technology are described.

In chapter seven the third part of the study is developed. Its purpose is to validate the methodology presented in the first two parts of this work. The methodology proposed and the criteria developed are applied to a case-study of polluted groundwater. The best solution and strategy to rehabilitate the aquifer under study are defined. The case-study selected is the superficial quaternary located in Estarreja.

The text ends with a summary and conclusions, and with suggestions for further research in the field of groundwater rehabilitation.

**KEY-WORDS:** Groundwater pollution; processes determining the behaviour of pollutants in groundwater; groundwater monitoring; numerical simulation of flow and transport; pollution control; rehabilitation of polluted aquifers; proposal for the rehabilitation of the quaternary superficial aquifer of Estarreja.

# METODOLOGIAS PARA A REABILITAÇÃO DE AQUÍFEROS POLUÍDOS

---

## ÍNDICE DO TEXTO

---

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 SOBRE O TEMA	1
1.2 SOBRE A ESTRUTURA DO ESTUDO DESENVOLVIDO	4
<b>2 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: ASPECTOS GLOBAIS QUANTITATIVOS E QUALITATIVOS</b>	<b>7</b>
2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS	7
2.2 ASPECTOS QUALITATIVOS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	9
2.3 IMPORTÂNCIA E USO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	11
<b>3 FONTES DA POLUIÇÃO HÍDRICA</b>	<b>15</b>
3.1 INTRODUÇÃO	15
3.2 POLUIÇÃO PONTUAL	17
3.3 POLUIÇÃO DIFUSA	17
3.4 POLUIÇÃO LINEAR	18
3.5 FONTES DE ORIGEM INDUSTRIAL	18
3.6 FONTES DE ORIGEM URBANA	22
3.7 FONTES DE ORIGEM AGRÍCOLA	24
3.8 ÍNDICES DE QUALIDADE/POLUIÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	26
<b>4 TRANSPORTE E COMPORTAMENTO DE POLUENTES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</b>	<b>33</b>
4.1 INTRODUÇÃO	33
4.2 PROCESSOS DO TRANSPORTE DE POLUENTES	35
4.2.1 <i>Considerações gerais</i>	35
4.2.2 <i>Processos físicos</i>	39
4.2.3 <i>Processos químicos</i>	39
4.2.4 <i>Processos biológicos</i>	46
4.3 ASPECTOS DO TRANSPORTE EM DIFERENTES HORIZONTES DO SUBSOLO	46



4.3.1	<i>Considerações gerais</i>	46
4.3.2	<i>Zona vadosa</i>	47
4.3.3	<i>Zona saturada</i>	51
4.4	<b>COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO HIDROQUÍMICA DE ALGUNS ELEMENTOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</b>	54
4.4.1	<i>Considerações gerais</i>	54
4.4.2	<i>Compostos azotados</i>	55
4.4.3	<i>Metais pesados</i>	62
4.4.4	<i>Orgânicos e pesticidas</i>	73
4.4.5	<i>Outros</i>	86
<b>5</b>	<b><u>MONITORIZAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</u></b>	<b>89</b>
5.1	<b>INTRODUÇÃO</b>	89
5.2	<b>OBJECTIVOS DA MONITORIZAÇÃO</b>	91
5.3	<b>REDES DE MONITORIZAÇÃO</b>	92
5.3.1	<i>Tipos de redes de monitorização</i>	92
5.3.2	<i>Aspectos a considerar para o planeamento de uma rede de monitorização</i>	94
5.4	<b>FUROS DE MONITORIZAÇÃO</b>	97
5.4.1	<i>Características gerais</i>	97
5.4.2	<i>Seleccção dos métodos de perfuração</i>	99
5.4.3	<i>Tipo de furos</i>	100
5.4.4	<i>Material de construção dos furos</i>	105
5.5	<b>TIPO DE POLUENTES E SUA INFLUÊNCIA NO PLANEAMENTO DA MONITORIZAÇÃO</b>	108
5.6	<b>MONITORIZAÇÃO E AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</b>	111
5.6.1	<i>Monitorização em condições estáticas</i>	111
5.6.2	<i>Monitorização em condições dinâmicas</i>	113
5.6.2.1	<i>Considerações gerais</i>	113
5.6.2.2	<i>Dispositivos de amostragem</i>	114
5.6.2.3	<i>Frequência de amostragem</i>	115
5.6.2.4	<i>Processos de amostragem</i>	117
5.6.2.5	<i>Parâmetros a analisar</i>	118
5.7	<b>CONSIDERAÇÕES SOBRE A MONITORIZAÇÃO DA ZONA VADOSA</b>	119
<b>6</b>	<b><u>TECNOLOGIAS PARA A REABILITAÇÃO DE AQUÍFEROS POLUÍDOS</u></b>	<b>123</b>
6.1	<b>INTRODUÇÃO</b>	123
6.2	<b>REVISÃO DO ESTADO ACTUAL DE CONHECIMENTOS</b>	126
6.3	<b>ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DE UM PLANO DE REABILITAÇÃO</b>	129
6.4	<b>CONSIDERAÇÕES SOBRE OS NÍVEIS DE QUALIDADE A ATINGIR</b>	131
6.5	<b>MEDIDAS DE CONTENÇÃO DA POLUIÇÃO</b>	133
6.5.1	<i>Considerações gerais</i>	133
6.5.2	<i>Medidas físicas</i>	135
6.5.3	<i>Medidas hidrodinâmicas</i>	137

<b>6.6 TECNOLOGIAS FÍSICAS DE REABILITAÇÃO</b>	<b>139</b>
6.6.1 <i>Considerações gerais</i>	139
6.6.2 <i>Caracterização dos sistemas de bombagem e de tratamento</i>	140
6.6.2.1 <i>Considerações gerais</i>	140
6.6.2.2 <i>Extensão de um sistema piloto</i>	141
6.6.2.3 <i>Curvas tipo para delimitação de zona de captura</i>	142
6.6.2.4 <i>Modelação e ajustamento de resultados por tentativa e erro</i>	144
6.6.2.5 <i>Técnicas de simulação/optimização</i>	144
6.6.3 <i>Campo de aplicação de tecnologias de bombagem e de tratamento</i>	146
6.6.4 <i>Limitações na aplicação de tecnologias de bombagem e de tratamento</i>	148
6.6.5 <i>Processos complementares da reabilitação por bombagem e tratamento</i>	153
6.6.5.1 <i>Bombagem descontínua</i>	153
6.6.5.2 <i>Reinjecção de água no aquífero</i>	154
6.6.5.3 <i>Outras alternativas</i>	155
6.6.6 <i>Investigação preliminar à aplicação de tecnologias físicas de tratamento</i>	156
<b>6.7 TECNOLOGIAS QUÍMICAS DE REABILITAÇÃO IN SITU</b>	<b>157</b>
6.7.1 <i>Considerações gerais</i>	157
6.7.2 <i>Campo de aplicação de tecnologias de reabilitação química</i>	161
6.7.3 <i>Desadsorção</i>	162
6.7.4 <i>Oxidação</i>	164
6.7.5 <i>Ionização</i>	165
6.7.6 <i>Precipitação química</i>	166
6.7.6.1 <i>Considerações gerais</i>	166
6.7.6.2 <i>Descrição de alguns processos mais utilizados</i>	168
6.7.7 <i>Exemplos de utilização conjunta de tecnologias químicas/biológicas e químicas/físicas</i>	171
6.7.7.1 <i>Considerações gerais</i>	171
6.7.7.2 <i>Processos químicos/biológicos</i>	171
6.7.7.3 <i>Processos químicos/físicos</i>	176
<b>6.8 BIOTECNOLOGIAS DE REABILITAÇÃO IN SITU</b>	<b>179</b>
6.8.1 <i>Considerações gerais</i>	179
6.8.2 <i>Aspectos globais sobre a aplicação de biotecnologias de reabilitação in situ</i>	181
6.8.2.1 <i>Requisitos para a aplicação de biotecnologias de reabilitação in situ</i>	181
6.8.2.2 <i>Limitações na aplicação de biotecnologias de reabilitação in situ</i>	184
6.8.2.3 <i>Investigação preliminar à aplicação da bioreabilitação</i>	187
6.8.3 <i>Metodologias adoptadas</i>	189
6.8.4 <i>Campo de aplicação de biotecnologias</i>	190
6.8.5 <i>Bioreabilitação in situ por processos de circulação de fluidos</i>	194
6.8.5.1 <i>Aspectos gerais</i>	194
6.8.5.2 <i>Injecção de oxigénio</i>	198
6.8.5.3 <i>Injecção de peróxido de hidrogénio</i>	203
6.8.5.4 <i>Outras fontes alternativas: ozono e microdispersão de ar</i>	207

6.8.5.5 <i>Tecnologias de degradação anaeróbia</i>	208
6.8.5.6 <i>Bioreabilitação in situ por co-metabolismo</i>	213
6.8.5.7 <i>Injecção de nutrientes</i>	216
6.8.5.8 <i>Técnicas para reduzir a tensão na interface água/polvente</i>	220
6.8.6 <i>Bioreabilitação in situ por processos de injecção de ar</i>	221
6.8.6.1 <i>Aspectos gerais</i>	221
6.8.6.2 <i>Ventilação da zona vadosa visando a biodegradação</i>	222
6.8.6.3 <i>Injecção de ar na zona saturada</i>	225
6.8.7 <i>Bioreabilitação por alternância cíclica da superfície freática</i>	228
6.8.8 <i>Bioreabilitação in situ por tratamento com barreiras permeáveis</i>	232
6.8.9 <i>Bioreabilitação pela introdução de organismos aclimatizados</i>	235
6.9 <b>SELECÇÃO DOS PROCESSOS DE REABILITAÇÃO</b>	239
6.10 <b>CUSTOS E TEMPO DE REABILITAÇÃO</b>	246
<b>7 DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO PARA A REABILITAÇÃO DE UM AQUÍFERO DA REGIÃO DE ESTARREJA</b>	<b>249</b>
<hr/>	
7.1 <b>INTRODUÇÃO</b>	249
7.2 <b>SELECÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b>	252
7.3 <b>CARACTERIZAÇÃO GERAL DA REGIÃO</b>	254
7.3.1 <i>Introdução</i>	254
7.3.2 <i>Aspectos globais da morfologia e do clima</i>	255
7.3.3 <i>Enquadramento geológico</i>	256
7.3.4 <i>Enquadramento hidrogeológico</i>	259
7.3.5 <i>Caracterização das extracções/recarga no aquífero</i>	260
7.4 <b>PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO DA REGIÃO</b>	262
7.5 <b>MONITORIZAÇÃO DO AQUÍFERO</b>	266
7.5.1 <i>Objectivos da monitorização</i>	266
7.5.2 <i>Plano de monitorização</i>	267
7.5.2.1 <i>Metodologias adoptadas</i>	267
7.5.2.2 <i>Caracterização preliminar do aquífero com vista à definição do plano de monitorização</i>	268
7.5.2.3 <i>Definição da rede de monitorização</i>	272
7.5.3 <i>Infra-estruturas de monitorização utilizadas</i>	274
7.5.4 <i>Análise da influência da injecção de água</i>	279
7.5.5 <i>Equipamento utilizado para a monitorização</i>	282
7.5.6 <i>Procedimentos gerais da monitorização</i>	282
7.6 <b>CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DO AQUÍFERO</b>	290
7.6.1 <i>Características do escoamento</i>	290
7.6.2 <i>Condutividade hidráulica</i>	294
7.7 <b>CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</b>	295
7.7.1 <i>Considerações gerais</i>	295
7.7.2 <i>Caracterização global</i>	297
7.7.3 <i>Modelo hidroquímico da região</i>	304

<b>7.8 MODELAÇÃO MATEMÁTICA DO ESCOAMENTO NO AQUÍFERO</b>	<b>340</b>
7.8.1 <i>Objectivos gerais</i>	340
7.8.2 <i>Apresentação do modelo de escoamento utilizado</i>	340
7.8.2.1 <i>Generalidades</i>	340
7.8.2.2 <i>Descrição da estrutura do modelo</i>	341
7.8.3 <i>Modelo conceptual do aquífero analisado</i>	343
7.8.4 <i>Determinação dos dados de entrada do modelo de escoamento</i>	345
7.8.4.1 <i>Dados gerais</i>	345
7.8.4.2 <i>Cálculo da recarga</i>	347
7.8.4.3 <i>Cálculo das extracções</i>	356
7.8.5 <i>Resultados finais da calibração do modelo de escoamento</i>	358
<b>7.9 PROPOSTAS PARA A CONTENÇÃO E PARA A REABILITAÇÃO DO AQUÍFERO</b>	<b>359</b>
7.9.1 <i>Caracterização sumária do problema de poluição</i>	359
7.9.2 <i>Seleccção de técnicas de contenção e de reabilitação</i>	361
7.9.3 <i>Caracterização do cenário de contenção</i>	364
7.9.3.1 <i>Descrição do modelo utilizado</i>	364
7.9.3.2 <i>Cálculo do número de captações, sua localização e dimensionamento</i>	368
7.9.4 <i>Caracterização do cenário de contenção</i>	371
7.9.4.1 <i>Introdução</i>	371
7.9.4.2 <i>Descrição do modelo utilizado</i>	372
7.9.4.3 <i>Determinação dos dados de entrada do modelo de transporte</i>	373
7.9.4.4 <i>Cálculo do número de captações, sua localização e dimensionamento</i>	374
7.9.5 <i>Considerações sobre o destino e o tratamento final das águas subterrâneas</i>	379
7.9.6 <i>Conclusões e recomendações</i>	379
<b>8 SÍNTESE, CONCLUSÕES E SUGESTÃO DE TEMAS PARA INVESTIGAÇÃO FUTURA</b>	<b>383</b>
8.1 <b>SÍNTESE CONCLUSIVA</b>	383
8.2 <b>TEMAS PARA INVESTIGAÇÃO FUTURA</b>	393
<b>ANEXOS</b>	<b>397</b>
<b>GLOSSÁRIO</b>	<b>467</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>471</b>



---

## ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela 3.1 - Resumo dos principais tipos de rejeições industriais que actuam como potenciais focos de poluição de águas subterrâneas (adaptado de WHO, 1987a) .....	19
Tabela 3.2 - Súmula das características químicas e do índice de risco para as águas subterrâneas resultante das principais actividades industriais (extraído de WHO, 1987b)...	20
Tabela 3.3 - Resumo dos principais tipos de rejeições domésticas e urbanas que actuam como potenciais focos de poluição de águas subterrâneas (adaptado de WHO, 1987a) .....	24
Tabela 3.4 - Resumo dos principais tipos de rejeições da actividade agro-pecuária que actuam como potenciais focos de poluição de águas subterrâneas (adaptado de WHO, 1987a) .....	25
Tabela 4.1 - Propriedades do aquífero e dos poluentes capazes de afectar o transporte e comportamento dos poluentes no subsolo (adaptado de Knox <i>et al.</i> , 1993) .....	38
Tabela 4.2 - Produto de solubilidade de alguns sais pouco solúveis, a 25°C .....	43
Tabela 4.3 - Capacidade de troca catiónica para alguns minerais .....	65
Tabela 4.4 - Valores das constantes de equilíbrio da reacção de hidrólise de alguns metais pesados (adaptado de Alloway, 1990) .....	68
Tabela 4.5 - Selectividade de metais por diferentes minerais (extraído de Alloway, 1990).	69
Tabela 4.6 - Compostos orgânicos com potencialidade de migração na fase de vapor (extraído de Yong <i>et al.</i> , 1992) .....	82
Tabela 5.1 - Área média por estação de monitorização, em função do tipo de monitorização (extraído de Vrba, 1989) .....	97
Tabela 5.2 - Síntese dos diversos tipos de programas de monitorização de águas subterrâneas (extraído de Vrba, 1989) .....	116
Tabela 6.1 - Síntese do grau de facilidade de reabilitação de águas subterrâneas poluídas por processos de bombagem e tratamento, em função da hidrogeologia local e do tipo de poluentes (adaptado de MacDonald e Kavanaugh, 1994) .....	148

Tabela 6.2 - Síntese da aplicabilidade das técnicas de reabilitação química para o tratamento <i>in situ</i> de águas subterrâneas .....	161
Tabela 6.3 - Exemplo da distribuição de um derrame de gasolina, nas diferentes fases (adaptado de Wilson e Brown, 1989).....	186
Tabela 6.4 - Síntese dos poluentes susceptíveis de serem bioreabilitados (Extraído de NAP, 1993) .....	192
Tabela 6.5 - Síntese das tecnologias de reabilitação, suas limitações e desenvolvimento actual (adaptado de MacDonald e Kavanaugh, 1994; MacDonald e Kavanaugh, 1995) ..	245
Tabela 6.6 - Custos aproximados da aplicação de tecnologias de reabilitação (adaptado de Kirkpatrick e Mckee, 1993) .....	247
Tabela 6.7 - Tempo aproximado da aplicação de tecnologias de reabilitação (adaptado de Kirkpatrick e Mckee, 1993) .....	247
Tabela 7.1 - Valores médios dos consumos de águas subterrâneas e superficiais das indústrias do CQE, para 1987 e para 1988 .....	261
Tabela 7.2 - Dados gerais sobre os furos de monitorização .....	275
Tabela 7.3 - Cronograma da monitorização do aquífero Quaternário superficial de Estarreja .....	283
Tabela 7.4 - Registos dos níveis freáticos nos furos de monitorização, entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1995.....	290
Tabela 7.5 - Resultados das análises químicas das amostras de águas subterrâneas recolhidas em quatro campanhas .....	299
Tabela 7.6 - Valores guia de concentrações em compostos orgânicos para as águas subterrâneas .....	338
Tabela 7.7 - Tipo de solo, derivado da carta de solos de Portugal para a determinação do número de escoamento, segundo Vermeulen <i>et al.</i> (1993).....	350
Tabela 7.8 - Número característico do escoamento e profundidade aproximada das raízes das plantas, segundo Vermeulen <i>et al.</i> (1993) .....	351
Tabela 7.9 - $\theta_s - \theta_{WP}$ derivado da carta de solos de Portugal para a determinação do AGUT, segundo Vermeulen <i>et al.</i> (1993) .....	355
Tabela 7.10 - Resultado do balanço hídrico efectuado pelo modelo MODFLOW .....	359

Tabela 7.11 - Resultado do balanço hídrico obtido pelo modelo de transporte para o cenário de reabilitação proposto ..... 377

Tabela 7.12 - Resultado do balanço de massa obtido pelo modelo de transporte para o cenário de reabilitação proposto ..... 377





---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Fig. 2.1 - Consumos de águas subterrâneas/águas superficiais para o abastecimento doméstico e industrial em Portugal Continental .....	12
Fig. 2.2 - Consumos totais de águas subterrâneas/águas superficiais em Portugal Continental .....	13
Fig. 4.1 - Perfil transversal tipo da zona vadosa e da zona saturada .....	47
Fig. 4.2 - Representação esquemática dos processos de atenuação da poluição em águas subterrâneas (extraído de WHO, 1987b) .....	50
Fig. 4.3 - Processos responsáveis pela evolução dos compostos azotados no meio subterrâneo (extraído de Rohmann e Sontheimer, 1985) .....	56
Fig. 4.4 - O ciclo do azoto no meio subterrâneo (adaptado de Freeze e Cherry, 1979).....	57
Fig. 4.5 - Esquematização dos processos enzimáticos e dos números de oxidação durante os processos de desnitrificação (extraído de Rohmann e Sontheimer, 1985) .....	58
Fig. 4.6 - A oxidação do carbono orgânico na zona saturada com a indicação da sequência de receptores de electrões e dos respectivos compostos orgânicos reduzidos resultantes (extraído de Korom, 1992).....	66
Fig. 4.7 - Corte transversal esquemático do movimento de LNAPLs no subsolo (adaptado de Yong <i>et al.</i> , 1992).....	77
Fig. 4.8 - Corte transversal esquemático do movimento de DNAPLs no subsolo (adaptado de Yong <i>et al.</i> , 1992).....	78
Fig. 5.1 - Esquema de um furo de monitorização individual com ralos abertos apenas num intervalo específico (extraído de Johnson, 1983).....	101
Fig. 5.2 - Esquema de um furo individual com ralos colocados em toda a zona saturada (extraído de Aller <i>et al.</i> , 1989).....	102
Fig. 5.3 - Esquema de um sistema múltiplo de furos inseridos numa mesma perfuração, onde cada furo está crepinado a uma determinada profundidade (extraído de Aller <i>et al.</i> , 1989).....	103

Fig. 5.4 - Esquema de um furo individual crepinado a diversas profundidades (zonas múltiplas) (extraído de Aller <i>et al.</i> , 1989).....	104
Fig. 5.5 - Migração de um líquido solúvel de elevada densidade (extraído de Aller <i>et al.</i> , 1989) .....	109
Fig. 5.6 - Migração de um líquido solúvel de baixa densidade (extraído de Aller <i>et al.</i> , 1989) .....	110
Fig. 5.7 - Amostrador de sucção e exemplo de instalação no subsolo (extraído de Candela, 1993) .....	122
Fig. 6.1 - Esquema de barreiras hidráulicas para contenção da poluição (extraído de Canter e Knox, 1985).....	138
Fig. 6.2 - Exemplo da sobreposição de uma mancha de poluição com uma curva tipo de zona de captura de $Q/BU = 800$ (extraído de Javandel e Tsang, 1986) .....	143
Fig. 6.3 - Evolução clássica de um cenário de bombagem, com decréscimo da concentração na água extraída até à estabilização num valor residual mínimo (extraído de Keely, 1989) ....	150
Fig. 6.4 - Representação do aumento da concentração após a paragem dos processos de bombagem (extraído de Keely, 1989).....	151
Fig. 6.5 - Remoção de poluentes por processos de bombagem descontínua (extraído de Keely, 1989) .....	153
Fig. 6.6 - Corte transversal esquemático de um aquífero durante a reabilitação com o método Vyredox, com a indicação da zona de precipitação do ferro e do manganés (extraído de Hallberg e Martinell, 1976) .....	169
Fig. 6.7 - Diagrama pH/Eh para o ferro e o manganés (Alloway, 1990) .....	170
Fig. 6.8 - Representação esquemática da aplicação da electromigração na zona saturada	177
Fig. 6.9 - Esquema geral de um processo de bioreabilitação <i>in situ</i> (extraído de Staps, 1991) .....	195
Fig. 6.10 - Representação de um processo de bioreabilitação aeróbia (extraído de Lee <i>et al.</i> , 1988) .....	196
Fig. 6.11 - Representação de uma galeria de infiltração para recirculação de água e de nutrientes (extraído de Lee <i>et al.</i> , 1988) .....	197
Fig. 6.12 - Sistema passivo de bioreabilitação <i>in situ</i> (extraído de Wilson e Brown, 1989)	198

Fig. 6.13 - Sistema activo de bioreabilitação <i>in situ</i> (extraído de Wilson e Brown, 1989)	198
Fig. 6.14 - Biodegradação de contaminantes orgânicos da zona vadosa através da introdução de ar na zona acima da superfície saturada - <i>bioventing</i> (extraído de MacDonald e Rittmann, 1993)	222
Fig. 6.15 - Biodegradação de contaminantes orgânicos por sistemas de injeção de ar na zona saturada - <i>biosparging</i> (extraído de MacDonald e Rittmann, 1993)	225
Fig. 6.16 - Exemplos da manipulação do nível freático pela injeção de água no subsolo (extraído de Rainwater <i>et al.</i> , 1993)	230
Fig. 6.17 - Exemplos da manipulação do nível freático pela injeção de ar no subsolo (extraído de Rainwater <i>et al.</i> , 1993)	230
Fig. 6.18 - Esquema tipo de uma barreira de vala (extraído de Thomson <i>et al.</i> , 1991)	232
Fig. 6.19 - Esquema tipo de uma barreira de furo (extraído de Thomson <i>et al.</i> , 1991)	233
Fig. 6.20 - Diagrama de decisão e apoio à reabilitação de aquíferos poluídos	241
Fig. 7.1 - Mapa da localização da área de estudo	253
Fig. 7.2 - Carta geológica da área de estudo	257
Fig. 7.3 - Perfil geológico da área, realizado a partir de dados de sondagens	258
Fig. 7.4 - Localização esquemática das indústrias do Complexo Químico de Estarreja e respectivos parques de lamas, valas de efluentes e principais poluentes delas provenientes	264
Fig. 7.5 - Localização dos poços amostrados	268
Fig. 7.6 - Isopiezas de Abril de 1992, efectuadas com base em medições nos poços indicados na Fig. 7.5	269
Fig. 7.7 - Distribuição espacial dos valores de condutividade, efectuadas com base em medições nos poços indicados na Fig. 7.5	270
Fig. 7.8 - Localização dos furos de monitorização instalados durante o estudo	273
Fig. 7.9 - Isopiezas médias entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1994	291
Fig. 7.10 - Evolução das isopiezas entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1995	292

Fig. 7.11 - Exemplo da variação vertical dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 11 .....	296
Fig. 7.12 - Representação tridimensional da variação da condutividade das águas subterrâneas na área estudada .....	304
Fig. 7.13 - Cartografia pontual da concentração de mercúrio nas águas subterrâneas .....	309
Fig. 7.14 - Cartografia pontual da concentração de arsênio nas águas subterrâneas .....	311
Fig. 7.15 - Cartografia pontual da concentração de zinco nas águas subterrâneas .....	312
Fig. 7.16 - Cartografia pontual da concentração de ferro nas águas subterrâneas .....	314
Fig. 7.17 - Cartografia pontual da concentração de níquel nas águas subterrâneas .....	315
Fig. 7.18 - Cartografia pontual da concentração de chumbo nas águas subterrâneas .....	316
Fig. 7.19 - Cartografia pontual da concentração de cádmio nas águas subterrâneas .....	316
Fig. 7.20 - Cartografia pontual da concentração de cloretos nas águas subterrâneas .....	317
Fig. 7.21 - Cartografia pontual da concentração de sulfatos nas águas subterrâneas .....	318
Fig. 7.22 - Cartografia pontual da concentração de nitratos nas águas subterrâneas .....	319
Fig. 7.23 - Cartografia pontual da concentração de sólidos dissolvidos totais nas águas subterrâneas .....	320
Fig. 7.24 - Cartografia pontual dos valores de pH nas águas subterrâneas .....	321
Fig. 7.25 - Cartografia pontual dos valores de Eh nas águas subterrâneas .....	322
Fig. 7.26 - Cartografia pontual da concentração de carbono orgânico total nas águas subterrâneas .....	324
Fig. 7.27 - Cartografia pontual da concentração de monoclorobenzeno nas águas subterrâneas .....	325
Fig. 7.28 - Cartografia pontual da concentração de nitrobenzeno nas águas subterrâneas .....	326
Fig. 7.29 - Cartografia pontual da concentração de benzeno nas águas subterrâneas .....	327
Fig. 7.30 - Cartografia pontual da concentração de cloreto de vinilo nas águas subterrâneas .....	328

Fig. 7.31 - Malha utilizada para a modelação matemática, com indicação das células activas, de potencial constante e variável, e das células inactivas .....	344
Fig. 7.32 - Isolinhas da cota do topo do aquífero .....	346
Fig. 7.33 - Isolinhas da cota da base do aquífero .....	346
Fig. 7.34 - Representação esquemática das extracções de águas subterrâneas no aquífero Quaternário de Estarreja .....	347
Fig. 7.35 - Representação esquemática da ocupação do solo na área analisada .....	350
Fig. 7.36 - Isopiezas obtidas no modelo de escoamento.....	358
Fig. 7.37 - Localização esquemática da mancha global de poluição, onde as concentrações da maioria dos elementos são superiores aos VMAs definidos no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano".....	361
Fig. 7.38 - Zona de captura dos furos de bombagem, colocados de forma a impedir a passagem de poluentes no espaço entre furos, segundo Javandel e Tsang (1986) .....	366
Fig. 7.39 - Linhas de fluxo induzidas pelo caudal extraído de quatro furos de captação ...	370
Fig. 7.40 - Localização dos picos de concentração para o ião cloreto .....	375
Fig. 7.41 - Espessura saturada do aquífero .....	376
Fig. 7.42 - Concentrações residuais em ião cloreto ao fim de 5 anos, para o cenário de reabilitação por bombagem .....	378

---

## ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

---

Foto 1 - Furo de injeção de água em Estarreja .....	278
Foto 2 - Pormenor dos ralos da tubagem de um furo de injeção de água .....	279
Foto 3 - Pormenor da extracção de água subterrânea num furo de monitorização .....	281
Foto 4 - <i>Data logger</i> utilizado para a monitorização em Estarreja .....	284
Foto 5 - Sonda multiparamétrica utilizada para a monitorização em Estarreja .....	284
Foto 6 - Registo do nível piezométrico durante um ensaio de caudal realizado em Estarreja .....	285

---

## ÍNDICE DE ANEXOS

---

Anexo I - Síntese de alguns potenciais eléctricos padrão .....	397
Anexo II - Principais indústrias poluidoras do Complexo Químico de Estarreja .....	399
Anexo III - Variações verticais de alguns parâmetros físico-químicos nos furos de monitorização de Estarreja .....	411
Anexo IV- Resultados obtidos no modelo hidroquímico WATEQ4F, para os furos 22, 25, 26, 30 e 38 .....	433
Anexo V - Descrição de uma hipótese de tratamento sequencial de águas subterrâneas poluídas por metais pesados e matéria orgânica numa zona húmida .....	459





## PREFÁCIO

Os modelos de desenvolvimento adoptados por todo o mundo têm levado à progressiva degradação do ambiente natural e ao aumento do consumo e da contaminação da água. Desse modo, as questões da quantidade e da qualidade dos recursos hídricos tem cada vez maior importância, em particular, nas áreas ou regiões mais povoadas, industrializadas e agricultadas.

De acordo com estimativas recentes, o volume total das reservas de água doce na Terra representam cerca de 2,5 % do total da água da hidrosfera. As águas subterrâneas, contribuem com cerca de 30 % para esse volume.

Em Portugal, apesar da distribuição desigual pelo território, os recursos hídricos são suficientes para satisfazer os consumos actuais e os que se prevêem para as próximas décadas. No entanto, põe-se cada vez com maior frequência e acuidade as questões da sua qualidade e da sua protecção.

Embora cerca de dois terços do território português se localizem no Maciço Hespérico, em terrenos com fraca aptidão aquífera, segundo alguns autores, os consumos domésticos, industriais e da rega em todo o território nacional dependem em cerca de 70 % das águas subterrâneas.

A esta significativa importância das águas subterrâneas também está associada grande diversidade de ambientes hidrogeológicos, em alguns casos com vulnerabilidade e risco de poluição elevados. São cada vez mais comuns as referências a casos de contaminação ou poluição de aquíferos, associados a fenómenos naturais, a factores ligados à actividade humana e a causas em que intervêm simultaneamente os dois tipos de fenómenos.

O caso da poluição do aquífero quaternário da região de Estarreja é aparentemente o mais grave; os poluentes mais significativos, metais pesados, compostos orgânicos, cloretos e nitratos, têm origem no Complexo de Indústria Química de Estarreja.

Na linha do conhecido ditado popular em que “mais vale prevenir que remediar” também a prevenção da poluição dos aquíferos não só é melhor como é mais barata que a reabilitação. Infelizmente, entre nós, grande parte da sociedade ainda não tem consciência da importância dos recursos hídricos, da gravidade das suas contaminações e da necessidade da reabilitação dos poluídos ou contaminados.

Tendo tido o privilégio de conhecer a Doutora Teresa Leitão no início da sua carreira profissional foi com muito interesse que a vi dedicar grande parte do seu labor científico às questões relacionadas com a poluição de aquíferos. Numa primeira fase, interessando-se pela prevenção, onde a equipa do LNEC que integra desenvolve um intenso trabalho de sistematização e de cartografia da vulnerabilidade à poluição das formações hidrogeológicas que ocorrem no território de Portugal.

O trabalho de que tenho o gosto e a honra de prefaciá-lo é a dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do grau de Doutor em Geologia, na especialidade de Hidrogeologia. Sendo o seguimento natural das suas anteriores investigações, no essencial, apresenta metodologias muito actuais para a reabilitação de aquíferos poluídos.

Este estudo, da maior importância e actualidade, é também de elevada complexidade. Com efeito, o ambiente de jazida das águas subterrâneas é caracterizado por uma complexa

interligação de fenómenos físicos, geoquímicos e biológicos de que dependem o comportamento, o transporte e o destino da grande variedade de substâncias químicas. Além disso, também as variáveis relacionadas com o uso do solo, da água e da fonte ou origem dos contaminantes são de difícil caracterização. Há literalmente tantos ambientes hidrogeológicos quanto o tipo e o número de contaminantes.

O trabalho pode ser dividido em três partes: na primeira, a Doutora Teresa Leitão apresenta a problemática da origem, da propagação e do destino final das poluições; na segunda, faz uma síntese muito actualizada das principais técnicas, algumas delas ainda emergentes, para a reabilitação dos aquíferos poluídos; na terceira e última parte, caracteriza o aquífero quaternário de Estarreja e as suas poluições e propõe uma metodologia para a reabilitação.

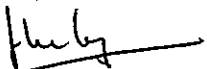
Trata-se de um trabalho, com aspectos inovadores no panorama hidrogeológico português, certamente de elevada utilidade e significado para a divulgação das técnicas para a reabilitação de aquíferos poluídos. Com efeito, a apresentação sistematizada, actualizada, em linguagem simples e cuidada fará deste volume uma referência em língua portuguesa para os cientistas e técnicos interessados pela recuperação de aquíferos.

O caso prático da reabilitação do aquífero quaternário de Estarreja representa o primeiro trabalho realizado em Portugal em que a reabilitação de um aquífero é proposta com base numa caracterização geral e integrada do aquífero e da poluição. A proposta é baseada em modelo matemático que se expressa como um instrumento de síntese dos conhecimentos conseguidos. Necessitará, como é comum neste tipo de investigação, dada a complexidade do meio hidrogeológico e dos fenómenos modelados, de aperfeiçoamentos ou alterações à medida que novos estudos forem carreando conhecimentos adicionais.

Oxalá “as incertezas dos resultados de aplicação do método proposto”, como escreve a Doutora Teresa Leitão, “não inviabilizem a necessidade imperiosa de se proceder à reabilitação das águas subterrâneas de Estarreja”.

De uma coisa estou convicto: “a aplicação dos conhecimentos e das metodologias desenvolvidas” pela Doutora Teresa Leitão, contribuirá para a “melhoria e a preservação do ambiente em que todos vivemos, garantindo a sua utilização sustentável”.

Lisboa, 25 de Abril de 1997

  
J. Lopo Mendonça  
Hidrogeólogo

---

## AGRADECIMENTOS

---

O estudo que se apresenta não teria sido possível sem a colaboração de diversas pessoas e entidades, a quem gostaria de expressar o meu sincero reconhecimento.

À actual Direcção do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, particularmente ao Prof. E.R. de Arantes e Oliveira e ao Investigador Coordenador Eng. Oliveira Pedro, Director e Subdirector do LNEC, respectivamente, desejo agradecer as condições facultadas para a realização deste trabalho, nomeadamente através do apoio institucional e logístico sem o qual este estudo não teria sido possível.

Ao Eng. Jaime Melo Baptista, chefe do Departamento de Hidráulica do LNEC, gostaria de agradecer o seu apoio e confiança neste trabalho. Gostaria ainda de reconhecer a importância que a modernização, dinamização e orientação da política de investigação que imprimiu ao DH, enquanto chefe do Departamento, tiveram para a minha formação, contribuindo, por isso, para impulsionar este trabalho.

Ao Doutor Eng. J.P. Cárcamo Lobo Ferreira, enquanto chefe do Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas gostaria de agradecer, de forma reconhecida, a cuidada transmissão de uma escola de pensamento e de trabalho que contribuíram de forma decisiva para a minha formação profissional e, igualmente, para o arranque, o desenvolvimento e a consolidação deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Carlos Costa Almeida queria manifestar o meu maior apreço pela forma como me apoiou e me orientou durante o desenvolvimento deste estudo. O seu estímulo académico transmitiu-me sempre um forte entusiasmo e uma vontade de continuar, factores indispensáveis que queria aqui deixar expressamente agradecidos.

À Direcção-Geral do Ambiente, gostaria de agradecer o apoio financeiro prestado durante cerca de três anos, sem o qual a realização do estudo não teria sido possível. À Eng<sup>a</sup>. Dulce Álvaro Pássaro, Chefe do Serviço de Resíduos da Direcção-Geral do Ambiente, agradeço o apoio global e empenho pessoal na realização do trabalho prático do estudo.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica queria agradecer a colaboração financeira prestada para a aquisição do equipamento utilizado no trabalho experimental, para a realização de missões, para a aquisição de bibliografia e outros apoios diversos.

O Dr. E. Zungailia Jr. teve um papel determinante na programação de grande parte do trabalho prático desenvolvido, tendo contribuído de forma assinalável para o seu arranque. Desejo por isso expressar-lhe os meus reconhecidos agradecimentos.

Ao Dr. Piercarlo Ciabatti, Geólogo membro da Hydrocontrol S.C. a r.l. de Itália, Bolseiro do Programa Weel no Departamento de Hidráulica no ano de 1994, queria agradecer a sua imprescindível colaboração na modelação matemática da região estudada, bem como todos os ensinamentos que me transmitiu sobre a sua experiência em modelação.

Ao Eng. Thomas Theves, Engenheiro Químico e de Indústrias Agrícolas, Bolseiro COMETT no Departamento de Hidráulica do Laboratório Nacional de Engenharia Civil no ano de 1994/95, pelo seu intensivo apoio na pesquisa bibliográfica e na organização de dados sobre métodos de bioreabilitação, queria deixar os meus agradecimentos.

À Sr.<sup>a</sup> D. Maria José Henriques, Técnica Adjunta Principal do LNEC e estudante da Licenciatura em Geologia, queria expressar o meu agradecimento pelo seu empenho e dedicação durante todo o trabalho prático realizado, muitas vezes fora de horas, no qual mostrou ser incansável. Queria ainda agradecer a colaboração na realização de grande parte dos elementos gráficos que são apresentados neste documento.

Agradeço o apoio e a colaboração prestados pela Câmara Municipal de Estarreja, especialmente pela Eng<sup>a</sup>. Luisa Barrosa e pela Sr.<sup>a</sup> D. Filomena Lopes, durante os trabalhos de monitorização na zona de Estarreja.

À Câmara Municipal de Estarreja desejo ainda prestar os meus agradecimentos por todo o apoio logístico, nomeadamente pela disponibilização de um topógrafo para a localização e para o levantamento topográfico dos locais onde se instalaram os novos furos de monitorização e, também, pela disponibilização temporária de alguns dos seus funcionários.

Ao Eng. Duarte D. Esmeraldo, da Câmara Municipal de Estarreja, agradeço todos os dados que oralmente disponibilizou sobre a proposta do projecto sobre a descontaminação das águas subterrâneas e solos de Estarreja e todas as informações e comentários que tivemos ocasião de trocar ao longo destes anos de deslocações a Estarreja.

O interesse e apoio do Prof. Marques da Silva, da Universidade de Aveiro, no desenvolvimento deste trabalho foram para mim um forte incentivo que gostaria de agradecer.

Este trabalho, pela necessidade de obtenção de dados comparáveis no tempo, implicou a realização de extensas campanhas de monitorização que se prolongavam até haver condições de luminosidade. Sem o apoio dos vários motoristas do LNEC, Sr. Arsénio, Sr. Agostinho, Sr. Fernandes e Sr. Oliveira, cuja solidariedade e colaboração no trabalho foram notáveis, o trabalho não teria sido possível. A todos eles gostaria de expressar o meu reconhecimento pelo seu empenho.

Agradeço à Eng<sup>a</sup>. Manuela Inácio a sua colaboração durante o árduo e longo processo de contacto com os proprietários dos terrenos onde foram executados os furos de monitorização, no sentido de solicitar as autorizações necessárias à sua realização.

Ao Dr. Manuel Mendes de Oliveira e à Dr.<sup>a</sup>. Maria João Moinante, ambos geólogos do Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas do Departamento de Hidráulica, queria

agradecer a sua sempre pronta disponibilidade na colaboração em diversos aspectos de programação, nomeadamente na realização de programas de transformação dos ficheiros de saída do programa SURFER em ficheiros legíveis pelo modelo MODFLOW e na revisão do presente texto.

A todos os meus colegas do Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas queria dirigir o meu reconhecido apreço pelo apoio e colaboração prestados durante o desenvolvimento deste trabalho, nas suas mais diversas formas. Só numa equipa com a sua dimensão, numérica e humana, seria possível a realização deste estudo.

Queria agradecer aos meus Pais, Avós, Maria Regina e Aníbal o seu empenho e gosto pela minha formação e o seu apoio colateral para a realização deste trabalho.

Quero dedicar este trabalho, a ti, João Paulo, pelo firme estímulo, confiança e calor que me transmitiste e que tanto me incentivaram durante estes últimos anos.

Dedico-o também aos meus pequeninos filhos, André e Bernardo, pelo seu risonho entusiasmo no ambiente diferente que tão sabiamente souberam compreender.

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E DE UNIDADES

---

CTC - capacidade de troca catiónica

COT - carbono orgânico total

Eh - potencial de oxidação-redução

d - dia

l - litro

mg - miligrama

m - metro

mm - milímetro

hm - hectómetro

km - quilómetro

PAH - hidrocarbonetos aromáticos polinucleares

ppm - partes por milhão

PVC - polímero de cloreto de vinilo

PTFE - politetrafluoretileno

$\mu$ S - microSiemen

$\mu$ g - micrograma

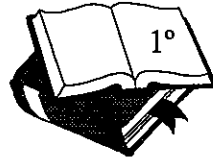
VMA - valor máximo admissível

VMR - valor máximo recomendável





## CAPÍTULO PRIMEIRO



### INTRODUÇÃO

---

#### *1.1 SOBRE O TEMA*

A importância dos recursos hídricos para a vida do Homem é um dado inquestionável. Desde os primórdios da História até ao aparecimento das grandes civilizações, a presença de água tem sido um factor indispensável, sendo a ameaça da sua conquista motivo de guerra, facto aliás que se verifica actualmente em diversas regiões do mundo.

A utilização dos recursos hídricos como fonte de abastecimento e, paralelamente, como meio receptor de rejeições de efluentes, processa-se desde a origem do Homem, inicialmente não introduzindo alterações significativas no equilíbrio ambiental. Porém, o aumento populacional e o subsequente aumento das actividades domésticas, agrícolas e industriais, deram origem a uma excessiva e desequilibrada intervenção do Homem no Ambiente, contribuindo para uma grave degradação dos recursos hídricos, tanto do ponto de vista quantitativo como qualitativo.

A consciencialização de que a água não é um recurso com uma capacidade inesgotável de regeneração, surge muito recentemente, após a detecção de importantes e generalizados

fenómenos de poluição hídrica.

De facto, o elevado tempo de residência da água em diversas fases do ciclo da água - com especial relevo para as águas subterrâneas, meio cuja localização e características podem camuflar situações de poluição graves por vezes por dezenas ou centenas de anos - e, ainda, a limitada capacidade de autodepuração do meio ambiente, estão na origem da situação de deterioração dos recursos hídricos que hoje se observa em diversas regiões industrializadas em todo o mundo.

A percepção deste problema conduziu à real união de esforços por parte da comunidade mundial, visando intervir na forma como é utilizado o ambiente, de modo a lhe tentar restituir o seu equilíbrio natural. A detecção de muitos dos problemas existentes foi, para inúmeros casos, tardia, inviabilizando a sua resolução por medidas de controlo e de prevenção. Foi conseqüentemente solicitada uma resposta científica visando o conhecimento exacto dos processos que deram origem às diferentes situações detectadas, para melhor se conceberem estratégias de *reabilitação* adequadas a cada tipo de problema. Esta análise careceu inicialmente de uma intervenção conjunta multi e interdisciplinar de ciências onde se incluem, nomeadamente, a hidrologia, a meteorologia, a geologia e a hidroquímica.

O estudo que se apresenta destaca uma das componentes fundamentais dos recursos hídricos: os recursos hídricos subterrâneos. A sua importância para o abastecimento doméstico, agrícola e industrial tem um peso maioritário tanto a nível nacional como europeu. Actualmente, os recursos hídricos subterrâneos chegam a constituir 100% dos recursos utilizados em alguns países, de que são exemplo a Dinamarca, Arábia Saudita e Malta. Em Portugal Continental, segundo os cálculos apresentados por Lobo-Ferreira *et al.* (1995), a percentagem de águas subterrâneas nas extracções totais é da ordem de 68,8%. A nível mundial, nos últimos 25 anos, foram instalados mais de 300 milhões de furos destinados à extracção de águas subterrâneas para consumo (Zektser *et al.*, 1992).

Face à indiscutível importância das águas subterrâneas como recurso hídrico, o actual

panorama mundial da poluição deste recurso é grave, não sendo Portugal uma excepção à regra. Cerca de 80% das doenças dos países em desenvolvimento são consequência do consumo de água imprópria (Zektser *et al.*, 1992). A nível da União Europeia, foram criados e implementados diversos programas no sentido de incentivar o diagnóstico e o desenvolvimento de tecnologias de apoio à preservação dos recursos hídricos. O programa SAST 6, organizado pela Direcção-Geral XII, intitulado "Research and technological development for the supply and use of freshwater resources", é um bom exemplo deste tipo de iniciativa, sublinhando no parágrafo inicial do sumário executivo que "*Pollution of groundwater resources is the most pressing threat across the European Union as a whole*".

Mais recentemente, em Maio de 1995, a Direcção-Geral XI da Comissão Europeia, responsável pelo ambiente, segurança nuclear e protecção civil, lançou a proposta provisória do programa de acção intitulado "Integrated groundwater protection and management". Constituem os três principais objectivos do programa: (1) a manutenção da qualidade dos sistemas aquíferos não poluídos; (2) a prevenção da poluição de águas subterrâneas e (3) a reabilitação, quando apropriada, das águas subterrâneas poluídas (Comissão Europeia, 1995).

Segundo um levantamento da situação efectuado para a realização da referida proposta, os resultados da monitorização de águas subterrâneas em diversos países confirmam a tendência geral das águas subterrâneas no seio da União Europeia para um "...efectivo declínio local dos níveis piezométricos e da qualidade das águas subterrâneas ameaçando o abastecimento de água bem como os ecossistemas que integram" (Comissão Europeia, 1995). Face a essa constatação, julga a Comissão deverem ser tomadas medidas atempadas no sentido de evitar futuras degradações através do controlo da poluição e da reabilitação das águas subterrâneas já poluídas.

Os programas de acção nacional para a protecção e gestão integrada das águas subterrâneas que constam no referido programa, devem ser cumpridos por todos os Estados-membros da União, nomeadamente através de um conjunto de medidas entre as quais se destaca "a

realização de um inventário das águas subterrâneas e solos poluídos, visando estabelecer prioridades para a destruição de fontes de poluição, a contenção da poluição e a reabilitação de locais e águas subterrâneas poluídas".

O estudo que se apresenta visa contribuir para a sistematização de metodologias apropriadas à reabilitação de águas subterrâneas poluídas, face a diferentes tipos de poluentes e diferentes situações hidrogeoquímicas.

## ***1.2 SOBRE A ESTRUTURA DO ESTUDO DESENVOLVIDO***

O estudo que se apresenta desenvolve-se ao longo de oito capítulos.

Apresentam-se, em primeiro lugar, os aspectos globais quantitativos e qualitativos que caracterizam as águas subterrâneas. Prevêem-se, em seguida, os principais problemas de poluição dos recursos hídricos subterrâneos e analisam-se os factores que controlam o comportamento e o transporte de poluentes no subsolo. Introduzem-se as tecnologias e formas de monitorização disponíveis para a adequada detecção e caracterização dos diversos casos de poluição. O cerne do trabalho versa sobre as tecnologias disponíveis e apropriadas para a reabilitação de aquíferos com problemas de poluição. O desenvolvimento teórico do tema é sedimentado com a aplicação prática ao estudo da reabilitação de um aquífero poluído na região de Estarreja. No último capítulo, apresenta-se a síntese e as conclusões do estudo e tecem-se algumas recomendações para investigação futura neste domínio.

Nos capítulos desenvolvem-se os seguintes aspectos:

1. Neste primeiro capítulo, apresentam-se os motivos principais que conduziram à selecção do tema analisado e, ainda, a estrutura por que se optou para o desenvolvimento do trabalho.
2. No segundo capítulo, apresentam-se aspectos gerais sobre as características de qualidade

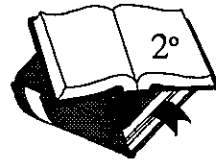
e de quantidade dos sistemas aquíferos. Desenvolve-se, também, a análise e a descrição das águas subterrâneas na perspectiva da determinação das suas características iniciais de qualidade, visando integrar os processos naturais que ocorrem durante o ciclo da água, e os meios por que passa a água antes de atingir a zona saturada do subsolo. Salienta-se a importância e o uso das águas subterrâneas.

3. No terceiro capítulo, referem-se as principais fontes da poluição hídrica, caracterizando-as quanto ao tipo e à extensão das rejeições e quanto ao potencial risco de poluição dos recursos hídricos subterrâneos. Apresentam-se os padrões de qualidade adoptados para as águas subterrâneas, em termos de águas para consumo e utilizações para outros fins.
4. No seguimento do terceiro capítulo, o quarto capítulo descreve os principais processos que controlam o transporte e o comportamento de poluentes introduzidos no sistema por diversas fontes de poluição. Esta análise refere os fenómenos relacionados com os aspectos físicos, químicos e biológicos que controlam e condicionam o movimento de poluentes no subsolo. Apresentam-se os diversos aspectos teóricos que diferenciam o comportamento do escoamento e do transporte de massa na zona vadosa e na zona saturada. Por fim, descrevem-se os principais processos e comportamentos dos principais grupos de poluentes presentes actualmente em aquíferos.
5. No quinto capítulo, apresenta-se um importante aspecto do estudo de problemas de poluição de águas subterrâneas: a monitorização. Com este capítulo pretende-se ilustrar, de uma forma resumida e prática, as principais técnicas disponíveis para a detecção de diferentes situações de poluição. Esquematizam-se as diferentes fases de preparação de um plano de monitorização, nomeadamente no que concerne a concepção de redes de monitorização, a selecção do tipo e das características dos furos de monitorização e o planeamento da amostragem, com a definição do tipo de amostras a recolher, parâmetros a analisar e frequência de amostragem.
6. Detectada a causa da poluição, analisado o potencial percurso efectuado pelos poluentes

desde a origem até ao local de detecção, identificados os principais fenómenos responsáveis pelo seu transporte e localizada a área poluída, matérias analisadas nos capítulos 3, 4 e 5, introduzem-se, no sexto capítulo, as formas de recuperar as águas subterrâneas poluídas, i.e. a reabilitação de aquíferos poluídos. Apresenta-se o actual estado de conhecimentos sobre as medidas de contenção da poluição e as medidas físicas, químicas e biológicas utilizadas para a reabilitação de aquíferos poluídos. Por fim, tecem-se considerações no que concerne à selecção do método de reabilitação e, ainda, os custos e tempos de reabilitação dos diversos métodos.

7. No sétimo capítulo apresenta-se um estudo desenvolvido na região de Estarreja, no aquífero quaternário superficial da área envolvente do Complexo Químico de Estarreja. É aplicada a metodologia apresentada ao longo dos primeiros capítulos, com o intuito de desenvolver um caso prático de aplicação do tema. Efectua-se a caracterização pormenorizada do problema de poluição da área de estudo e propõem-se as estratégias consideradas mais pertinentes para a reabilitação deste problema real de poluição de águas subterrâneas.
8. O texto termina, no oitavo capítulo, com a apresentação da síntese e das conclusões do trabalho e com sugestões de temas para investigação futura.

## CAPÍTULO SEGUNDO



### ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: ASPECTOS GLOBAIS QUANTITATIVOS E QUALITATIVOS

---

#### ***2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS***

As águas subterrâneas fazem parte integrante do ciclo hidrológico terrestre e representam uma importante vertente deste ciclo, nomeadamente em termos de reservas estratégicas de água doce a nível mundial. A sua relevância como recurso hídrico aproveitável evidencia-se para as formações geológicas que contêm e que são capazes de transmitir água em quantidades significativas: os aquíferos. O termo aquífero, de origem latina, designa justamente os atributos que lhe são próprios: *aqui* vem do latim *aqua*, a presença de água, e *fero* vem de *ferre* que significa suportar (Todd, 1959).

O ciclo da água no meio subterrâneo, ou subsolo, divide-se em três etapas distintas: a recarga; a circulação de água no subsolo e a descarga. Os factores principais que condicionam o movimento da água no subsolo, durante as diferentes etapas, são: (1) o clima; (2) a geomorfologia; (3) o tipo de ocupação do solo e (4) a geologia (litologia e tectónica).



A circulação de água num sistema hidrogeológico integra geralmente uma ou mais áreas de recarga, de transferência de água e de descarga, cujas localizações e características principais são determinadas pelos factores acima mencionados. É a conjugação das características de um determinado local que permite ou não criar as condições necessárias à formação de aquíferos potencialmente interessantes, face a determinadas solicitações.

A entrada de água no sistema hidrogeológico - a recarga - processa-se, essencialmente, através da alimentação proveniente do excedente da precipitação, isto é a água que não é evaporada, nem evapotranspirada, nem sujeita a escorrência superficial. A entrada de água pode ainda provir, em parte, da alimentação de rios ou de lagos e, também, da introdução directa de água no sistema através de injeção em furos - a recarga artificial.

Quanto aos processos de circulação ou de transferência de água no subsolo, são as propriedades físicas das formações geológicas, mais especificamente a sua litologia e tectónica, as responsáveis pelas características do escoamento subterrâneo. Nesta perspectiva há dois tipos de aquíferos a distinguir:

- ◆ aquíferos homogéneos - onde a permeabilidade é, basicamente, constante pelo que a velocidade de escoamento é, geralmente, uniforme e lenta. São exemplo deste tipo de formações os materiais sedimentares como as areias;
- ◆ aquíferos heterogéneos - onde a permeabilidade é variável. A circulação de água é efectuada maioritariamente nas discontinuidades do tipo diaclases, fracturas e cavidades cársticas, pelo que a velocidade de circulação é mais rápida nas discontinuidades, mas irregular no espaço. São exemplo deste tipo de meios, as formações metamórficas e plutónicas com elevado grau de fracturação e, também, os maciços cársticos.

Pode haver formações onde coexistam ambos os tipos de circulação, mas normalmente uma delas predomina.

Apesar das diferenças de permeabilidade e de velocidade de circulação que possam existir

para os diferentes tipos de aquíferos, as águas subterrâneas têm uma velocidade de percolação muito inferior à das águas superficiais. Esta característica de lenta circulação associada às propriedades químicas e biológicas do meio subterrâneo, tornam-nas reservatórios de água com elevada estabilidade, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo. Estes aspectos tornam vantajosa a utilização deste recurso dada a natural estabilidade das suas propriedades, no espaço e no tempo.

A ilustrar o que se disse em relação à circulação de água no subsolo, refere-se, a título de exemplo, que a transferência de uma determinada massa de água, numa mesma distância, pode demorar alguns anos em meios porosos, alguns meses em meios fracturados e alguns dias, ou mesmo horas, em meios cárnicos. As características de armazenamento e de transmissividade num aquífero são variáveis de aquífero para a aquífero e, dentro de um mesmo aquífero, no espaço e no tempo.

Outro aspecto relacionado com as características físicas dos aquíferos é a sua dimensão. A dimensão dos aquíferos é muito variável quer em termos da sua espessura quer da sua extensão; a espessura dos aquíferos pode variar entre 1 e 100 m e a sua extensão pode cobrir vastas áreas com milhares de km<sup>2</sup> (Custodio e Llamas, 1976). A profundidade de um aquífero, em relação à superfície do terreno, pode variar de 1 a mais de 800 m, condicionando a viabilidade e a rentabilidade da sua exploração.

## ***2.2 ASPECTOS QUALITATIVOS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS***

As propriedades químicas das águas subterrâneas resultam da combinação da composição da qualidade da água de recarga com posteriores interações com o meio por onde circula.

A qualidade natural das águas subterrâneas, isto é, sem a intervenção do Homem, é função da natureza geológica do aquífero, das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio envolvente e da própria água, do tipo de circulação das águas no seio das formações e do tempo de contacto da água com o meio envolvente (Guillemin, 1991). As reacções químicas

tendem a atingir o equilíbrio e são tanto mais completas quanto maior é o tempo de percolação e de residência da água no aquífero.

A qualidade da água da chuva provém de acções de dissolução de alguns elementos e compostos químicos que se processam durante o seu trajecto na atmosfera. Durante o processo de infiltração no solo, parte da água evapora-se, deixando os sais concentrados à superfície do solo. A água que se infiltra no subsolo é, particularmente no início, sujeita a diversas transformações químicas resultantes da sua interacção com a matriz sólida envolvente. Deste modo, a água adquire progressivamente uma determinada composição química que lhe confere as suas características específicas naturais.

Os elementos que entram no subsolo através da recarga natural, estão sujeitos a reacções químicas e biológicas que os podem transformar ou mesmo eliminar ao longo do percurso no subsolo até atingirem as águas subterrâneas. Estes processos constituem uma protecção natural contra a entrada de poluentes.

Outros factores de ordem física que interferem na qualidade das águas circulantes, e que têm a ver com o tempo de contacto da água com a matriz, são a heterogeneidade e anisotropia da matriz sólida que constitui o aquífero, sujeitando a água a processos de dispersão diferentes, alterando-lhe os percursos e tempos de contacto.

As características físicas, químicas e biológicas dos aquíferos referidas condicionam, assim, a susceptibilidade de um determinado sistema hidrogeológico à poluição, isto é a sua vulnerabilidade à poluição. A vulnerabilidade das águas subterrâneas à poluição é definida (Duijvenbooden e Waegeningh, 1987 in Lobo-Ferreira e Oliveira, 1993) como "a sensibilidade da qualidade das águas subterrâneas a uma carga poluente, função apenas das características intrínsecas do aquífero".

A vulnerabilidade das formações depende também do tipo de poluente potencial, o conceito de "vulnerabilidade específica" (Lobo-Ferreira e Oliveira, 1993). Este conceito determina

que uma mesma formação pode, por exemplo pelas suas características de pH baixo, apresentar-se muito vulnerável à poluição de metais pesados e ser, por exemplo, pouco vulnerável à poluição patogénica. Este conceito tem a ver com a capacidade de autodepuração das formações geológicas que depende das suas características químicas intrínsecas capazes de assumir comportamentos distintos face a diferentes tipos de poluentes.

Conforme se terá oportunidade de apresentar com maior pormenor no capítulo quarto, os processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no subsolo têm uma marcada tendência para serem mais efectivos na zona vadosa. Este facto deve-se ao lento movimento, essencialmente vertical, da água neste meio e à presença de oxigénio, factores que permitem o maior desenvolvimento de processos biológicos e de degradação de minerais.

O equilíbrio químico natural pode, em menor ou maior extensão, ser alterado também por acções antropogénicas, directas ou indirectas, causadas por factores de diversa ordem.

A alteração do equilíbrio natural com a entrada no sistema de elementos, naturais ou sintéticos, é detectada pelo aumento das concentrações de determinados elementos na água que servem de indicadores de poluição ou, no caso de substâncias sintéticas, como uma prova da influência de actividades antropogénicas.

A lenta evolução das águas subterrâneas no subsolo, traduz-se num efeito de acumulação e/ou de inércia a alterações impostas ao sistema. A lenta evolução das propriedades das águas subterrâneas traduz-se na inércia do sistema aos processos de reabilitação.

### ***2.3 IMPORTÂNCIA E USO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS***

O volume de água necessário para satisfazer os actuais consumos mundiais é extremamente elevado. Em teoria, a quantidade mínima diária de água requerida pelo Homem são cinco litros, ou até menos. Não obstante, 40 a 50 litros por dia por habitante são, em média,

utilizados para a satisfação das necessidades domésticas e pessoais. Este número aumenta o seu valor *per capita* nas áreas rurais, onde a actividade agrícola e pecuária exige maiores dispêndios de água. Nas zonas industrializadas, este valor sobe para 400 a 500 litros por habitante (Fried, 1975).

A presença da água não é uniforme, nem no espaço nem no tempo, pelo que é necessária a sua gestão no sentido de preservar para garantir os recursos hídricos, tanto no que respeita aos seus aspectos de qualidade como de quantidade.

Dentro dos recursos hídricos em geral, as águas subterrâneas formam a quase totalidade das reservas hídricas de águas doces no estado líquido, a nível mundial. Constituem globalmente uma importante fonte de abastecimento de água para fins domésticos, agrícolas e industriais.

Em Portugal, as águas subterrâneas constituem uma importante percentagem do total das águas utilizadas. Lobo-Ferreira e Oliveira (1993) e Lobo-Ferreira *et al.* (1995) apresentam o valor de 73,3% como a média calculada para a dependência de águas subterrâneas do abastecimento doméstico e industrial em Portugal Continental (Fig. 2.1). Segundo os mesmos autores, a média calculada para Portugal Continental da dependência do abastecimento doméstico e industrial e para a rega em relação às águas subterrâneas é 68,8% (Fig. 2.2).

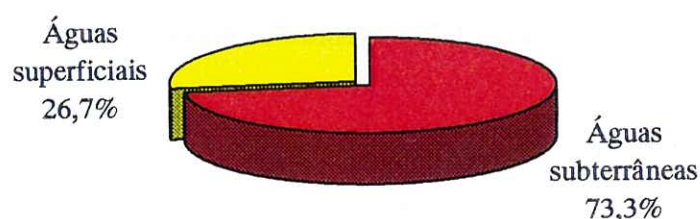


Fig. 2.1 - Consumos de águas subterrâneas/águas superficiais para o abastecimento doméstico e industrial em Portugal Continental

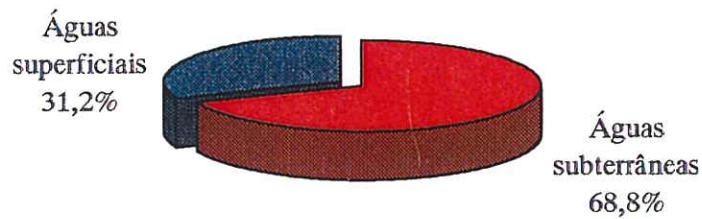
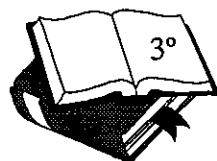


Fig. 2.2 - Consumos totais de águas subterrâneas/águas superficiais em Portugal Continental

A manifesta importância dos recursos hídricos subterrâneos e os problemas de poluição que apresentam conduzem à necessidade de identificação das principais fontes da poluição hídrica, à análise e previsão dos efeitos e comportamentos dos poluentes no subsolo e à adequada monitorização dos sistemas aquíferos para prever, identificar e controlar a evolução da poluição. Apenas através de uma análise integrada dos problemas é possível adoptar estratégias de gestão dos recursos, por forma a prevenir a sua poluição ou, no caso de aquíferos já contaminados, a providenciar a sua contenção ou reabilitação.



## **CAPÍTULO TERCEIRO**



### **FONTES DA POLUIÇÃO HÍDRICA**

---

#### ***3.1 INTRODUÇÃO***

O termo poluição designa genericamente a alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio, como resultado da introdução no ambiente, pelo Homem, de substâncias ou energia capazes de causar prejuízos à saúde humana, aos recursos vivos, aos sistemas ecológicos, danos a estruturas ou quaisquer interferências com o uso legítimo do ambiente (FAO, 1979; Solanes, 1989 e Attewell, 1993). É a probabilidade de as alterações induzidas no meio produzirem efeitos indesejáveis que distingue o termo poluição do termo contaminação (Attewell, 1993); a contaminação implica um perigo real pela utilização do recurso, neste caso hídrico. Em face da dificuldade que surge, na maioria das situações, em avaliar o perigo que advém da utilização da água, estes termos são muitas vezes utilizados de forma indiscriminada.

Em termos globais, a poluição das águas subterrâneas caracteriza-se por apresentar uma grande diversidade de poluentes cujas origens são também extremamente diversas.

A classificação da poluição de águas subterrâneas pode ser considerada em função do tipo



de poluentes, das causas da poluição e da sua extensão.

Consideram-se usualmente os seguintes tipos de poluentes: físicos (elevação da temperatura; matéria em suspensão); químicos - orgânicos ou inorgânicos; bacteriológicos (vírus; microrganismos; bactérias) e radioactivos.

Em função das principais actividades responsáveis pela poluição das águas subterrâneas, consideram-se três origens principais: industrial, agrícola e doméstica ou urbana. A cada uma delas podem estar associados diferentes processos de rejeição, classificados mediante a sua extensão de actuação como: poluição pontual, poluição difusa e poluição linear.

A poluição pode ainda ter um carácter permanente (e.g. área de descarga específica ou zona de aplicação de fertilizantes) ou resultar de fenómenos acidentais (caso de um acidente de transporte ou de ruptura de uma conduta).

Além dos processos de poluição mencionados, identificam-se outros dois tipos de fenómenos capazes de conduzir a situações de contaminação natural ou induzida. Não se consideram, no entanto, estas situações como de poluição, na medida em que não resultam de qualquer introdução de substâncias ou energia no ambiente. Referem-se a título de exemplo, para o caso de contaminação natural, a circulação de águas subterrâneas em zonas diapíricas, com a conseqüente formação de águas com elevados teores em cloreto de sódio. Um outro tipo de fenómeno natural pode resultar da lixiviação de depósitos de cinzas vulcânicas provenientes de uma erupção vulcânica.

Os fenómenos de natureza induzida resultam, por seu lado, de processos de desequilíbrio ocasionados pela intervenção do Homem na natureza. Um exemplo clássico deste tipo de processos é o da intrusão salina em zonas costeiras, como consequência da sobreexploração dos recursos hídricos subterrâneos em zona costeiras, induzindo o desequilíbrio da interface água doce/água salgada. Também a realização de obras que influenciam a direcção natural do escoamento, tais como captações que intersectem dois níveis aquíferos distintos

provocando a mistura de águas com características de qualidade diferentes, ou outro tipo de obras como escavações podem interferir significativamente na alteração da qualidade das águas.

Nos subcapítulos seguintes são apresentados alguns dos aspectos considerados mais relevantes no que respeita às principais origens da poluição de águas subterrâneas, tomando como ponto de partida as principais fontes de poluição. Apresenta-se o tipo e a extensão da poluição a elas associada.

### ***3.2 POLUIÇÃO PONTUAL***

Designa-se por poluição pontual todo o tipo de poluição cuja origem se confina a uma determinada área geográfica isolada.

Os diversos tipos de poluição pontual existentes incluem as actividades domésticas, de que são exemplo as fossas sépticas domésticas, e a poluição industrial, de que são exemplo as lagoas de efluentes líquidos inadequadamente impermeabilizadas.

A poluição pontual representa um tipo de poluição mais facilmente controlável, onde a caracterização quantitativa e qualitativa do foco de poluição é mais fácil de efectuar. Pelo facto da poluição pontual se cingir a um foco isolado, o seu controlo na origem, o domínio da sua evolução e a sua eventual reabilitação, é mais viável comparativamente à poluição de origem difusa e linear.

### ***3.3 POLUIÇÃO DIFUSA***

Designa-se por poluição difusa todo o tipo de poluição que tem origem numa área com extensão significativa, apresentando, por isso, um elevado potencial para causar a contaminação de vastas áreas.

O tipo de poluição difusa com maior expressão a nível mundial resulta das práticas agrícolas, nomeadamente da excessiva utilização de pesticidas e de fertilizantes. Um outro tipo de poluição difusa, com importância e consciencialização ambientais crescentes, resulta da deposição no solo de poluentes lançados na atmosfera por actividades industriais de vária ordem; um caso que tem sido alvo de grande preocupação, nomeadamente em diversos países do centro da Europa, é o das chuvas ácidas, cujas características estão na origem da devastação de grandes extensões de floresta.

A poluição difusa, pela sua natureza dispersa e, portanto, de difícil quantificação, constitui um dos mais graves problemas a nível do controlo da poluição e da adopção de estratégias de recuperação.

### ***3.4 POLUIÇÃO LINEAR***

A poluição linear designa todo o tipo de poluição cuja forma de rejeição se processa segundo um determinado alinhamento direccionado. À semelhança das outras formas de rejeição mencionadas, o seu efeito faz-se sentir de forma mais pronunciada nas áreas envolventes do local de rejeição e com particular incidência na zona a jusante.

São exemplos deste tipo de poluição, as rejeições de efluentes líquidos ao longo de valas de drenagem ou de linhas de água, os cursos de água poluídos e a poluição das estradas.

### ***3.5 FONTES DE ORIGEM INDUSTRIAL***

O funcionamento da maioria das indústrias implica necessariamente a produção de resíduos indesejáveis, sob a forma de efluentes líquidos e/ou de resíduos sólidos. Este facto não evitou, contudo, que a maioria das fábricas construídas na primeira metade deste século fossem instaladas, apesar da indefinição de um destino apropriado para os resíduos gerados.

Em parte devido ao desconhecimento das consequências ambientais resultantes do

lançamento de efluentes e de resíduos não tratados e, também, pelo custo proibitivo das alternativas de tratamento local ou do seu transporte para unidades de tratamento e/ou de armazenamento apropriadas, verificaram-se (e verificam-se ainda) frequentes situações em que a rejeição destes resíduos é muitas vezes directamente efectuada para o solo e/ou para os cursos de água mais próximos. Estas situações são responsáveis pela intensa e extensa contaminação dos solos e das águas em torno das áreas industrializadas.

Três tipos principais de situações de poluição industrial podem levar à poluição das águas subterrâneas: (1) a descarga de efluentes para a atmosfera, solo e cursos de água; (2) as situações de ruptura ou de fissura das condutas de efluentes e/ou dos tanques de armazenamento de resíduos e (3) a ocorrência de acidentes que geralmente surgem durante operações de transporte.

A Tabela 3.1 apresenta uma síntese dos principais tipos e processos de rejeições industriais e os poluentes a elas associados.

Tabela 3.1 - Resumo dos principais tipos de rejeições industriais que actuam como potenciais focos de poluição de águas subterrâneas (adaptado de WHO, 1987a)

<i>Tipo de rejeição</i>	<i>Forma de rejeição</i>	<i>Tipo de poluente</i>
Descarga no solo	Pontual/difusa	O, M, S
Descarga em linhas de água	Pontual/linear	O, M, S
Drenagem de fossas	Pontual	O, M
Drenagem de lagoas de efluentes	Pontual	O, M, S
Fugas em tanques ou condutas	Pontual/difusa	O, M
Derrames acidentais	Pontual/difusa	O, M
Deposição atmosférica	Difusa	O, M, S

*O - Compostos orgânicos*

*M - Metais pesados*

*S - Sais*

A caracterização de uma situação de poluição industrial implica o conhecimento de dois factores: a quantificação da descarga e a determinação dos seus parâmetros de qualidade. Esta análise, que poderá ser relativamente fácil de determinar para efluentes à saída da fábrica, torna-se bastante mais complexa em situações de condutas fissuradas ou outro tipo de situações acidentais.

A poluição industrial pode ter diversas causas; as mais frequentes estão ligadas aos depósitos de resíduos e às águas de lavagem da actividade de extracção mineira, às indústrias metalúrgica e química, às refinarias, às fábricas de papel, às indústrias alimentares, entre outras.

A Tabela 3.2 apresenta uma síntese das características químicas dos efluentes das principais actividades industriais e dos riscos que as mesmas constituem para as águas subterrâneas.

Tabela 3.2 - Súmula das características químicas e do índice de risco para as águas subterrâneas resultante das principais actividades industriais (extraído de WHO, 1987b)

<i>Tipo de indústria</i>	<i>Sais</i>	<i>Nutrientes</i>	<i>Matéria orgânica</i>	<i>Hidro-carbonetos</i>	<i>Patogénicos</i>	<i>Metais Pesados</i>	<i>Orgânicos Sintéticos</i>	<i>I P P</i>
Ferro e aço	+	+	++	++	+	++	++	2
Metalurgia/Minas	+	+	+	+	+	+++	+++	3
Engenharia mecânica	+	+	+	+++	+	+++	++	3
Metais não ferrosos	+	+	+	+	+	+++	+	2
Minerais não metálicos	+++	+	+	+	+	+	+	1
Refinarias de gás e petróleo	+	++	+++	+++	+	+	++	3
Produtos plásticos	+++	+	++	++	+	+	+++	3
Produtos de borracha	++	+	++	+	+	+	++	2
Químicos orgânicos	++	+	++	+++	++	++	+++	3
Químicos inorgânicos	++	+	+	+	+	+++	+	2
Farmacêutica	+++	++	+++	+	++	+	+++	3
Madeira	++	+	++	+	+	+	++	1
Pasta e papel	+	++	++	+	+	+	++	2
Sabões e detergentes	++	+	++	++	++	+	+	2
Indústria têxtil	++	++	+++	+	+	+	++	2
Curtumes	+++	++	++	+	+	++	+++	3
Produtos alimentares	++	+++	+++	+	+++	+	+	1
Pesticidas	++	+	+	+	+	+	+++	3
Fertilizantes	+++	+++	+	++	+	+	++	2
Açucares e álcool	+++	+++	+++	++	+	+	+	2
Energia eléctrica	+	+	+	+++	+	+++	++	2
Electrónica	+	+	+	+++	+	++	+++	3

*IPP - Índice Potencial de Poluição das Águas Subterrâneas (1 - baixo; 2 - médio; 3 - alto)*

*+ Baixa; ++ Média; +++ Alta ⇒ Probabilidade dos efluentes conterem concentrações capazes de provocar contaminação*

A indústria mineira representa uma das actividades de maior relevância na poluição dos recursos hídricos subterrâneos. As actividades de extracção estão relacionadas com três categorias principais (RIVM/RIZA, 1991): a exploração de carvão e de lignite, a extracção

de metais e as salinas. Os lixiviados das minas de carvão são caracterizados por conterem elevado conteúdo em sólidos dissolvidos e por terem um pH baixo; as águas das minas de metais apresentam um elevado conteúdo em metais pesados e em sulfatos; as minas de sal originam elevados conteúdos em sais, designadamente de cloreto de sódio e de potássio.

A indústria de electrólise de cloretos alcalinos tem também importantes rejeições de metais, resultantes da utilização de catalisadores metálicos e dos procedimentos de electrólise. As indústrias de produção de tintas são outro exemplo de rejeição de metais, em especial do zinco, cádmio, chumbo e crómio. A indústria de curtumes é responsável por rejeições de compostos orgânicos e crómio em elevadas quantidades. Ainda, a produção de herbicidas e de insecticidas está associada à rejeição de fosfatos, compostos azotados, entre outros (Crine, 1993).

O impacte hídrico ambiental causado pelas rejeições de compostos orgânicos e de metais faz-se sentir não apenas nas rejeições de efluentes líquidos mas também, indirectamente nas rejeições para a atmosfera e para a litosfera. A lixiviação é depois responsável pelo arraste destes elementos para as áreas mais profundas do solo, que podem posteriormente vir a atingir as águas subterrâneas.

As grandes unidades industriais não são necessariamente as que produzem as maiores cargas de poluentes e, portanto, as que oferecem os maiores riscos de contaminação. Este aspecto deve-se a, geralmente, serem as maiores indústrias aquelas que exigem os maiores cuidados no manuseamento e nas práticas de rejeição de efluentes (WHO, 1987b). As pequenas indústrias constituem, muitas vezes, igual ou superior motivo de preocupação ambiental por circunstâncias específicas que as tornam gravosas. Em Portugal, à semelhança de outros países, exemplos destes casos são inúmeros. Sousa *et al.* (1992), destacam as indústrias de suiniculturas, lagares de azeite, têxteis, curtumes, oficinas de automóveis e matadouros como responsáveis por um índice de poluição hídrica igualável, se não superior, ao das grandes unidades industriais.

### **3.6 FONTES DE ORIGEM URBANA**

As principais fontes de poluição de águas subterrâneas com origem urbana são os resíduos domésticos e as águas residuais resultantes da actividade urbana. A tendência crescente para a formação de aglomerados urbanos com dimensões apreciáveis, não permitiu a continuada utilização nem o equilíbrio ambiental baseado em infra-estruturas individuais de saneamento básico e colocou o problema de criar processos de saneamento básico colectivos, capazes de evacuar e de tratar os lixos e os esgotos gerados. Ainda as infra-estruturas que servem de suporte às áreas urbanas, como as estradas, as estações de armazenamento e de venda de combustível e a própria circulação de automóveis são também factores que, embora geralmente em menores proporções, interferem de forma significativa na poluição dos recursos hídricos.

O destino dos lixos e de outros materiais sólidos que resultam da actividade urbana são essencialmente três: as lixeiras, as incineradoras e os aterros sanitários.

As lixeiras representam uma das formas que oferece maiores riscos de poluição das águas subterrâneas. A sua frequente exposição directa à precipitação facilita a lixiviação e o arraste de poluentes para os solos, cuja capacidade de adsorção e de autodepuração rapidamente se esgota, gerando problemas de poluição pontual, não raro, graves.

As incineradoras fazem parte de um processo intermédio de redução dos lixos através da sua combustão. Podem, se mal projectadas ou construídas, constituir focos localizados de poluição, nomeadamente atmosférica.

Os aterros sanitários são já estruturas que, quando correctamente construídas, reduzem substancialmente a probabilidade de poluição das águas subterrâneas. O seu bom funcionamento depende de um conjunto de variáveis das quais se destacam, entre outras, a litologia e a geologia dos solos, a eficácia do sistema de impermeabilização e a correcta localização e funcionamento dos drenos superficiais e subsuperficiais. No entanto, a

imprópria construção de aterros em que não são respeitadas as normas de construção, facto que não é tão raro quanto possa parecer, pode resultar numa importante fonte de poluição.

Os lixiviados que podem resultar de estruturas deste género têm geralmente, um conteúdo elevado em sólidos dissolvidos, elevada concentração de iões ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e elevadas carências química e bioquímica de oxigénio; o lixiviado pode ser muito redutor e contém elevadas quantidades de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (IGME, 1985). O número de bactérias que contém é também bastante elevado, mas dificilmente atinge as águas subterrâneas dada a sua rápida degradação.

Quanto à rejeição de efluentes líquidos para o ambiente, verifica-se geralmente a sua descarga para os rios, mares ou para o próprio solo através de fossas sépticas. Em alguns casos, a rejeição apenas se processa após o seu tratamento, verificando-se ainda, em diversos países, situações de rejeição sem qualquer tratamento prévio. Em qualquer um dos casos, os seus efeitos nas águas subterrâneas dependem de um conjunto de variáveis das quais se destacam o volume da descarga, o grau de tratamento prévio a que foi sujeito, se foi caso disso, e as condições geológicas do meio receptor, para o caso de descargas para o solo.

O maior risco de contaminação através de águas residuais ocorre para as águas superficiais. Quando estas funcionam como importante fonte de recarga de aquíferos e quando a descarga é feita directamente para o solo, as águas subterrâneas podem ser afectadas. As áreas geologicamente favoráveis à infiltração são, obviamente, mais vulneráveis à poluição.

Os principais poluentes de origem doméstica são os compostos orgânicos, bactérias, vírus, parasitas, nutrientes, cloretos, sulfatos e amónio. A contaminação por matéria orgânica pode alterar os parâmetros organolépticos da água, como resultado da degradação anaeróbia. A Tabela 3.3 apresenta uma sistematização das principais origens da poluição doméstica e urbana, com referência aos principais poluentes e processos de rejeição a elas associadas.



Tabela 3.3 - Resumo dos principais tipos de rejeições domésticas e urbanas que actuam como potenciais focos de poluição de águas subterrâneas (adaptado de WHO, 1987a)

<i>Tipo de rejeição</i>	<i>Forma de rejeição</i>	<i>Tipo de poluente</i>
Aterros sanitários ou lixeiras com infiltrações	Pontual	O, S, M
Sistemas individuais de saneamento básico (e.g. fossas sépticas, bacias de infiltração)	Pontual/difusa	N, F, O
Lagoas de estabilização	Pontual	O, F, N
Redes colectoras com infiltrações	Pontual/linear	O, F, N
Depósitos de armazenamento de combustível	Pontual/difusa	O
Descarga de águas residuais para o solo	Pontual/difusa	N, S, O, F
Descarga de águas residuais para linhas de água	Pontual/linear	N, O, F
Sistemas de drenagem em estradas	Pontual/difusa/linear	S, O, M

*N - Nutrientes*  
*M - Metais pesados*

*S - Sais*  
*F - Patogénicos fecais*

*O - Compostos orgânicos*

### 3.7 FONTES DE ORIGEM AGRÍCOLA

O impacto negativo das modernas práticas agrícolas na qualidade das águas subterrâneas foi reconhecido na década de 70, por diversos países industrializados. A principal característica e motivo de preocupação originado por este tipo de poluição reside no carácter difuso gerado pela aplicação dos produtos potencialmente poluentes.

Como resultado da lixiviação, as águas subterrâneas podem ser afectadas pela aplicação de fertilizantes, de pesticidas, de estrume, de químicos agrícolas e de águas residuais, para as zonas mais profundas do subsolo. Os compostos, adicionados aos solos e/ou às plantas com o objectivo de minimizar a actuação de eventuais pragas e de tornar os cultivos mais produtivos, contêm diversos tipos químicos e orgânicos que constituem importantes poluentes. Os elementos adicionados ao solo ou às plantas são arrastados para áreas mais profundas do subsolo pelas próprias práticas de irrigação e, também, pela recarga proveniente da precipitação.

Os elementos mais móveis, como é o caso dos nitratos, são aqueles que mais facilmente são lixiviados para as zonas mais profundas do subsolo; constituem, por isso, os elementos mais susceptíveis de causarem poluição e o maior motivo de preocupação do ponto de vista da contaminação das águas subterrâneas.

Os elementos mais persistentes no solo, como é o caso dos compostos de fósforo e de potássio de alguns pesticidas e fertilizantes que apresentam fraca solubilidade, baixa mobilidade e elevada capacidade para serem adsorvidos, oferecem menor risco de poluição das águas subterrâneas, pela sua acumulação preferencial no solo e na zona vadosa em geral (Vrba, 1989).

Outras práticas rurais ligadas à criação de gado, e indirectamente ligadas às práticas agrícolas, constituem também um forte motivo de preocupação. Deve-se este facto, essencialmente, ao destino que é dado ao estrume produzido, muitas vezes depositado sobre o próprio terreno não impermeabilizado ou utilizado em quantidades excessivas para a fertilização dos terrenos de cultivo. No entanto, o risco de contaminação por bactérias fecais é baixo por causa da elevada biodegradação e pela deposição ser geralmente feita em áreas de pasto extensas.

Na Tabela 3.4, apresentam-se os principais tipos de rejeições associadas às práticas agro-pecuárias, com referência aos principais processos de rejeição e ao tipo de poluentes a eles associados.

Tabela 3.4 - Resumo dos principais tipos de rejeições da actividade agro-pecuária que actuam como potenciais focos de poluição de águas subterrâneas (adaptado de WHO, 1987a)

<i>Tipo de rejeição</i>	<i>Forma de rejeição</i>	<i>Tipo de poluente</i>
<i>Cultivo de solo</i>		
com químicos agrícolas	Difusa	N, O, S
com estrume	Difusa	N, O, S, F
com águas residuais	Difusa	N, O, S, F
<i>Criação de gado</i>		
lagoas de efluentes	Pontual	F, O, N
descarga de efluentes no solo	Pontual/difusa	N, S, O, F
descarga de efluentes em linhas de água	Pontual/linear	O, N, F

*N - Nutrientes*

*O - Compostos orgânicos*

*S - Sais*

*F - Patogénicos fecais*

Os principais elementos associados a este tipo de poluição são os pesticidas, os compostos nitrogenados, fosfatados e sulfatados, o potássio, o magnésio, o cálcio e o amónio presentes na maioria dos fertilizantes comercializados. Os processos de utilização de estrume de

animais, por seu lado, provocam a poluição dos solos e de águas subterrâneas por nitratos, compostos orgânicos, cloretos, entre outros, para além dos aspectos de poluição microbiológica.

### ***3.8 ÍNDICES DE QUALIDADE/POLUIÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS***

A qualidade da água desde que entra no subsolo, através da recarga, até atingir o nível saturado é sujeita a um conjunto de processos que vão transmitir determinadas características físicas, químicas e biológicas à água circulante.

As características das formações geológicas por onde circula, as condições biológicas existentes, as propriedades físico-químicas do meio, bem como o regime hidrodinâmico de escoamento, são responsáveis por um conjunto de processos geoquímicos que conferem às águas subterrâneas uma composição química própria.

As características individuais de determinadas formações geológicas podem assim ser, elas próprias, responsáveis pela existência de valores por vezes elevados em determinados elementos sem que isso queira significar a presença de uma fonte de poluição.

A classificação de uma água como poluída implica, portanto, a estipulação prévia do que se considera natural, em termos de qualidade química, física e biológica, para as águas subterrâneas de uma determinada região, com características próprias. A qualidade natural da água constitui o principal ponto de partida. A determinação dos valores acima dos quais a água perde a capacidade de satisfazer os diversos fins a que se pode destinar, define o valor acima do qual se considera haver poluição. O limite máximo da alteração da qualidade da água define a adequabilidade de uma água para o uso a que se destina.

A identificação de uma situação de poluição depara-se com duas situações claramente diferentes: aquela onde os poluentes encontrados têm origem exclusiva em actividades antropogénicas e aquela onde os elementos encontrados podem dever-se não só àquela

origem mas também a processos naturais. Para os primeiros, a sua ocorrência nas águas subterrâneas é, por si só, suficiente para a identificação de processos cuja origem se deve a causas não naturais. No segundo caso, contudo, a atribuição de causas para o aparecimento de elementos em quantidades elevadas é mais difícil, nomeadamente, pelos seguintes aspectos: (1) a escala de variação das concentrações de diversos elementos na natureza é tão vasta que as alterações antropogénicas são frequentemente camufladas pela própria variação natural e (2) a capacidade autodepuradora dos aquíferos face a uma determinada carga poluente pode ser diversa.

Apesar da variabilidade dos parâmetros de qualidade das águas subterrâneas, existe, contudo, a necessidade de definir, para situações médias, o que é que se pode considerar como valores médios de concentrações e quando é que esses valores atingem cifras superiores ao normal. Mais ainda, existe a necessidade de definir os valores acima dos quais há contaminação, isto é, há alteração dos parâmetros de qualidade de forma a causar prejuízos de diversa ordem, para os diversos fins a que se destina. Esses valores não são contudo uniformes para as águas com diferentes utilizações - consumo humano, agricultura e indústria - pelo que são geralmente considerados diferentes índices de qualidade em função do uso da água.

Efectivamente, a atribuição de parâmetros de qualidade para as águas, em função do seu uso, é um processo que tem merecido a atenção de técnicos de diversos países, cujas reflexões se reflectem na legislação sobre a qualidade da água de cada país. No entanto, e como é do conhecimento geral, os limites definidos para os parâmetros de qualidade das águas diferem, de país para país, de forma bastante significativa, traduzindo as ainda presentes incertezas quanto aos efeitos causados pela ingestão de água com conteúdos elevados em determinados elementos.

O estabelecimento de indicadores de qualidade implica o prévio conhecimento da utilização para que a água se destina. Assim, consoante o fim a que a água se destina - consumo humano, agrícola, industrial - estabelecem-se critérios de qualidade, função das necessidades e efeitos específicos sobre cada actividade.

O conhecimento dos efeitos de cada um dos elementos que contém a água, ou o seu conjunto, permite estabelecer as possibilidades de utilização de uma água com uma determinada composição, para cada caso concreto.

As normas de qualidade estabelecem-se em função de diferentes critérios e actualizam-se à medida que avança o conhecimento dos efeitos das substâncias presentes na água. As normas de potabilidade estabelecem-se com critérios químicos e bacteriológicos, considerando-se, em geral, que os elementos para os quais se definem limites máximos admissíveis constituem um perigo potencial para a saúde quando há ingestão de águas com teores acima desses limites (IGME, 1985).

No Decreto-Lei nº 74/90 são definidas diversas categorias de água em função dos seus usos principais, e as características de qualidade das águas correspondentes.

A qualidade da água destinada ao consumo humano é determinada em função de critérios de potabilidade. Os critérios que prevalecem como indicadores de qualidade para a agricultura são os efeitos provocados por ingestão por animais e na rega das plantas. No que diz respeito à indústria, a utilização da água é mais diversificada, de modo que é complexo estabelecer critérios ou normas aplicáveis a todo o tipo de indústria. Deve o tema ser analisado caso a caso; há, no entanto, características gerais a ter em conta como por exemplo a agressividade da água e o seu poder incrustante, factores que importa ponderar na análise da água para fins industriais, dados os seus efeitos globais negativos.

Em muito países, nos quais Portugal se insere, não estão definidos padrões de qualidade para as águas subterrâneas. No entanto, na medida em que as águas subterrâneas são uma importante fonte de abastecimento às populações, os limites definidos para a qualidade da água para consumo (cf. Anexo IX do Decreto-Lei nº 74/90; Directiva Europeia 80/778/EEC, de 15 de Julho de 1980 e Lobo-Ferreira, 1993) deverão ser os limites a adoptar para as águas subterrâneas. Não obstante, há excepções, nomeadamente em Portugal, a esta

conduta. Exemplo disso é a recente Portaria nº 634/94, de 15 de Julho de 1994, que "manda que as águas superficiais e subterrâneas existentes nas áreas da Reserva Nacional Agrícola (RAN) ou com estas confinantes sejam classificadas como águas destinadas a rega ... salvaguardando-se a compatibilidade com outros usos e com a necessidade de protecção das águas ...", depreendendo-se daí que os seus padrões de qualidade devem ser regidos pelos da água para rega.

Noutros países, entre os quais se encontra a Holanda, os indicadores de qualidade/índices de poluição são estabelecidos para três patamares: valores naturais, valores que implicam investigação - visando a detecção da origem dos valores encontrados - e valores que implicam recuperação (EPA, 1992).

A presença de compostos sintéticos provenientes da fonte de contaminação nas águas subterrâneas são os indicadores mais apropriados para a detecção de contaminação. No caso da poluição ser essencialmente de parâmetros que normalmente existem também na natureza, então o pH, a condutividade e o carbono orgânico total constituem os parâmetros mais apropriados como indicadores.

A noção da variação das concentrações normais dos diversos elementos nas águas subterrâneas é fundamental, pese embora a necessidade de identificar, caso a caso, as características hidroquímicas que resultam de determinado ambiente geoquímico específico. Por este motivo, apresentam-se para finalizar este capítulo, os valores médios de alguns elementos mais frequentemente encontrados nas águas subterrâneas. Apresentam-se ainda as principais possíveis consequências resultantes do consumo humano de água com teores excessivos, para os diversos elementos versados.

Os principais agentes de poluição das águas subterrâneas são alguns dos iões classificados como fundamentais ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), nitratos, matéria orgânica, compostos tóxicos (orgânicos ou inorgânicos), metais pesados, microrganismos patogénicos, elementos radioactivos, etc. (Custodio e Llamas, 1976 e IGME, 1985).

As considerações sobre as concentrações médias, limites máximos e possíveis repercussões pela sua ingestão, que a seguir se apresentam, foram essencialmente extraídas de Custodio e Llamas (1976), Freeze e Cherry (1979), Yong *et al.* (1992) e DGA (1993).

As concentrações do ião cloreto variam, em média, entre 10 e 250 mg/l em águas doces. Contudo, encontram-se com frequência valores superiores à média chegando a ser da ordem de milhares de mg/l. Os efeitos nocivos do consumo de água contendo este ião apenas se fazem sentir a partir de concentrações de milhares de mg/l. A detecção ao paladar do ião cloreto surge por volta dos 300 mg/l. São as plantas os organismos mais sensíveis à presença de cloretos em elevadas quantidades. O Valor Máximo Recomendável (VMR) na Água para Consumo Humano, em Portugal, e na maioria dos países da Europa e Estados Unidos é de 25 mg/l. Valores muito elevados em cloretos podem ter implicações a nível do sistema cardiovascular (DGA 1993).

O ião sulfato surge para a maioria das águas subterrâneas com concentrações que oscilam entre os 2 e 150 mg/l. O elevado conteúdo em sulfato na água faz-se sentir por um sabor amargo. Este ião, quando associado ao magnésio ou ao sódio produz um efeito laxativo. Em Portugal, o Valor Máximo Admissível (VMA) para a Água para Consumo Humano para os sulfatos é de 250 mg/l, valor curiosamente mais elevado que o limite médio superior encontrado nas águas subterrâneas, sendo o VMR 25 mg/l.

O ião bicarbonato tem uma concentração que varia entre 50 e 350 mg/l em águas doces, podendo chegar a 800 mg/l. O ião carbonato, por seu lado, exhibe concentrações bastante inferiores às do bicarbonato mas que podem sofrer um aumento para águas com pH elevado.

Os nitratos em águas subterrâneas não poluídas têm valores da ordem de 0,1 a 10 mg/l. Esses valores são muito superiores para o caso de aquíferos poluídos onde podem ocorrer valores até 200 mg/l, podendo, em casos extremos, atingir os 1000 mg/l. O consumo de água com valores de nitratos elevados pode causar problemas, resultantes da possível redução de

nitratos a nitritos no trato intestinal. Os nitritos provocam a metahemoglobinemia em lactentes (vulgarmente conhecida por "doença azul"). O VMR e VMA em nitratos na Água para Consumo Humano, em Portugal, são 25 e 50 mg/l, respectivamente.

As concentrações mais vulgares em que aparece o sódio nas águas doces situam-se entre 1 e 150 mg/l. Contudo, à semelhança do ião cloreto, estes valores podem ser muito mais elevados até valores da ordem de milhares de mg/l. O consumo de água com conteúdos elevados em sódio pode vir a afectar o sistema nervoso central e pode, também, provocar hipertensão arterial. As características organolépticas da água são afectadas pela presença deste ião em elevadas concentrações. O VMR e o VMA de sódio na Água para Consumo Humano, em Portugal, é 20 e 150 mg/l, respectivamente.

O cálcio, por seu lado, surge nas águas subterrâneas com concentrações que variam entre 10 e 250 mg/l, em águas doces. O consumo de águas com excesso de cálcio pode vir a trazer problemas relacionados com doenças cardiovasculares e com a formação de cálculos renais. O VMR em cálcio na Água para Consumo Humano é 100 mg/l.

Valores entre 1 e 100 mg/l são os mais frequentes para a concentração do magnésio em águas doces. A presença de magnésio em concentrações da ordem de centenas de mg/l afecta as características organolépticas da água e possui propriedades laxantes. O VMR de magnésio na Água para Consumo Humano é 30 mg/l e o VMA é 50 mg/l.

A presença de contaminação por orgânicos é usualmente detectada através da análise química de um parâmetro genérico que mede o carbono orgânico total (COT) na água. Este valor, cuja variação mais comum em águas subterrâneas situa-se entre 0,1 e 10 mg/l. É apenas um indicador da concentração do carbono total, sob a forma de diversos compostos. A presença de COT, em valores acima de 10 mg/l, implica a identificação subsequente do(s) composto(s) orgânico(s) em causa .

No que diz respeito aos elementos que surgem em concentrações menores, da ordem de  $\mu\text{g/l}$ , onde se integram os metais pesados e os compostos orgânicos, a sua presença é muito



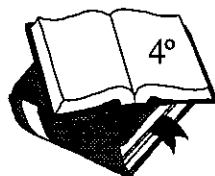
variável, devendo a sua análise ser estudada caso a caso. O VMR e VMA da Água para Consumo Humano para os diversos metais pode ser encontrado no Anexo IX do Decreto-Lei nº 74/90.

A presença de metais pesados em quantidades elevadas pode ter repercussões, para quase todos os metais, a nível do sistema gastrointestinal. O sistema nervoso pode ser afectado pela presença de mercúrio em excesso na água. A presença de quantidades elevadas de zinco, cobre, crómio e níquel na água de consumo pode afectar o sistema respiratório, gástrico e provocar alterações a nível da pele, enquanto que o cádmio em excesso pode ser responsável por alterações gástricas e a nível respiratório (Yong *et al.*, 1992 e DGA, 1993).

A ingestão de água com quantidades excessivas de compostos orgânicos, nomeadamente de determinados pesticidas e herbicidas, tem consequências geralmente a nível do sistema nervoso e respiratório. Podem ser, do mesmo modo que o arsénio, o mercúrio e o cobre, causa letal por ingestão prolongada.

Uma análise mais completa dos parâmetros susceptíveis de causar prejuízos através da sua ingestão pode ser encontrada no Decreto-Lei nº 74/90, Anexo IX e na Directiva Comunitária 80/778/EEC sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano.

## **CAPÍTULO QUARTO**



### **TRANSPORTE E COMPORTAMENTO DE POLUENTES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

---

#### **4.1 INTRODUÇÃO**

A correcta conceptualização dos processos que regem o transporte e o comportamento dos diversos elementos no subsolo - conjunto das zonas vadosa e saturada - é vital para uma boa gestão da qualidade das águas subterrâneas.

A análise da dinâmica dos diferentes elementos (poluentes) no subsolo, tem como finalidade a previsão do potencial comportamento dos principais grupos de elementos, face a diferentes cenários hidrogeoquímicos, isto é, a determinação da sua apetência para migrarem, serem retidos ou transformados no subsolo. Por outras palavras, para cada tipo de situação hidrogeoquímica, pretende-se verificar a tendência de determinados elementos para serem solubilizados, e então transportados na fase líquida ou se, pelo contrário, apresentam tendência para serem retidos à superfície do material sólido por fenómenos de adsorção ou, ainda, se mostram tendência para serem sujeitos a transformações químicas e/ou a biodegradações. Esta análise é essencial para a previsão da evolução de fenómenos de propagação de poluentes e para a sua correcta introdução nos modelos de transporte e de

previsão da evolução de uma situação de poluição.

Em estudos de reabilitação de águas subterrâneas poluídas, a informação sobre o comportamento dos poluentes é uma importante ferramenta para o controlo e o domínio dos poluentes e das principais variáveis que os afectam, por forma a se poder gerar e gerir as condições mais indicadas para o desenvolvimento de processos de reabilitação adequados.

No seguimento do que foi dito, tem o presente capítulo como objectivo principal introduzir os processos físicos, químicos e biológicos que controlam os poluentes e, também, as propriedades do meio envolvente mais relevantes no condicionamento do seu comportamento nos diferentes domínios do subsolo. Pretende-se descrever as bases teóricas necessárias para prever o comportamento de poluentes desde que entram no sistema até, eventualmente, atingirem as águas subterrâneas. Especial ênfase será dada ao destino dos poluentes solúveis na água; será também referida a dinâmica dos poluentes pouco solúveis na água, nomeadamente de alguns compostos orgânicos como determinados óleos e outros compostos com características semelhantes.

Como objectivo secundário do capítulo, pretende-se que, ao descrever os conceitos básicos que regem o movimento dos poluentes no subsolo, se deduzam as condições físicas, químicas e biológicas adequadas à reabilitação de um problema de poluição hídrica, introduzindo algumas bases teóricas para a matéria versada no capítulo sexto sobre reabilitação.

A análise da evolução de uma situação de poluição implica o conhecimento de diversas variáveis em jogo das quais se destacam a geologia, a hidrologia, a química e a biologia do sistema local. O conhecimento e o domínio da relação poluente/meio-envolvente, à escala dos fenómenos químicos, é da maior importância para o domínio, à escala global, dos diversos processos que controlam a acumulação, o transporte e, finalmente, o destino dos poluentes no subsolo.

A análise que se apresenta sobre a poluição de águas subterrâneas é, em alguns aspectos, coincidente com a de outros domínios da ciência. São disso exemplo, algumas áreas da agronomia e da pedologia em que se estudam os fenómenos de poluição de solos visando a análise de possíveis repercussões no comportamento das plantas, saindo este tema do âmbito deste estudo. Não obstante, na análise da evolução dos processos de poluição no subsolo, não é possível deixar de tecer algumas considerações quanto ao movimento de poluentes no solo. A perspectiva com que se efectua essa análise neste estudo visa, contudo, exclusivamente quantificar a interacção solo/água no sentido de verificar a fracção de poluentes disponível para posterior transporte e lixiviação para as águas subterrâneas. Deste modo, não se entram em quaisquer considerações quanto às relações solo/planta e às fracções biodisponíveis, visto serem domínios que embora estudem o mesmo tipo de fenómenos, têm finalidades diferentes, saindo do âmbito dos objectivos deste estudo.

A análise da propagação da poluição é apresentada da perspectiva do destino do poluente sendo, no entanto, obviamente referidos os meios por onde passam e as suas interferências nos fenómenos de transporte.

Nas secções seguintes deste capítulo apresentam-se os principais processos físicos, químicos e biológicos que afectam o transporte de poluentes nas águas subterrâneas. Tecem-se algumas considerações sobre os processos de transporte descritos, no que diz respeito à zona vadosa e à zona saturada. Por fim, na última secção, introduzem-se alguns aspectos mais específicos da evolução hidroquímica dos principais grupos de elementos presentes nas águas subterrâneas.

## ***4.2 PROCESSOS DO TRANSPORTE DE POLUENTES***

### ***4.2.1 Considerações gerais***

Os dois elementos básicos que afectam o transporte e comportamento de poluentes no subsolo são as características do meio envolvente e as propriedades físicas, químicas e

biológicas dos poluentes. Os elementos conservativos (não reactivos) movem-se no subsolo condicionados pelos processos hidrodinâmicos e não são afectados pelos processos bióticos ou abióticos que possam estar activos. Pelo contrário, os elementos não conservativos (potencialmente activos) podem ver o seu destino alterado se as condições do subsolo e as propriedades dos poluentes forem favoráveis à ocorrência de reacções químicas e/ou biológicas.

As mais importantes características do meio no condicionamento dos processos de transporte são:

- ◆ as características físicas: a textura, a porosidade e a condutividade hidráulica; estas características determinam o potencial regime de recarga, o tipo de escoamento subterrâneo, a superfície de contacto, condicionando assim as possíveis interacções químicas entre a água circulante e as formações envolventes;
- ◆ as características químicas, como a composição mineralógica da matriz sólida, o pH, o potencial de oxidação/redução, a capacidade de troca catiónica, condicionam o grau e a extensão das reacções com os elementos em solução na água.

A importância das propriedades físicas, químicas e biológicas dos próprios poluentes nos processos de transporte serão introduzidas em secções seguintes onde se analisa a evolução de alguns grupos de poluentes.

O movimento dos poluentes no subsolo resulta de uma combinação entre os seguintes três conjuntos de processos:

1. os processos físicos: convecção, dispersão mecânica e difusão molecular;
2. os processos químicos: adsorção, troca iónica, precipitação/dissolução, reacções ácido-base, hidrólise, complexação iónica, oxidação/redução e decaimento radioactivo;

### 3. os processos biológicos: biodegradação.

Este conjunto de fenómenos pode assumir diversas escalas de importância, em função das características do meio onde se processam e dos poluentes presentes. São disso exemplo os fenómenos de dispersão que ocorrem em escalas muito diversas (de alguns metros a vários quilómetros) como resultado da heterogeneidade e anisotropia do meio (Bear, 1972; Fried, 1975; Lobo-Ferreira, 1988 e Gambolati *et al.*, 1993). Também as reacções químicas e biológicas entre os poluentes e o meio envolvente são condicionadas pela razão entre a escala de tempo das reacções químicas e a velocidade de escoamento das águas subterrâneas, condicionando, assim, a existência ou não de equilíbrio.

Outros aspectos relevantes no condicionamento, directo ou indirecto, do transporte de poluentes no subsolo, quer pela alteração do regime de escoamento quer pela alteração de condições químicas, etc., são o regime hidrológico e as condições climáticas da área, que determinam, em parte, o regime de recarga e o escoamento no subsolo.

Na Tabela 4.1 apresenta-se uma síntese das propriedades do aquífero e dos poluentes capazes de afectar os processos físicos, químicos e biológicos e, assim, o transporte e comportamento dos poluentes no subsolo.

A complexidade dos processos de transporte em aquíferos, conduz à necessidade de utilizar ferramentas capazes de simular, de uma forma tão completa e tão simples quanto possível, os diferentes fenómenos, nomeadamente através de técnicas numéricas capazes de traduzir os processos de poluição. Esta necessidade implica que se assumam determinadas premissas no sentido de simplificar a sua descrição, por forma a poder estudar e prever a migração e o destino dos poluentes e os seus efeitos nos recursos hídricos.

A modelação matemática desempenha um papel fundamental na conceptualização dos processos de transporte em águas subterrâneas. A sua utilização implica um completo e correcto conhecimento do sistema a analisar. Se as características físicas do meio, incluindo o estado inicial do sistema e as condições de fronteira da região, são indicadas, a simulação

numérica permite fornecer informação, nomeadamente sobre a piezometria e as distribuições espaciais dos poluentes.

Tabela 4.1 - Propriedades do aquífero e dos poluentes capazes de afectar o transporte e comportamento dos poluentes no subsolo (adaptado de Knox *et al.*, 1993)

<i>Processos</i>	<i>Propriedades do aquífero</i>	<i>Propriedades dos poluentes</i>
<i>Físicos ou hidrodinâmicos</i>		
Advecção	Gradiente hidráulico, condutividade hidráulica, porosidade	Independente dos poluentes
Dispersão	Dispersividade, velocidade intersticial	Coefficiente de difusão
Difusão molecular	Velocidade intersticial	Coefficiente de difusão
<i>Químicos</i>		
Adsorção	Conteúdo em matéria orgânica, conteúdo em argilas, área de superfície específica	Solubilidade, coeficiente de partição octanol-água
Troca iónica	Capacidade de troca catiónica (CTC), força iónica, iões presentes, pH	Valência, momento dipolar
Precipitação/dissolução	pH, outros metais, pe, temperatura, conteúdo em matéria orgânica	Solubilidade, reacções de complexação
Hidrólise	pH, temperatura, outras reacções	Constantes de equilíbrio da reacção de hidrólise
Oxidação/redução	pe, pH	Constantes de equilíbrio da reacção redox
Decaimento radioactivo	Independente das propriedades do aquífero	Período de meia-vida
<i>Biológicos</i>		
Metabolismo/co-metabolismo	Microrganismos, nutrientes, pH, pe	Carência química e biológica de oxigénio, grau de halogenação, etc.

Os procedimentos numéricos consistem em resolver primeiramente a equação do escoamento para obter a distribuição de velocidades. Os valores de velocidade obtidos são inseridos na equação de transporte por forma a obter a distribuição de concentrações. Se o escoamento e o transporte são processos associados (e.g. intrusão salina), as equações são resolvidas simultaneamente.

Nas secções seguintes apresentam-se os aspectos básicos dos processos que governam o escoamento e o transporte de massa.

### ***4.2.2 Processos físicos***

A simulação da migração de poluentes em águas subterrâneas implica o correcto conhecimento dos aspectos quantitativos do movimento da água, nomeadamente com a determinação dos níveis piezométricos, velocidades e caudais do escoamento.

O movimento hidrodinâmico dos poluentes nas águas subterrâneas deve-se ao seguinte conjunto de processos:

- ◆ convecção ou advecção: deslocação do poluente em suspensão ou dissolvido na água;
- ◆ dispersão mecânica: movimento divergente das partículas no aquífero, resultante da heterogeneidade física do meio; o movimento das partículas pode processar-se na mesma direcção do que o escoamento principal - denominando-se nesse caso dispersão longitudinal - ou constituindo um ângulo em relação à direcção média do escoamento subterrâneo - denominando-se, então, dispersão transversal;
- ◆ difusão molecular: traduz a mistura de substâncias com diferentes propriedades (p.e. concentrações químicas e/ou densidades diferentes), devido à agitação browniana das partículas poluentes.

Os processos físicos descritos são os principais responsáveis pela deslocação do poluente no aquífero. A juntar a estes processos estão os fenómenos químicos e biológicos que se descrevem em seguida.

### ***4.2.3 Processos químicos***

A alteração da concentração da poluição nas águas subterrâneas deve-se, em grande parte, a reacções químicas que se processam entre a matriz sólida e a água.

O conjunto de processos químicos responsáveis pela migração ou pela retenção de poluentes no subsolo são, conforme se referiu anteriormente: (1) a adsorção e absorção; (2) a troca



iónica; (3) a precipitação/dissolução química; (4) a complexação iónica; (5) a hidrólise; (6) as reacções de oxidação/redução e (7) o decaimento radioactivo.

A **adsorção** é, em termos de interacção poluente-matriz, o processo pelo qual o poluente em solução (sob a forma de ião, molécula ou composto) fica atraído pela superfície do material envolvente.

A adsorção de elementos em solução deve-se aos seguintes tipos de forças de atracção (Luckner e Schestakow, 1991 e Kargbo, 1994): (1) as forças de van der Waals (adsorção física); (2) as forças resultantes da atracção electrostática entre o adsorvente e o adsorvido (adsorção por troca) e (3) as reacções químicas iónicas ou atómicas (adsorção química).

Os fenómenos de adsorção são determinados pelas propriedades da matriz do aquífero (orgânica ou inorgânica) e pelas propriedades físico-químicas dos poluentes (catiões, aniões e moléculas). Os conteúdos em matéria orgânica e em argilas, e a área de superfície específica são as propriedades da matriz que maior influência têm nos processos de adsorção já que condicionam a capacidade de troca catiónica.

Em teoria, todas as superfícies sólidas podem actuar como adsorventes. Contudo, os materiais que apresentam uma superfície maior têm capacidades de adsorção e de troca catiónica superiores. Esses materiais são a fracção argilosa dos solos (< 2 µm), os minerais de argila, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, etc. e a matéria orgânica. O poder de adsorção dos solos é directamente proporcional à sua capacidade de troca catiónica.

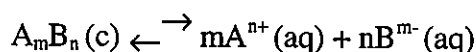
Nos processos de **absorção**, o elemento não fica retido à superfície do sólido mas é introduzido no sólido através de uma troca química (Appelo e Postma, 1993). A adsorção e a absorção são ambos processos controlados pelo quimismo da superfície da matriz sólida e pelo dos poluentes e seus constituintes (Yong *et al.*, 1992). A adsorção de poluentes em solução pela matriz sólida provoca, em sentido lato, o retardamento da frente de poluição.

A *adsorção selectiva*, também conhecida por afinidade ou selectividade, refere-se à preferência exibida por determinado material sólido em adsorver determinado elemento em vez de outro. Os vários padrões de adsorção selectiva devem-se às diferenças de propriedades do meio litológico em presença e ao tipo de elemento, podendo ainda ser condicionadas por factores externos como é o caso do pH.

A *troca iónica*, também designada por adsorção não-específica (*non-specific adsorption*, na terminologia anglo-saxónica), é uma categoria específica da adsorção. É o processo de troca entre os iões adsorvidos à superfície da matriz sólida ou de matéria orgânica e os iões presentes na solução aquosa (Alloway, 1990 e Keizer e Bruggenwert, 1991). Os processos de troca iónica surgem quase exclusivamente para partículas coloidais, onde a carga eléctrica é muito elevada.

A *precipitação/dissolução* química depende da solubilidade do composto na água. A *precipitação* ocorre em soluções que se encontram sobressaturadas num ou mais compostos, verificando-se a deposição desses compostos na fase sólida. A solubilidade de cada composto na água depende, essencialmente, das condições de temperatura, pH, Eh, pressão, presença de matéria orgânica e da composição química da água (concentração de solutos). A quantidade teórica de substâncias dissolvidas na água pode ser quantificada através do produto de solubilidade definido para cada sal, para um determinado conjunto de condições. Para ocorrer precipitação é necessário que o produto das actividades iónicas dos solutos exceda o produto de solubilidade (Yong *et al.*, 1992).

Num processo geral de dissolução/precipitação



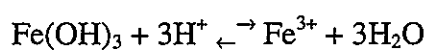
o produto de solubilidade ( $K_s$ ) quando a actividade dos sólidos é igual a um, é definido por:

$$K_s = [A^{n+}(aq)]^m [B^{m-}(aq)]^n$$

onde [ ] representa as actividades

O produto de solubilidade de uma solução saturada representa o valor máximo que o produto das actividades iónicas podem ter para um determinado conjunto de condições de pressão e de temperatura. Entre dois compostos presentes em concentrações equivalentes na água, o que apresenta um produto de solubilidade inferior tem mais propensão para precipitar do que o composto que, nas mesmas condições, tenha um produto de solubilidade mais elevado.

A relevância da variação do pH e da concentração de outros iões nos fenómenos de precipitação/dissolução pode ser verificada através da análise da equação do produto de solubilidade. Por exemplo, para o caso da dissolução do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , traduzida pela equação química:



o produto de solubilidade define-se por:

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}^+]^3 \equiv \log K_s = \log [\text{Fe}^{3+}] - 3 \log [\text{H}^+] = \log [\text{Fe}^{3+}] + 3 \text{pH}$$

A equação permite ilustrar a dependência da reacção relativamente ao pH e à concentração em  $\text{Fe}^{3+}$ . Para outras reacções, o pe pode ter um papel fundamental na extensão da reacção. A Tabela 4.2, apresenta o produto de solubilidade de alguns sais pouco solúveis.

Outros aspectos de ordem físico-química que determinam a tendência dos compostos para os diferentes processos de dissolução/precipitação são as dimensões dos iões que o formam. Em geral, os compostos formados por iões de menor dimensão, e que, portanto, se podem agrupar de uma forma mais compacta, apresentam menor tendência para serem separados, i.e. menor solubilidade, em relação aos compostos formados por iões maiores (Yong *et al.* 1992). Para um determinado catião, a sua ligação com  $\text{F}^-$  ou  $\text{OH}^-$  forma um sal menos solúvel do que quando se liga com o  $\text{NO}_3^-$  ou o  $\text{ClO}_4^-$ . Um outro factor importante para a solubilidade é a carga dos iões. Em geral, quanto maior é a carga dos aniões, mais forte é a sua interacção com os catiões, resultando na menor solubilidade do composto.

Tabela 4.2 - Produto de solubilidade de alguns sais pouco solúveis, a 25°C

<i>Cádmio</i>	<b>Ks</b>	<i>Cobalto (III)</i>	<b>Ks</b>	<i>Mercúrio (I)</i>	<b>Ks</b>
CdCO <sub>3</sub>	8,2 x 10 <sup>-12</sup> <sup>a</sup>	Co(OH) <sub>3</sub>	2,5 x 10 <sup>-43</sup> <sup>a</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,1 x 10 <sup>-18</sup> <sup>a</sup>
Cd(OH) <sub>2</sub>	2,0 x 10 <sup>-14</sup> <sup>a</sup>			Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	4,5 x 10 <sup>-29</sup> <sup>c</sup>
Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,0 x 10 <sup>-33</sup> <sup>c</sup>	<i>Cobre (II)</i>		Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,8 x 10 <sup>-7</sup> <sup>c</sup>
CdS	1,0 x 10 <sup>-28</sup> <sup>a</sup>	CuCO <sub>3</sub>	1,4 x 10 <sup>-10</sup> <sup>b</sup>	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,5 x 10 <sup>-15</sup> <sup>a</sup>
		Cu(OH) <sub>2</sub>	1,6 x 10 <sup>-19</sup> <sup>a</sup>		
<i>Chumbo</i>		Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0 x 10 <sup>-37</sup> <sup>c</sup>	<i>Mercúrio (II)</i>	
PbCO <sub>3</sub>	7,4 x 10 <sup>-14</sup> <sup>b</sup>	CuS	8,0 x 10 <sup>-37</sup> <sup>a</sup>	Hg(OH) <sub>2</sub>	3,0 x 10 <sup>-26</sup> <sup>a</sup>
PbCl <sub>2</sub>	1,6 x 10 <sup>-5</sup> <sup>a</sup>			HgS	1,6 x 10 <sup>-54</sup> <sup>a</sup>
Pb(OH) <sub>2</sub>	4,2 x 10 <sup>-15</sup> <sup>a</sup>	<i>Ferro (II)</i>			
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0 x 10 <sup>-54</sup> <sup>a</sup>	FeCO <sub>3</sub>	8,8 x 10 <sup>-11</sup> <sup>a</sup>	<i>Níquel</i>	
PbSO <sub>4</sub>	1,3 x 10 <sup>-8</sup> <sup>a</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	1,8 x 10 <sup>-15</sup> <sup>a</sup>	NiCO <sub>3</sub>	1,4 x 10 <sup>-7</sup> <sup>a</sup>
PbS	7,0 x 10 <sup>-29</sup> <sup>a</sup>	FeS	4,0 x 10 <sup>-19</sup> <sup>a</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	1,6 x 10 <sup>-16</sup> <sup>a</sup>
				Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,0 x 10 <sup>-31</sup> <sup>c</sup>
<i>Cobalto (II)</i>		<i>Ferro (III)</i>		NiS	3,0 x 10 <sup>-21</sup> <sup>a</sup>
CoCO <sub>3</sub>	1,4 x 10 <sup>-13</sup> <sup>b</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	6,0 x 10 <sup>-38</sup> <sup>a</sup>		
Co(OH) <sub>2</sub>	1,6 x 10 <sup>-15</sup> <sup>b</sup>			<i>Zinco</i>	
Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,0 x 10 <sup>-35</sup> <sup>c</sup>	<i>Manganés</i>		ZnCO <sub>3</sub>	2,5 x 10 <sup>-10</sup> <sup>a</sup>
CoS	5,0 x 10 <sup>-22</sup> <sup>a</sup>	MnCO <sub>3</sub>	2,0 x 10 <sup>-10</sup> <sup>a</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	4,5 x 10 <sup>-17</sup> <sup>a</sup>
		Mn(OH) <sub>2</sub>	2,0 x 10 <sup>-13</sup> <sup>a</sup>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9,1 x 10 <sup>-33</sup> <sup>c</sup>
		MnS	7,0 x 10 <sup>-16</sup> <sup>a</sup>	ZnS	2,5 x 10 <sup>-22</sup> <sup>a</sup>

<sup>a</sup> segundo Yong *et al.* (1992)

<sup>b</sup> segundo Anderson e Dee (1994)

<sup>c</sup> segundo Gil e Cardoso (1983)

**Hidrólise** é a reacção de um composto com a água. A sua importância nos processos de transporte deve-se, essencialmente, à produção de produtos intermédios susceptíveis de serem biodegradados e, no caso de hidrólise de metais, à formação de complexos hidrolisados que são mais facilmente adsorvidos. Os processos de hidrólise dependem do pH do meio, da temperatura e de outras reacções químicas na água.

O potencial de **oxidação/redução** ou potencial redox (Eh) traduz a tendência de uma reacção química envolvendo processos de oxidação e de redução, se processar.

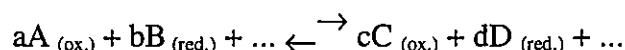
O seu cálculo é efectuado pela equação de Nernst (Krauskopf, 1979) que permite determinar as diferenças de potencial para diferentes condições de temperatura, pH, etc.:

$$Eh = Eh^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

onde  $Eh^{\circ}$  é o potencial redox padrão

$n$  é o número de electrões transferidos na reacção

o quociente do último termo refere-se a uma equação química redox:



Os potenciais eléctricos padrão (em volts) das semi-reacções traduzem o poder oxidante ou redutor das espécies químicas em relação à semi-reacção  $H_2-H^+$ , à qual é arbitrariamente atribuído o valor zero. Os valores obtidos são as voltagens relativas medidas em relação à do eléctrodo padrão de hidrogénio. Valores negativos de  $Eh^{\circ}$  indicam condições redutoras e valores positivos indicam condições oxidantes. No Anexo I apresenta-se uma tabela com a síntese de alguns potenciais eléctricos padrão de semi-reacções. As equações são escritas sob a forma de reacções de redução.

A determinação do estado de equilíbrio de uma reacção redox é semelhante às outras reacções químicas. Maiores valores das constantes de equilíbrio correspondem a maior tendência das reacções se processarem no sentido directo. Por convenção, à reacção da redução de  $H^+$  (aq) a  $H_2$  (g) é atribuído o valor de  $\log K$  igual a zero (onde  $K$  é a constante de equilíbrio).

A vantagem da utilização de potenciais de oxidação-redução é a facilidade em determinar, pela simples consulta de uma tabela de potenciais de redução, a tendência de uma reacção se processar e, ainda, a sua maior ou menor propensão em relação a uma outra reacção.

A equação de Nernst permite ainda determinar e traçar os diagramas de pH-Eh para os diferentes elementos. Este tipo de representação diagramática é também muito útil para a determinação expedita das condições sob as quais os processos de oxidação-redução se processam na natureza. O tipo de precipitado ou de espécie iónica que é mais estável num determinado ambiente pode também ser analisado através destes diagramas.

Tal como a concentração (actividade) dos prótons livres ( $H^+$ ) pode ser utilizada para determinar o estado ácido/básico da água, também a tendência para aceitar ou receber electrões pode descrita através do pe:

$$pe = - \log [e^-]$$

onde  $[e^-]$  designa a actividade dos electrões livres

A equação de conversão do pe em Eh é:

$$Eh = \frac{2,303RT}{F} pe$$

onde Eh é o potencial eléctrico

R é a constante dos gases ( $8,314 \times 10^{-3}$  kJ/g.mol)

T é a temperatura

F é a constante de Faraday (96,42 kJ/Volt grama equivalente)

Para valores de temperatura de 25°C a equação é simplificada para:  $Eh = 0,0592 pe$ .

Valores elevados de pe indicam baixos valores de actividade de electrões, o que favorece a existência de espécies oxidadas (pobres em electrões). Os valores de pe no subsolo podem variar de 13 (ambientes muito oxidados, pobres em electrões) a -6 (ambientes muito reduzidos, ricos em electrões) (Knox *et al.*, 1993).

O **decaimento radioactivo** é outro tipo de reacção que pode assumir proporções significativas. Ocorre de forma independente dos outros processos químicos. Para a modelação deste tipo de reacções é utilizado o período de semi-vida das espécies em decaimento.

Na modelação numérica dos processos químicos, assume-se geralmente que a velocidade das reacções químicas é superior à velocidade de escoamento natural, isto é, que é atingido o equilíbrio químico das reacções. Este pressuposto não traduz, contudo, de uma forma

precisa, o que se passa na realidade na medida em que o acesso da água a todas as superfícies não é possível e a velocidade das reacções químicas pode ser inferior à do escoamento, inviabilizando a sua ocorrência.

Estudos no sentido de analisar a validade de se assumir o equilíbrio na modelação do transporte de solutos, foram desenvolvidos por diversos autores dos quais se destacam os trabalhos de Van Genuchten (1981), Valocchi (1985), Valocchi (1990), Parker e Van Genuchten (1984a), Parker e Van Genuchten (1984b). É uma metodologia actualmente em desenvolvimento mas cuja aplicação prática se resume a casos de estudo laboratoriais ou ainda a estudos de casos reais, mas cuja escala é de pequena dimensão, da ordem de escassos metros (Leitão *et al.*,1996).

#### ***4.2.4 Processos biológicos***

Os processos biológicos de degradação resultam da presença de bactérias capazes de degradar compostos que são maioritariamente orgânicos.

A degradação biológica de poluentes orgânicos ocorre, principalmente, no solo. O ambiente rico em oxigénio e em microrganismos proporciona as condições favoráveis para a degradação dos orgânicos por parte da fauna existente. A degradação é, em geral, um factor benéfico em termos de remoção de poluentes orgânicos. Todavia, os produtos intermédios formados durante os processos de degradação podem constituir motivo de preocupação, a não desprezar.

### ***4.3 ASPECTOS DO TRANSPORTE EM DIFERENTES HORIZONTES DO SUBSOLO***

#### ***4.3.1 Considerações gerais***

O termo subsolo designa o conjunto das zonas vadosa e saturada (Fig. 4.1). Estas duas zonas apresentam características físicas, químicas e biológicas distintas, contribuindo de uma

forma ímpar nos processos de propagação e de retenção de poluentes.

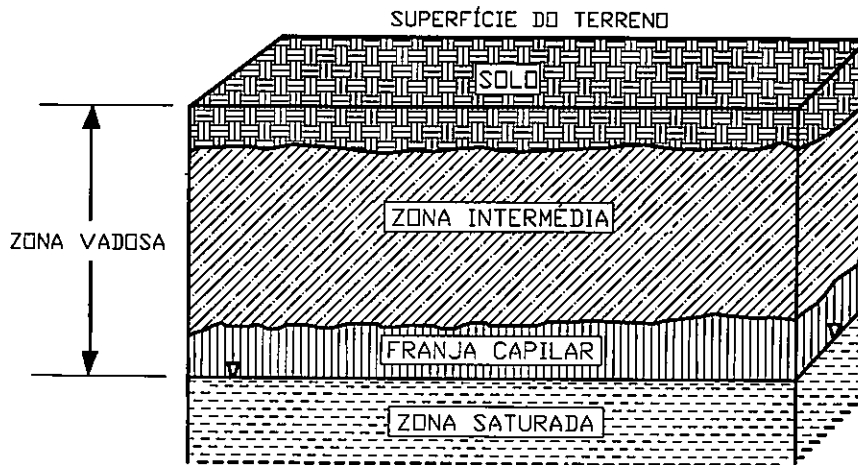


Fig. 4.1 - Perfil transversal tipo da zona vadosa e da zona saturada

#### 4.3.2 Zona vadosa

A zona vadosa, vulgarmente também conhecida por zona não-saturada ou zona de aeração, é o horizonte do subsolo que fica compreendido entre a superfície do terreno e a superfície freática.

Nielsen (1991), define a zona vadosa como "a área do terreno onde o conteúdo em água é geralmente menor que a porosidade do solo ou, de uma forma mais rigorosa, o local onde o potencial matricial ou a pressão da água são negativos, de uma ordem de magnitude inferior à da água livre no mesmo ponto, à mesma temperatura e composição iónica que a solução do solo". A zona vadosa é um sistema onde coexistem três fases: a sólida, a líquida e a gasosa.

A zona vadosa é um meio de textura heterogênea e com instabilidades de escoamento. O escoamento nesta zona é variável e caracteriza-se por apresentar diferentes graus de saturação, podendo, por vezes, apresentar-se saturado como resultado de episódios hidrológicos esporádicos ou libertação de líquidos (Nielsen, 1991 e Cullen *et al.*, 1992).



estados de saturação desta zona pelo que se adopta, então, a designação de zona vadosa.

Apresentam-se as principais características dos diferentes subdomínios da zona vadosa na perspectiva da sua interferência nos processos de transporte de poluentes.

A zona vadosa é constituída por três subdomínios (Boulding, 1995) (Fig. 4.1):

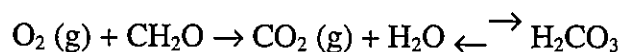
- ◆ o solo: situado entre a superfície do terreno e a máxima profundidade em que se encontram as raízes das plantas;
- ◆ a zona vadosa intermédia: localizada entre a base do solo e o início da franja capilar;
- ◆ franja capilar: é a transição entre a zona vadosa e a zona saturada.

O solo constitui o principal suporte do crescimento das plantas e da degradação e reciclagem de matéria orgânica morta. É um meio extremamente heterogéneo e complexo. A composição do solo depende das rochas mãe que lhe deram origem e é formado, essencialmente, por minerais secundários como as argilas, os hidróxidos e os óxidos de ferro, de alumínio e de manganés e, por vezes, carbonatos. O solo é ainda composto por matéria orgânica viva e matéria vegetal e animal em decomposição.

O solo é um sistema dinâmico com características ímpares e em constante modificação centralizando a maioria das trocas gasosas entre o subsolo e a atmosfera, essencialmente resultado da retenção/evapotranspiração pelas plantas em presença, e é também um meio sujeito a fortes flutuações hídricas como resultado da relação entre a precipitação e a evaporação. Estas flutuações com constantes trocas gasosas e hídricas tornam o solo um meio sujeito a fortes alterações de pH, de condições de oxidação-redução e consequentemente de alterações biológicas e químicas que o tornam um meio muito complexo.

O solo é um meio privilegiado de retenção de poluentes, inibindo a sua lixiviação até à superfície freática. Tem a capacidade de gerar quantidades apreciáveis de ácidos e de

consumir o oxigénio disponível na água que se infiltra, acelerando a taxa de decomposição dos poluentes orgânicos (Alloway, 1993b). O ácido mais importante que se produz é o ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), através do decaimento da matéria orgânica ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) existente e do consumo de oxigénio ( $\text{O}_2$ ), segundo a seguinte reacção química :



De uma forma genérica e simplista, o resultado da acção do solo na retenção da poluição da água que sai para zonas mais profundas, quando em condições químicas físicas e biológicas médias, pode ser resumido nos seguintes termos:

- ◆ redução generalizada da poluição;
- ◆ diminuição do conteúdo em oxigénio dissolvido na água;
- ◆ diminuição do conteúdo em matéria orgânica;
- ◆ geração de ácidos, dos quais se destaca, entre os mais importantes, o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

A maioria dos processos que estão na origem da eliminação ou de atenuação da poluição ocorrem, numa proporção claramente superior, no solo (Fig. 4.2). As principais propriedades do solo que condicionam o desencadear das reacções referidas e que afectam o movimento de poluentes no solo são (Alloway, 1993a): o pH, o potencial de oxidação-redução, o conteúdo em matéria orgânica, a população bacteriana e os minerais de argila presentes.

O movimento da fase líquida na zona vadosa é condicionado pela condutividade hidráulica do meio, pelo teor de humidade do solo e pela percentagem de poros em intercomunicação (Lobo-Ferreira, 1983).

Maiores valores de condutividade hidráulica correspondem a maiores velocidades de percolação. Teores de humidade baixos correspondem a maior rapidez do movimento descendente da água. A maior percentagem de poros em intercomunicação, i.e. a maior capacidade de transmitir água corresponde uma maior rapidez e facilidade de deslocação do

poluente; relacionada com esta característica está o grau de heterogeneidade do solo.

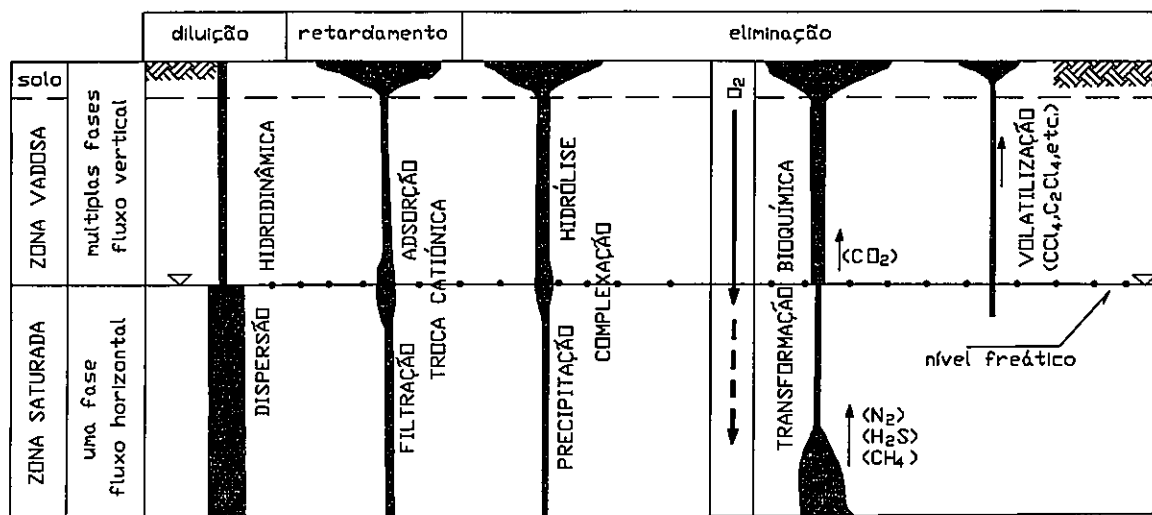


Fig. 4.2 - Representação esquemática dos processos de atenuação da poluição em águas subterrâneas (extraído de WHO, 1987b)

Este conjunto de propriedades permitem o desenvolvimento de diversos processos de adsorção, troca catiónica, precipitação, transformação bioquímica, etc., que são responsáveis, em última análise, pelo retardamento ou eliminação de compostos na zona vadosa (cf. Fig. 4.2).

A atenuação de poluentes na zona vadosa, e no subsolo em geral, não apresenta a mesma eficácia em todos os ambientes hidrogeológicos. A retenção de poluentes é mais pronunciada em rochas não consolidadas, sendo a actividade muito inferior para o caso de formações rochosas consolidadas. Dentro dos sedimentos não consolidados, são as formações compostas por sedimentos mais finos (com uma forte componente argilosa), as que apresentam uma maior capacidade de interacção química e biológica com o meio envolvente. Dentro das formações não consolidadas, os aquíferos livres arenosos que apresentam uma elevada superfície freática são aqueles onde se faz sentir menos a acção de protecção do solo, como resultado de uma lixiviação mais facilitada.

A zona vadosa, pela sua localização física entre os principais focos de poluição e as águas subterrâneas, tem o estatuto de meio condutor de diversos compostos na fase líquida ou gasosa, mas paralelamente também de local preferencial, e com natural aptidão, para a degradação e transformação de poluentes, favorável portanto à sua atenuação ou mesmo eliminação. A zona vadosa actua, então, como uma zona tampão de protecção contra a poluição de águas subterrâneas. Esta zona representa a primeira e mais importante defesa natural contra a poluição das águas subterrâneas.

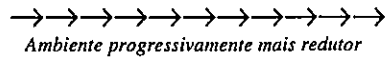
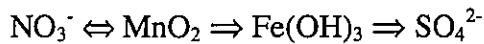
Em síntese, a zona vadosa desempenha um papel fundamental na atenuação da poluição, através do seguinte conjunto de processos principais (WHO, 1987b):

1. intercepção, adsorção e eliminação de bactérias patogénicas e vírus;
2. atenuação de metais pesados e outros químicos inorgânicos, através de fenómenos de precipitação (como carbonatos, sulfuretos ou hidróxidos), de adsorção, de troca iónica e de complexação;
3. adsorção ou biodegradação de hidrocarbonetos e de compostos orgânicos sintéticos.

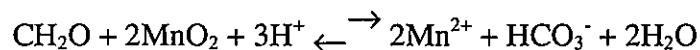
### ***4.3.3 Zona saturada***

Do ponto de vista químico, a zona saturada é fortemente influenciada pela falta de contacto directo com a atmosfera, inviabilizando a reposição de todo o oxigénio que é consumido na reacções hidroquímicas e bioquímicas. Como consequência, o ambiente nesta zona tende a ser progressivamente mais redutor, em profundidade e para águas mais antigas. Este aspecto está na origem da formação de uma sequência electroquímica característica que afecta um conjunto químico restrito, que reage de forma sequencial. De acordo com Freeze e Cherry (1979), o  $\text{NO}_3^-$  e o  $\text{MnO}_2$  são os primeiros a serem reduzidos, para condições idênticas de potencial de oxidação/redução. Segue-se a redução do ferro férrico e, para valores de oxidação/redução suficientemente negativos, dá-se a redução do  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{HS}^-$ . A sequência de

processos redox pode ser sintetizada do seguinte modo:



Von Gunten e Hoehn (1989) apresentam os resultados de um estudo, baseado em medições efectuadas durante quase duas décadas, em que é analisado o comportamento do manganés nas águas subterrâneas em diferentes épocas do ano, sujeitas portanto a diferentes processos de infiltração. Os conclusões do referido estudo determinam que as alterações no pH e conteúdo de oxigénio resultantes do próprio processo de infiltração condicionam o aparecimento de manganés sob a forma de óxido e hidróxido de manganés ou manganés dissolvido. Assim, a maior presença de oxigénio resultante dos processos de infiltração na época de maior precipitação, tem como consequência o aparecimento de precipitados de óxido e/ou hidróxido de manganés. Pelo contrário, na época de verão, a redução do potencial redox e a existência de condições para a rápida degradação da matéria orgânica presente provocam a redução do manganés, segundo a reacção (Freeze e Cherry, 1979):

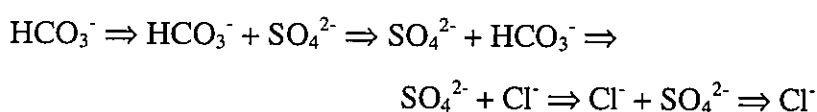


O aumento do potencial redox ou a acção de bactérias conduzem à precipitação do manganés presente nas águas subterrâneas.

Do ponto de vista hidroquímico, as águas subterrâneas apresentam algumas características globais comuns, que a seguir se descrevem, que se revestem de grande interesse na análise da sua evolução espaço-temporal. O desenvolvimento destas características atinge maior expressão nas unidades aquíferas mais desenvolvidas, como é o caso das grandes bacias sedimentares, não sendo muito relevantes para aquíferos de menor expressão onde se torna difícil ou mesmo imperceptível a presença destas características.

Um aspecto que é possível observar na evolução hidroquímica das águas desde que entram no subsolo e à medida que se deslocam no seu percurso, é um aumento generalizado no total de sólidos dissolvidos presentes, verificando-se igualmente a progressiva aquisição da maioria dos iões maiores na água (Freeze e Cherry, 1979). Segundo aqueles autores, estes factos foram verificados após observações efectuadas na concentração química de águas subterrâneas próximas da área de recarga e nas águas mais profundas dentro dos mesmos sistemas aquíferos. As águas subterrâneas que circulam a maiores profundidades e em formações de mais baixa permeabilidade têm maior conteúdo em sólidos dissolvidos que as águas que circulam mais próximo da superfície. Este facto deve-se ao maior tempo de contacto da água com as formações envolventes e, assim à maior oportunidade para se processarem intercâmbios químicos com a água circulante (Custodio e Llamas, 1976).

Ainda segundo Freeze e Cherry (1979), a evolução na concentração de sólidos totais em águas de circulação regional (com percurso da ordem das centenas de quilómetros) é normalmente acompanhada por alterações das espécies aniónicas dominantes, por vezes até se atingir a sua saturação na água, pela seguinte sequência, progressivamente mais antiga (sequência de Chebotarev):



Estes dados, verificados após numerosas observações efectuadas em diversos sistemas aquíferos de extensão apreciável são, no entanto, muitas vezes mascarados e difíceis de observar como consequência de ambientes geológicos particulares, por exemplo, pela presença de zonas diapíricas, pela poluição das águas subterrâneas e, ainda, em aquíferos de pequena extensão.

Dos aniões referidos, o  $\text{HCO}_3^-$  e o  $\text{SO}_4^{2-}$  podem, ao associar-se com outros iões, produzir saturação em certos minerais. O  $\text{Cl}^-$ , pelo contrário, raramente produz saturação. De entre os catiões principais, o cálcio é o primeiro a produzir saturação. O sódio e o magnésio não

chegam normalmente a causar saturação (Custodio e Llamas, 1976).

A evolução da composição química das águas subterrâneas de circulação regional referida não tem grande expressão em Portugal dadas as dimensões restritas da maioria dos aquíferos, não integrando fenómenos de circulação regional significativos.

A evolução hidroquímica descrita para os iões maiores representa processos simples e genéricos que admitem excepções. De facto, a sequência evolutiva pode ser alterada por diferentes condicionantes físico-químicas, pelo que se devem ter em conta as devidas ressalvas. É disso exemplo o caso de meios muito redutores capazes de provocar a redução do sulfato superior à sua dissolução alterando a sequência hidroquímica.

Nos subcapítulos que se seguem, e após a introdução aos processos evolutivos gerais da química das águas subterrâneas, são apresentados os principais fenómenos e respectivas condicionantes responsáveis pelo transporte e pelo destino dos principais grupos de poluentes presentes nas águas subterrâneas.

#### ***4.4 COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO HIDROQUÍMICA DE ALGUNS ELEMENTOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS***

##### ***4.4.1 Considerações gerais***

Ao integrar um capítulo destinado a introduzir as regras gerais que regem o transporte e o comportamento de poluentes no subsolo, não se quis deixar de reservar um espaço destinado a uma análise mais aprofundada dos principais grupos de elementos presentes nas águas subterrâneas, realçando os mais importantes processos físicos, químicos e biológicos que os controlam. Os subcapítulos seguintes destinam-se a essa descrição. Pretende-se que com a sua leitura seja possível conceber o conjunto mais importante de variáveis e de fenómenos que controlam um poluente desde que ele entra no sistema até que chega às águas subterrâneas e o seu comportamento nos diferentes meios por onde circula.

#### 4.4.2 Compostos azotados

A poluição de águas subterrâneas causada por nitratos é um problema de importância crescente, nomeadamente em vários países da Europa e nos Estados Unidos, constituindo uma das mais preocupantes ameaças à boa qualidade das águas subterrâneas. Prevê-se que este tipo de poluição venha a sofrer um futuro aumento (Freeze e Cherry, 1979) provocado não apenas por introdução de novas fontes de compostos azotados mas também pelos compostos azotados actualmente retidos nos solos e que serão, em parte, lixiviados para as águas subterrâneas (Mull *et al.*, 1991).

A presença de compostos azotados nas suas diversas formas no subsolo tem origem nas seguintes fontes principais (Fried, 1991 e SGE, 1991):

##### 1. Poluição difusa

- ◆ agricultura (através da aplicação intensiva de fertilizantes, cujos excedentes são lixiviados);
- ◆ pecuária (através da deposição de resíduos orgânicos de animais no solo);
- ◆ atmosfera (amónio ou nitrato na chuva ou poeiras, com concentrações entre 0,12 e 3,6 mg/l); as áreas mais afectadas correspondem às zonas industriais.

##### 2. Poluição pontual

- ◆ efluentes e resíduos sólidos de áreas urbanas;
- ◆ efluentes líquidos de algumas indústrias (matadouros, destilarias, fábricas de açúcar, indústria têxtil, fertilizantes, ácido nítrico e indústria de papel).

A principal causa da poluição de águas subterrâneas por nitratos, de entre o conjunto mencionado, resulta de deficientes práticas agrícolas, quando a aplicação de fertilizantes e de estrumes é efectuada por excesso (Korom, 1992). A conjugação da presença de fertilizantes em excesso no solo, i.e. não utilizáveis pelas plantas, associada aos processos



de rega com a utilização de quantidades excessivas de água conduzem à lixiviação do nitrato até, eventualmente atingir as águas subterrâneas. Também o próprio processo de recarga é responsável pelo arraste do nitrato em excesso presente no solo.

As áreas onde a superfície freática é elevada, ou sazonalmente elevada, e onde os solos são mais permeáveis são as mais afectadas pela poluição difusa de origem agrícola.

A evolução dos compostos azotados no meio subterrâneo é condicionada por um conjunto de factores biológicos, químicos e hidrogeológicos, responsáveis pela sua ocorrência em diferentes estados. A principal forma de composto de azoto nas águas subterrâneas é o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), surgindo também como compostos de azoto dissolvido, o ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), o azoto ( $\text{N}_2$ ), o óxido de azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e o azoto orgânico ( $\text{NH}_2$ ), apresentando diferentes graus de oxidação (Figs. 4.3 e 4.5). No amoníaco e nos compostos orgânicos, os compostos azotados surgem no seu estado de menor oxidação: - 3. O maior grau de oxidação dos compostos azotados surge no nitrato, com valor igual a + 5.

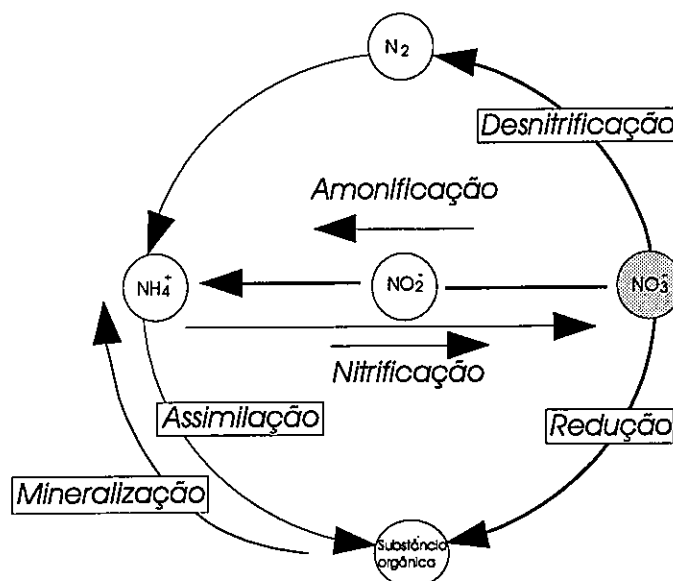


Fig. 4.3 - Processos responsáveis pela evolução dos compostos azotados no meio subterrâneo (extraído de Rohmann e Sontheimer, 1985)

A dinâmica do ciclo do azoto, com a passagem de uns estados de oxidação do azoto a outros, assenta no seguinte conjunto de processos principais (Freeze e Cherry, 1979, Canter *et al.*, 1987, SGE, 1991, Lobo-Ferreira *et al.*, 1993 e Appelo e Postma, 1993): a fixação, a amonificação, a assimilação, a nitrificação e a desnitrificação.

Os processos de amonificação e nitrificação ocorrem geralmente acima da zona saturada, principalmente no solo, onde o conteúdo em matéria orgânica e em oxigénio é abundante. A fixação é um processo que ocorre entre a atmosfera e o solo. A desnitrificação, por seu lado, pode ocorrer na zona vadosa e na zona saturada do solo, em condições redutoras (Fig. 4.4).

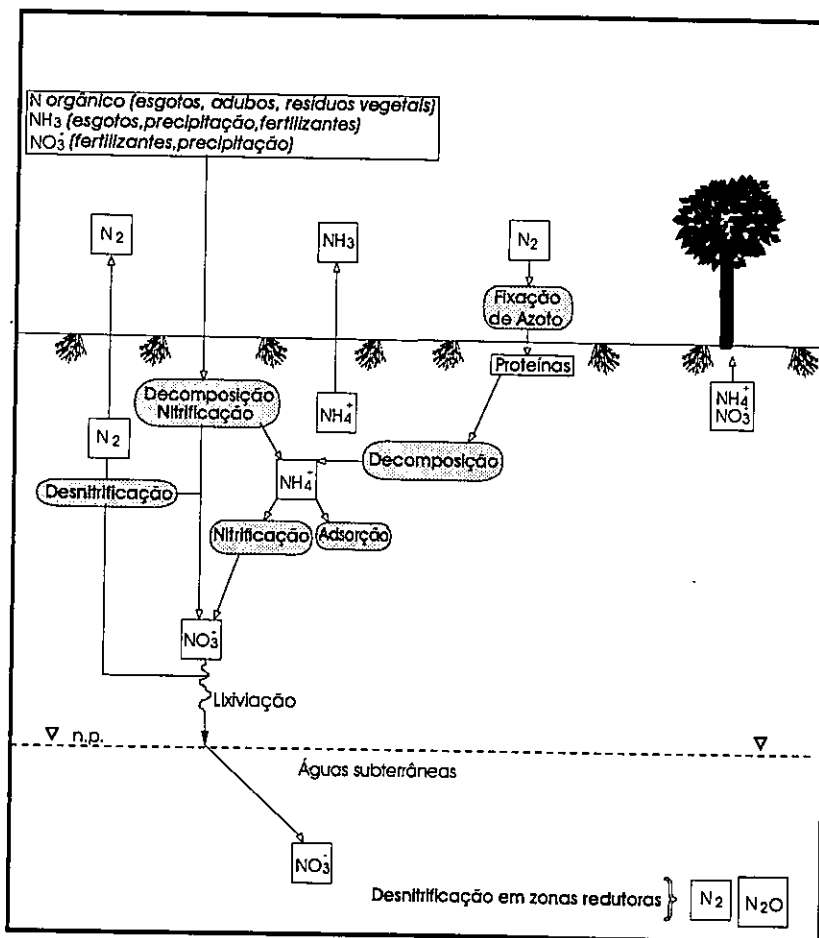


Fig. 4.4 - O ciclo do azoto no meio subterrâneo (adaptado de Freeze e Cherry, 1979)

Apresenta-se uma síntese dos diferentes processos do ciclo do azoto em meios subterrâneos, incluindo a zona vadosa e a zona saturada, visando a análise do comportamento dos compostos azotados desde que são introduzidos no solo. Especial ênfase será dada ao

comportamento do nitrato na zona saturada, uma vez que é o composto que oferece maior risco de poluição.

Os dois processos principais de *fixação* dos compostos azotados são de origem biológica e físico-química.

A fixação do azoto atmosférico, no estado gasoso, até à forma orgânica é efectuada por microrganismos especializados. As reacções físico-químicas, do tipo fotoquímico, processam-se entre o ozono e o azoto atmosférico.

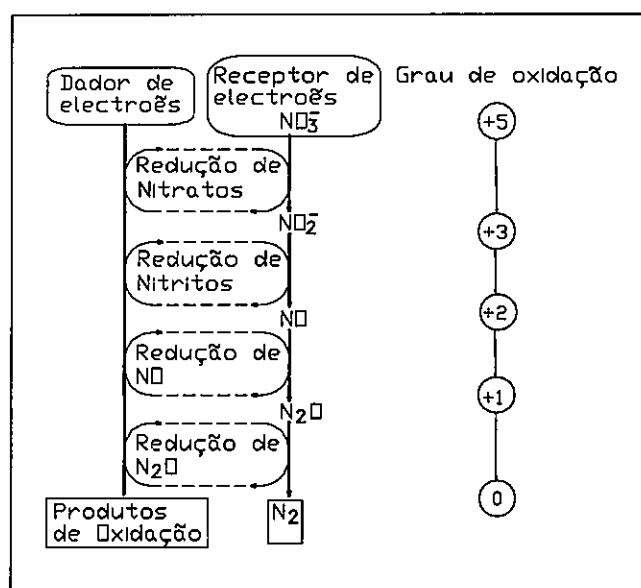
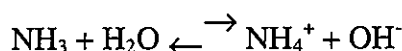
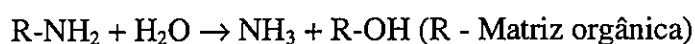


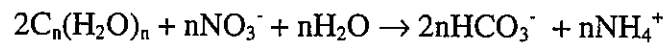
Fig. 4.5 - Esquematização dos processos enzimáticos e dos números de oxidação durante os processos de desnitrificação (extraído de Rohmann e Sontheimer, 1985)

A *amonificação* é o processo pelo qual o azoto orgânico ( $\text{NH}_2$ ) passa a amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) ou a amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), segundo as reacções:



e, ainda, a redução microbiana do nitrato para amónio, traduzida pela reacção geral

(Rohmann e Sontheimer, 1985):

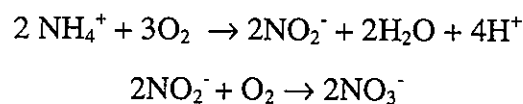


A fraca solubilidade dos compostos orgânicos azotados e a não assimilação por parte das plantas favorece a actividade dos microrganismos responsáveis por estas reacções.

Em ambientes subsuperficiais e em condições anaeróbias, os catiões de amónio são adsorvidos pelas cargas negativas da superfície do solo, facto que induz a sua lenta migração.

O movimento do amónio, essencialmente controlado por fenómenos de adsorção, pode também envolver trocas catiónicas, incorporação na biomassa e libertação para a atmosfera (Canter *et al.*, 1987). Ainda, o pH básico é responsável pela transformação da amónio para um composto gasoso que poderá ser libertado através do solo para a atmosfera.

O processo de *nitrificação* consiste na oxidação biológica do ião amónio, através de bactérias nitrificadoras, primeiro para nitrito ( $NO_2^-$ ) e depois para nitrato ( $NO_3^-$ ) (Rohmann e Sontheimer, 1985):



Enquanto que o ião amónio se produz tanto na presença como na ausência de oxigénio, a formação de nitrato requer oxigénio. Em condições redutoras, a formação e/ou a presença de nitratos é desfavorecida.

A passagem do estado de oxidação do nitrato, ou de  $NO_2^-$ , aos restantes estados mais reduzidos  $NO$ ,  $N_2O$  e  $N_2$  é denominada *desnitrificação*, um processo biológico de redução do nitrato pela matéria orgânica. Os organismos responsáveis pela desnitrificação são bactérias heterotróficas ou autotróficas capazes de reduzir o azoto. As primeiras têm a sua fonte de energia na oxidação da matéria orgânica e as segundas em material inorgânico. A

maioria das bactérias desnitrificadoras são heterotróficas, sendo capazes de utilizar diversos tipos de compostos carbônicos (Hiscock *et al.*, 1991), necessitando para o efeito de condições anaeróbias e de carbono assimilável.

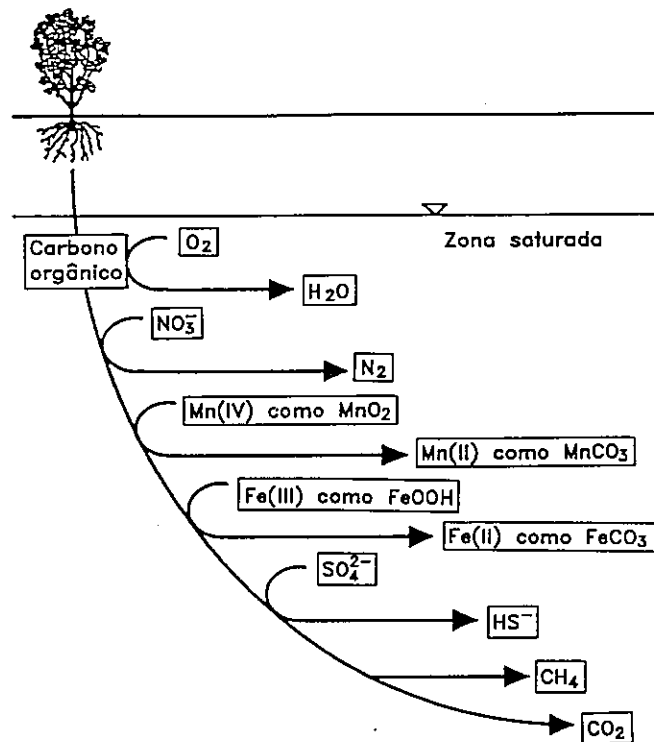
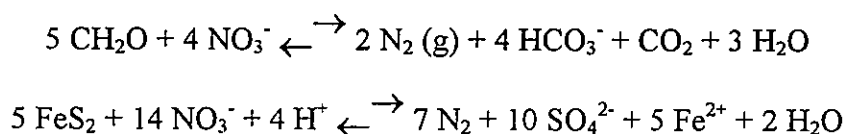


Fig. 4.6 - A oxidação do carbono orgânico na zona saturada com a indicação da sequência de receptores de elétrons e dos respectivos compostos orgânicos reduzidos resultantes (extraído de Korom, 1992)

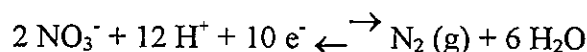
A presença de oxigênio no sistema é um inibidor do processo de desnitrificação; na zona saturada, as bactérias aeróbias utilizam o  $O_2$  para oxidar a matéria orgânica até que o oxigênio presente se torne insuficiente, altura em que se dá início à utilização de  $NO_3^-$  como receptor de elétrons. O oxigênio compete com o nitrato como um receptor de elétrons, funcionando como um inibidor da desnitrificação. Na Fig. 4.6, extraída de Korom (1992), apresenta-se a oxidação do carbono orgânico na zona saturada e a sequência de receptores de elétrons, com os respectivos compostos inorgânicos resultantes. Da figura pode observar-se que o  $NO_3^-$  é o receptor de elétrons mais importante, depois do oxigênio, para a oxidação do carbono orgânico.

As condições óptimas de desnitrificação bacteriana são a drenagem insuficiente, temperatura mais elevada, idealmente superior a 25°C (Korom, 1992), verificando-se contudo para valores entre 0 e 5°C (Hiscock *et al.*, 1991), baixa acidez do solo e quantidade suficiente de matéria orgânica decomponível. A desnitrificação está positivamente relacionada com o pH, com um limite óptimo entre 7,0 e 8,0 (Hiscock *et al.*, 1991). As reacções que traduzem os processos de desnitrificação heterotrófica e autotrófica são as seguintes, respectivamente (Appelo e Postma, 1993 e Hiscock *et al.*, 1991):



O processo de desnitrificação pode também dar origem a  $\text{NH}_4^+$ , sendo contudo um processo raro.

A redução do nitrato pode ainda ocorrer em ambientes redutores, para formar o  $\text{N}_2$ , segundo a reacção (Appelo e Postma, 1993):



Quando o azoto molecular,  $\text{N}_2$ , atinge a saturação na água tende a migrar para fora da zona saturada (de acordo do Böckle *et al.* (1984) in Korom (1992), a solubilidade molecular do  $\text{N}_2$  na água é aproximadamente metade da solubilidade molecular do  $\text{O}_2$ ).

Alguns compostos são responsáveis pela inibição da desnitrificação. Os mais importantes são os compostos sulfatados.

O ião nitrato apresenta elevada mobilidade nas águas subterrâneas. Esta propriedade deve-se à sua elevada solubilidade e à sua forma aniónica. O seu movimento nas águas subterrâneas processa-se sem transformações significativas, excepto as já referidas, e com baixo ou nulo retardamento (Freeze e Cherry, 1979). Os nitratos formam sais muito solúveis e, portanto, de difícil precipitação. Em ambientes com características de oxidação média ou alta é muito

estável, migrando longas distâncias a partir da sua entrada no sistema (Freeze e Cherry, 1979). Estão neste tipo de condições os aquíferos livres cujas formações são permeáveis e as rochas intensamente fracturadas.

Os níveis mais elevados de nitratos encontram-se a pequenas profundidades abaixo da superfície freática. À medida que a profundidade de amostragem aumenta, decrescem as concentrações em nitratos (Mull *et al.*, 1991). O motivo deste comportamento deve-se, essencialmente, aos processos de biodegradação e ao tempo de permanência no subsolo. Os processos de biodegradação, como se referiu anteriormente, são responsáveis pela redução dos nitratos. O maior tempo de permanência para os nitratos nas águas subterrâneas resulta num aumento da possibilidade de reacção com a matéria orgânica tendo também como consequência a redução do nitrato.

#### ***4.4.3 Metais pesados***

A presença de metais pesados nas águas subterrâneas tem sido detectada em maior ou menor escala, em diversas áreas em todo o mundo. A sua origem deve-se essencialmente à actividade industrial, muito embora os fertilizantes para agricultura, alguns pesticidas, os estrumes e o próprio ambiente geoquímico possam contribuir de forma significativa para o seu aparecimento. Apesar da concentração baixa em que os metais surgem nas águas subterrâneas, a fraca tolerância do Homem à ingestão destes elementos conduziu à definição de limites máximos admissíveis, na água para consumo humano, de uma ordem de grandeza sempre inferior a 1 *mg/l* para a maioria destes elementos, à excepção do ferro, conforme se referiu no capítulo anterior.

Os metais pesados constituem um dos maiores motivos de preocupação de entre as substâncias perigosas produzidas pelo Homem. Estas substâncias apresentam um conjunto de características comuns que as torna perigosas para os seres vivos (Crine, 1993): (1) não são degradáveis; (2) são tóxicos, mesmo para concentrações muito baixas e (3) têm tendência a acumularem-se nos organismos vivos e a concentrarem-se nas transferências de

matéria nas cadeias tróficas.

O transporte e o destino dos metais pesados, no solo e nas águas subterrâneas, dependem de cinco tipos de reacções principais (Freeze e Cherry, 1979, Canter e Knox, 1985, Canter *et al.*, 1987, Alloway, 1990, Luckner e Schestakow, 1991, Yong *et al.*, 1992, Alloway, 1993a, Appelo e Postma, 1993): (1) a *adsorção*; (2) a *troca iónica*; (3) a *precipitação química*, (4) a *complexação* e (5) a *oxidação-redução*. Das reacções referidas, a adsorção parece ter um papel preponderante como mecanismo de atenuação da migração de metais, através da sua fixação e retenção na fracção sólida do material do subsolo (Canter *et al.*, 1987).

O grau e a extensão das reacções acima mencionadas é, por sua vez, condicionado por um conjunto de factores, podendo citar-se, entre os mais importantes, a composição química do meio, a sua textura, a presença de matéria orgânica, o pH, o potencial de oxidação-redução e o tipo e a concentração de outros poluentes e iões associados (Canter *et al.*, 1987, Alloway, 1990, Alloway, 1993b e Knox *et al.*, 1993) (cf. Tabela 4.1).

Dada a importância que os aspectos referidos podem assumir, tecem-se algumas considerações sobre os factores que condicionam estas reacções, só posteriormente se efectuando a descrição das principais reacções que controlam o destino dos metais no solo.

A *composição da matriz sólida* do meio onde se verifica poluição por metais pesados reveste-se de extrema importância no desenvolvimento da situação de poluição. A presença de minerais argilosos e de matéria orgânica condicionam de forma decisiva a capacidade de troca catiónica (CTC) e, assim, as reacções de adsorção, de troca iónica e de complexação entre os metais, outros elementos em solução e a matriz sólida. A maior riqueza do solo em matéria orgânica torna-o um meio com maior apetência para o desenvolvimento das reacções químicas referidas.

No caso específico da fracção argilosa do solo, composta por hidr(óxidos) de ferro, alumínio e manganés, os seus minerais são formados por diferentes camadas estruturais, ligadas entre



si, com diferentes formas e características próprias de cada grupo estrutural. São essas ligações as responsáveis pela possibilidade de substituição de determinados íons por outros, conforme a sua natureza e propriedades químicas, nomeadamente a compatibilidade entre o tamanho do íon e a dimensão do espaçamento entre as camadas estruturais (Keller, 1956, Grim, 1968 e Leitão, 1988).

Pelas suas características estruturais, os minerais de argila, em ambientes de pH médio na natureza, estão carregados negativamente e possuem catiões sujeitos a trocas à sua superfície. Desse modo, estes minerais representam locais ideais para a interacção com espécies positivamente carregadas. Esta interacção pode dar-se a diferentes níveis e constitui, de uma forma geral, um processo de retenção dos metais pesados.

Os minerais de argila diferem entre si quanto à CTC que apresentam. Em termos gerais, a capacidade de retenção dos minerais de argila depende da capacidade de troca cationica e da superfície específica apresentada por cada tipo de mineral.

A CTC dos minerais do solo variam entre 2 a 60 meq/100 g podendo, no caso de solos orgânicos, exceder os 200 meq/100 g (Alloway, 1990). Nas formações litológicas presentes nos aquíferos, os valores de CTC são, de uma forma geral, menos elevados, dada a diminuição em matéria orgânica verificada e também pelo facto da presença de minerais de argila ser mais restrita.

Por forma a quantificar as diferentes aptidões apresentadas por diferentes minerais, a Tabela 4.3 apresenta alguns exemplos de valores da capacidade de troca cationica de alguns minerais mais comuns.

Observa-se, por exemplo, que a caulinite tem uma capacidade de retenção inferior à da illite que, por sua vez, é inferior à da montmorillonite.

Tabela 4.3 - Capacidade de troca catiónica para alguns minerais

Mineral	CTC (meq/100g)
Caulinite	3 - 15 <sup>a,b</sup> ; 5 - 15 <sup>c</sup>
Halosite ou Halosite	5 - 10 <sup>a</sup>
Montmorilonite	80 - 120 <sup>a</sup> ; 80 - 150 <sup>b</sup> ; 80 - 100 <sup>c</sup>
Vermiculite	100 - 200 <sup>a</sup> ; 100 - 150 <sup>c</sup>
Glauconite	5 - 40 <sup>a</sup>
Ilite	20 - 50 <sup>a</sup> ; 80 - 50 <sup>b</sup> ; 25 <sup>c</sup>
Clorite	10 - 40 <sup>a,c</sup> ; 10 - 50 <sup>b</sup>
Alofana	até 100 <sup>a</sup>
Goetite e hematite	até 100 <sup>a</sup>
Matéria orgânica	150 - 400 <sup>a</sup> (para pH = 8)

<sup>a</sup> segundo Appelo e Postma, 1993

<sup>b</sup> segundo Luckner e Schestakow, 1991

<sup>c</sup> segundo Yong et al., 1991

A análise global da componente litológica da área a estudar permite ter uma noção geral das potencialidades que apresenta nos processos de transporte de poluentes. Por exemplo, os solos arenosos, que apresentam um baixo conteúdo em matéria orgânica e em minerais argilosos, têm tendência para ter uma diminuta capacidade de adsorção, sendo por isso meios onde a componente geológica contribui para a atribuição de um índice elevado de vulnerabilidade à poluição das formações aquíferas.

Alloway (1990), Luckner e Schestakow (1991) e Yong *et al.* (1992), apresentam uma descrição mais aprofundada da retenção e da selectividade de diversos metais em função do tipo de solos, onde se analisam estes aspectos com mais pormenor. Neste estudo não se entram em maiores detalhes sobre este tema dada a sua especificidade e o facto de sair do âmbito directo do tema deste capítulo.

A *textura* das formações litológicas e o tamanho das partículas que as constituem são dois outros factores de elevada importância nos processos de propagação de metais no subsolo. Em geral, os solos que apresentam texturas mais finas têm uma capacidade maior de imobilização, como resultado directo da maior superfície de contacto líquido/sólido. Além deste facto, a natureza dos solos mais finos está frequentemente associada a solos com maior capacidade de troca catiónica contribuindo, portanto, para a fixação de metais.

O valor de *pH* do solo é outro factor que exerce um importante papel na retenção e na mobilidade dos elementos. A sua influência faz-se sentir principalmente nos processos de adsorção/desadsorção e nas reacções de precipitação/solubilização. O aumento do valor do *pH* tem como consequência o incremento da tendência para formar compostos hidrolisados e, assim, para a adsorção, diminuindo o risco de migração dos metais para zonas mais afastadas do aquífero. Também como consequência indirecta, o aumento do *pH* provoca um aumento da capacidade de troca catiónica do solo (Canter *et al.*, 1987).

O *potencial de oxidação-redução (Eh)* tem influência no comportamento de quase todos os elementos. A sua interferência pode-se dar ao nível da alteração do seu estado de oxidação ou da dos compostos com os quais forma complexos (Freeze e Cherry, 1979). A existência de valores positivos de *pe* favorece a presença de espécies oxidadas e os valores baixos ou negativos de *pe* encontram-se associados com espécies reduzidas.

O valor de oxidação-redução de um solo está frequentemente associado à variação dos valores de *pH*. As condições redutoras podem estar associadas com *pH* baixo como resultado da formação de dióxido de carbono e ácidos orgânicos da degradação de matéria orgânica (Canter *et al.*, 1987). As condições redutoras devem-se muitas vezes a intensa actividade biológica característica, por exemplo, de zonas de aterros sanitários e lixeiras.

As condições anaeróbias promovem, em geral, a mobilidade dos metais no subsolo. Genericamente, as formas reduzidas de um elemento são mais solúveis que as suas formas oxidadas. Nesse sentido, as condições redutoras promovem um maior risco de propagação da poluição por metais pesados. O potencial redox do solo exerce uma outra importante influência na poluição de metais, na medida em que determina que tipo de espécies de um composto é que estão disponíveis para serem adsorvidas, precipitadas ou complexadas.

Paralelamente, a influência directa ou indirecta de condições redutoras faz-se igualmente sentir na redução dos nitratos, sulfatos e dos compostos orgânicos. Esta alteração tem imediatas repercussões indirectas na retenção de metais pesados, invertendo, por vezes, a

sua mobilidade, na medida em que conduz à precipitação de metais sob a forma de sulfuretos, podendo citar-se, entre outros, o  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{MnS}$  e  $\text{ZnS}$ .

As variações de oxidação-redução a que um sistema aquífero está sujeito afectam principalmente os elementos C, N, O, S, Fe, Al e Mn. Os elementos Ag, As, Cr, Cu, Hg e Pb também podem ser afectados pela alteração do potencial redox (Alloway, 1990).

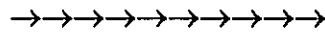
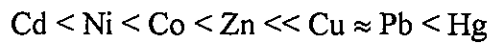
O *tipo de poluente*, a sua concentração na água e os iões associados constituem outros aspectos a não descurar na análise dos fenómenos de transporte. Deve-se este facto às propriedades químicas que cada elemento apresenta e à sua capacidade selectiva em ser adsorvido ou em formar complexos com os elementos do meio. A presença simultânea de determinados iões pode ter como resultado a inibição de umas reacções químicas em favor de outras, como consequência da selectividade ou preferência de determinados iões.

Descrevem-se em seguida os processos principais que regulam o comportamento dos metais no subsolo.

A *adsorção*, processo através do qual os elementos em solução ficam retidos à superfície do material sólido envolvente, tem um papel predominante na fixação e na retenção de metais em solução (Canter *et al.*, 1987 e Alloway, 1990).

A adsorção de metais depende, principalmente, da capacidade de troca catiónica das formações, do pH, da actividade dos metais em solução e está, ainda, relacionada com a tendência dos metais para formar espécies hidrolisadas (Alloway, 1990 e Keizer e Bruggenwert, 1991).

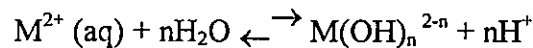
Para os metais pesados, pode dizer-se que, em geral, se observa uma tendência para o aumento da capacidade de serem adsorvidos, por solos cuja principal constituição é de hidróxidos de Fe, Al e Mn, pela seguinte ordem (Alloway, 1990 e Keizer e Bruggenwert, 1991):



Maior grau de adsorção

Não obstante esta tendência geral, pode dar-se uma inversão desta ordem como resultado de diversos factores, como por exemplo da adsorção selectiva de um determinado metal em detrimento de outro, como resultado da composição química das formações envolventes.

A adsorção está também muito ligada à hidrólise dos metais pesados e, portanto, ao pH do meio. Para valores de pH elevados, os catiões metálicos hidrolisam, resultando a formação de complexos metálicos solúveis, e.g. a percentagem de espécies hidrolisadas aumenta com o aumento do pH da água (Freeze e Cherry, 1979 e Yong *et al.*, 1992). A reacção geral que traduz a hidrólise de metais é:



Os metais com maior capacidade de formar complexos hidrolisados são adsorvidos com maior facilidade. O valor da constante de equilíbrio ( $\text{pK} = -\log K$ ) da reacção de hidrólise de cada metal determina a propensão para a ocorrência dessa reacção.

A capacidade dos metais em serem adsorvidos é maior para valores da constante de equilíbrio maiores (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Valores das constantes de equilíbrio da reacção de hidrólise de alguns metais pesados (adaptado de Alloway, 1990)

Metal	pK
Cd	10,1
Ni	9,9
Co	9,7
Zn	9,0
Cu	7,7
Pb	7,7
Hg	3,4

Verifica-se, por exemplo, que a adsorção do mercúrio tem tendência a processar-se mais facilmente que a do cádmio. À medida que o pH e a concentração em metais diminuem, esta tendência torna-se mais evidente.

No caso do valor de pK ser idêntico para dois metais diferentes (caso do Cu e do Pb), são os metais que apresentam maior dimensão os mais facilmente adsorvidos.

A variação do valor de Eh tem igualmente importante influência indirecta nos fenómenos de adsorção, já que provoca alterações na componente iónica do meio, interferindo na adsorção dos metais.

Os processos de adsorção selectiva podem alterar a tendência geral de adsorção indicada para o caso dos metais pesados.

A Tabela 4.5 apresenta, a título indicativo, a ordem de selectividade dos metais em função do material adsorvente.

Tabela 4.5 - Selectividade de metais por diferentes minerais (extraído de Alloway, 1990)

<b>Adsorvente</b>	<b>Ordem de selectividade</b>
Montmorilonite (Na)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn
Illite (Na)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
Caulinite (Na)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
Esmectite e vermiculite	Zn > Mn > Cd > Hg
Albite e labradorite	Zn > Cd > Mn > Hg
Hematite	Pb > Cu > Zn > Co > Ni
Goetite	Cu > Pb > Zn > Co > Cd
Húmus	Pb > Cu > Cd = Zn > Ca

A adsorção selectiva deve-se às diferenças apresentadas na constituição química das formações que adsorvem o metal e também às propriedades dos metais, nomeadamente o tamanho do ião e a sua compatibilidade para integrar a estrutura das formações a que se vai ligar (Yong *et al.*, 1992).

O estabelecimento da ordem de selectividade não é uniforme para os diversos autores, pelo

facto de resultarem de dados experimentais nem sempre concordantes. Uma análise mais incisiva sobre estes aspectos pode ser encontrada em Yong *et al.* (1992), onde são apresentadas tabelas de compilação de resultados nesta matéria por diversos autores.

A **troca iónica** é um processo reversível e controlado pelo grau de difusão, pelo que é um mecanismo que se crê contribuir apenas de uma forma temporária na retenção de metais. A alteração das condições do meio poderá induzir uma fácil devolução, para a solução, dos metais anteriormente retidos. Observa-se alguma selectividade entre os catiões que são sujeitos a trocas catiónicas, selectividade essa que é controlada pela valência e pelo grau de hidratação dos metais. À excepção do ião  $H^+$ , quanto maior for a valência de um ião, maior é o seu grau de adsorção. Pelo facto de a troca iónica se processar mais facilmente para iões comuns como o  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $K^+$ , as trocas iónicas entre os metais pesados tornam-se mais limitadas quando em presença destes catiões.

A **precipitação química** constitui um factor de grande importância na retenção de metais pesados no subsolo.

Da análise da composição química da água e das condições químicas e físicas vigentes é possível determinar, através das tabelas de produtos de solubilidade, quais os iões que tendem a encontrar-se sob a forma de precipitados ou em solução.

O domínio das condições que são favoráveis à precipitação de determinados compostos é uma das tecnologias mais utilizadas na remoção de determinados iões indesejados na água, através da criação das condições propícias à formação de compostos muito pouco solúveis, procedendo posteriormente à sua extracção. A criação dessas condições passa frequentemente pela adição dos iões adequados ou pela criação, em locais específicos, de condições de pH e Eh adequados à ocorrência de precipitação. No capítulo sexto, este tema será tratado com maior profundidade.

A **complexação** ocorre quando um catião reage com um anião que funciona como um ligante inorgânico ou orgânico. Denominam-se complexos as associações entre aniões e catiões, podendo o complexo exhibir ou não carga eléctrica. A sua formação deve-se a forças

de atracção eléctrica entre os iões que formam o complexo, que apresentam cargas opostas. Os fenómenos de complexação de metais ocorrem entre os compostos orgânicos dissolvidos e/ou os aniões inorgânicos e os catiões metálicos.

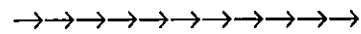
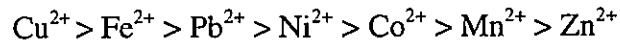
Os iões metálicos que podem ser complexados são os metais alcalino-terrosos e os metais de transição; os ligantes inorgânicos que formam complexos com os iões metálicos são aniões comuns como por exemplo o  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{CN}^-$  (Yong *et al.*, 1992 e Freeze e Cherry, 1979). O aumento da concentração destes aniões em solução tem como consequência o incremento da capacidade de formar complexos. A complexação com compostos orgânicos surge quando um catião metálico se liga a dois ou mais grupos orgânicos através de ligações covalentes. A natureza forte destas ligações torna estes complexos mais estáveis que os complexos formados com inorgânicos.

A tendência dos metais para formar complexos é uma característica comum à maioria dos metais pesados, revestindo-se de grande importância nos fenómenos de propagação da poluição em águas subterrâneas. A formação de complexos solúveis com os metais previne-os de serem adsorvidos e/ou precipitados, permitindo a sua migração.

As constantes de equilíbrio (K), também chamadas constantes de estabilidade, das reacções de complexação permitem observar a sua extensão para as condições em que foi definida. Os complexos mais estáveis têm uma constante de equilíbrio elevada e os pouco estáveis têm um valor de K pequeno (cf. Tabela 4.2).

As condições de oxidação-redução interferem de forma significativa na complexação de metais já que a sua alteração tem repercussões ao nível do estado de oxidação dos metais e dos elementos não metálicos com os quais forma complexos. Com o aumento do pH, a estabilidade dos complexos com orgânicos tem tendência para aumentar, resultado da ionização dos grupos funcionais. Segundo Yong *et al.* (1992), a ordem de estabilidade dos metais complexados é a geralmente seguinte:





Menor estabilidade dos complexos

Esta ordem depende contudo do ligante. Por exemplo, para o caso do  $\text{CO}_3^{2-}$  a ordem é mais ou menos inversa.

O ião  $\text{Cu}^{2+}$  têm tendência a formar complexos estáveis para uma larga gama de valores de pH. A complexação com compostos orgânicos está dependente também do tipo de molécula orgânica, da sua geometria e as características químicas, nomeadamente o tamanho e a valência do catião a ser substituído. De referir, uma vez mais que, também a ordem de estabilidade da formação de complexos metálicos pode ser alterada em função dos aniões presentes na água, do pH, etc., devendo estes aspectos ser considerados.

As reacções de *oxidação-redução* têm um papel de extrema relevância no destino de metais pesados no subsolo. Uma das razões mais directas deste facto reside na solubilidade de muitos metais ser drasticamente alterada para distintos estados de oxidação (e.g.  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ).

As reacções de oxidação-redução desempenham uma forte influência indirecta nos processos de adsorção, complexação, etc., conforme anteriormente se fez referência aquando da descrição geral destes processos.

Para a maioria dos metais pesados, existem algumas semelhanças de comportamento para condições idênticas. Em condições ricas em oxigénio livre (Eh elevado), os metais na forma de  $\text{M}^{2+}$  são estáveis para valores de pH inferiores a aproximadamente 8 (Yong *et al.*, 1992). Com o aumento dos valores de pH, os carbonatos e depois os hidróxidos tornam-se a fase estável. Para valores negativos de Eh, os sulfuretos são a fase estável para uma vasta gama de valores de pH (Fostner e Wittmann, 1984; in Yong *et al.*, 1992).

Para o transporte de metais pesados em aquíferos, pode dizer-se que a adsorção, em especial de espécies hidrolisadas, é o fenómeno que geralmente assume maior relevância na retenção

de metais no solo. Não quer isto, contudo, dizer que outros processos não possam assumir maior importância em diversas situações.

As condições físicas, químicas e biológicas e os fenómenos que interferem de uma forma mais acentuada no comportamento dos metais em geral, permitem ter uma ideia global do seu destino no subsolo. Estes dados não dispensam uma análise mais directa do comportamento de cada metal face às condições existentes na área de estudo. A previsão da mobilidade dos metais nas águas subterrâneas exige uma análise tão completa quanto possível dos principais elementos presentes por forma a prever os seus campos de estabilidade para as condições reinantes. Apesar dos esforços feitos no sentido de estudar o comportamento dos metais no subsolo, o seu comportamento não é fácil de prever dado o conjunto de possíveis processos que actuam em conjunto, dada a dificuldade em atribuir um determinado comportamento a um único fenómeno e, ainda, dada a dinâmica inerente ao meio subterrâneo.

#### ***4.4.4 Orgânicos e pesticidas***

##### **Orgânicos**

A presença de substâncias orgânicas no subsolo - substâncias cuja composição química é formada por carbono e, usualmente, também por hidrogénio e oxigénio - pode ter origem em diversos fenómenos naturais de degradação da fauna e da flora existente, ou pode resultar da introdução, directa ou indirecta, de substâncias produzidas pelo Homem. As primeiras são inofensivas, no que diz respeito a problemas de poluição, enquanto que as segundas representam uma grave ameaça para o equilíbrio do meio ambiente subterrâneo, resultado da difícil ou quase inexistente capacidade de degradação de alguns compostos e da enorme variedade de novas substâncias que constantemente se estão a produzir.

O número de diferentes compostos orgânicos produzidos pelo Homem é de cerca de 2 milhões, prevendo-se um constante incremento em novos compostos. A produção global de

compostos antropogénicos é estimada em cerca de  $300 \times 10^6$  toneladas/ano (Lopez e Petruzzelli, 1993). Esta diversidade não atinge as mesmas proporções nas águas subterrâneas, onde o número de compostos diferentes detectado é bastante inferior, da ordem do milhar de compostos (Freeze e Cherry, 1979).

As substâncias orgânicas presentes nas águas subterrâneas como resultado de actividades antropogénicas ocorrem, geralmente, em concentrações muito pequenas. Porém algumas são altamente tóxicas para o Homem, para os animais e para a vida aquática.

Os poluentes orgânicos presentes no subsolo exibem um conjunto muito variado de propriedades físicas, químicas e biológicas, pelo que pertencem a classes químicas claramente distintas. Não obstante, são habitualmente classificados em dois grupos principais, dependendo da natureza das suas reacções com substâncias húmicas envolverem reacções essencialmente químicas ou forças físicas de diversa natureza (Senesi, 1993). As primeiras são denominadas hidrófilas, iónicas ou ionizáveis e compostos polares; as segundas são denominadas hidrófobas (a sua solubilidade na água é inferior a alguns ppm, Karickhoff *et al.*, 1979), sendo não iónicas e compostos geralmente não polares.

De acordo com as propriedades dos compostos orgânicos, o seu movimento no subsolo pode processar-se em três fases distintas:

1. na fase líquida, com uma dinâmica própria e diferente da da água:

Os compostos orgânicos que se encontram na fase líquida, mas que não são miscíveis com a água existindo assim como um fluido separado, são denominados NAPLs (*non-aqueous phase liquids*, na terminologia anglo-saxónica). Dentro deste tipo de compostos, individualizam-se dois tipos de categorias distintas: (1) os LNAPLs (L de *light*) são aqueles cuja densidade é inferior à da água e (2) os DNAPLs (D de *dense*) são aqueles cuja densidade é superior à da água. São exemplo da primeira categoria os hidrocarbonetos, como a gasolina e determinados óleos. Os DNAPLs mais comuns incluem os hidrocarbonetos clorados como o tetracloreto de carbono, clorofenóis, clorobenzenos, tetracloroetileno e os bifenis policlorados (PCBs), todos contendo

compostos clorados como característica comum. Os compostos orgânicos denominados insolúveis na água, não apresentam, geralmente, total insolubilidade, mas sim valores de solubilidade extremamente baixos podendo ser desprezados sem que se cometam, para a maioria dos casos, erros de concepção significativos.

2. em dissolução na água: seguindo o movimento principal do escoamento.

3. na fase gasosa.

O transporte e o comportamento dos orgânicos no subsolo são condicionados por um conjunto de mecanismos que incluem a volatilização, a adsorção, a incorporação biológica através de micróbios ou plantas, a biodegradação e o transporte numa fase líquida imiscível. Estes mecanismos são responsáveis pelo transporte dos compostos orgânicos nas águas subterrâneas, nas suas diferentes fases.

As principais propriedades dos compostos orgânicos que regem o transporte dos compostos orgânicos são, deste modo, a sua densidade, a pressão de vapor, a hidrofobia ou hidrofília e as propriedades químicas e físicas do meio envolvente (Canter *et al.*, 1987).

Do mesmo modo que para os outros poluentes passíveis de causar poluição, o transporte dos orgânicos é condicionado pelas características dos orgânicos em presença, pela estrutura do solo, através do qual o poluente percola, e pelas condições físico-químicas vigentes (Canter *et al.*, 1987).

A extrema complexidade dos fenómenos de transporte de substâncias orgânicas e o constante incremento no seu número implicam a necessidade de intensificar a investigação no domínio da análise do funcionamento hidroquímico destes elementos que, actualmente, se revela, ainda, incipiente.

A complexidade da migração dos compostos orgânicos não permitem fazer uma descrição exaustiva dos processos responsáveis pelo seu transporte, pelo que a análise que se

apresenta comenta, de forma genérica, os fenómenos mais importantes na migração de compostos orgânicos em aquíferos. Os principais processos de transporte que são aqui tratados, são a migração na fase líquida imiscível, para o caso dos NAPLs; a adsorção, para o caso dos compostos solúveis ou parcialmente solúveis, a volatilização, para o caso dos compostos voláteis, a precipitação/dissolução e a biodegradação.

*O transporte na fase líquida imiscível com a água* processa-se para os compostos que apresentam densidades diferentes da da água (transporte de NAPLs). A direcção principal do movimento destes compostos é condicionado pela porosidade e pela permeabilidade das formações, pela estrutura do solo, pela quantidade de poluente depositado, pela presença de água nas formações atravessadas e pela própria acção da gravidade (Yong *et al.*, 1992). Existem dois tipos distintos de comportamento destes compostos no subsolo: para os LNAPLs e para os DNAPLs.

O movimento dos LNAPLs apresenta características diferenciadas na zona vadosa e na zona saturada (Fig. 4.7). Assim, na zona vadosa, a migração é essencialmente efectuada na vertical, com algum lento movimento lateral que poderá ser intensificado quando se verifica a intersecção com uma camada com características de permeabilidade mais elevadas. O movimento dos LNAPLs é também afectado pela relação presença/ausência de água no solo, na medida em que a ausência ou fraca quantidade de água intersticial pode facilitar ligações do composto com a superfície sólida dificultando o seu movimento (Yong *et al.*, 1992). Ao atingir a franja capilar, surge uma forte tendência para a migração na horizontal, dada a menor densidade dos LNAPLs em relação à água. A formação de uma camada líquida espessa nesta zona provoca, inicialmente, uma depressão que, após algum tempo de acumulação, conduz à sua infiltração até atingir a zona saturada.

Uma vez atingida a superfície freática, os poluentes orgânicos tem tendência a espalhar-se sobre a superfície da água, em diversas direcções, sendo a direcção predominante a do gradiente hidráulico. O grau de difusão e de transporte na água depende do gradiente hidráulico e da viscosidade da substância (Yong *et al.*, 1992). Aos solos mais permeáveis

corresponde a formação de uma massa líquida sobre a água menos espessa mas de maior extensão.

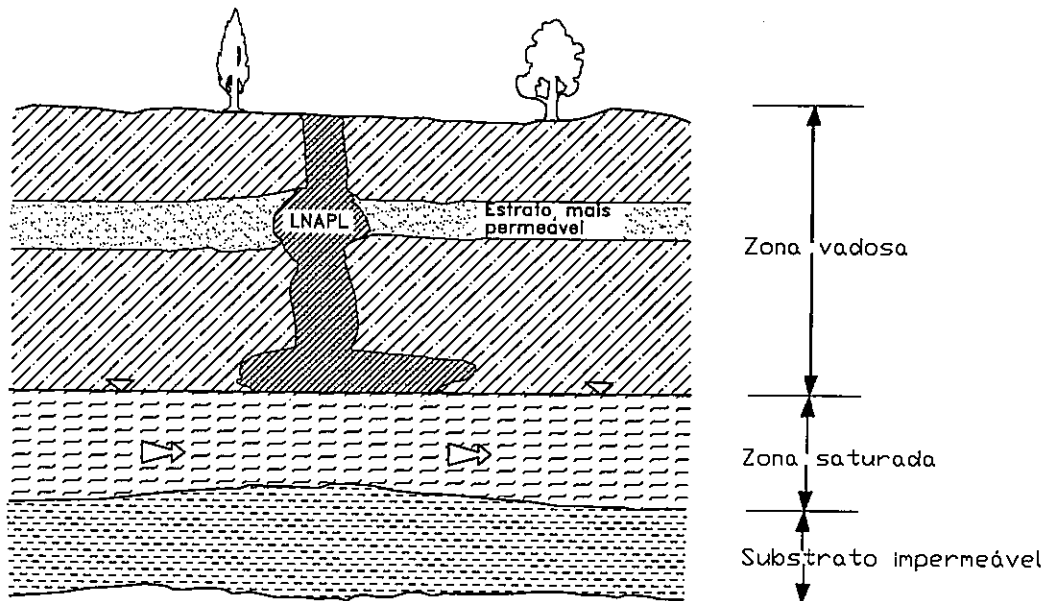


Fig. 4.7 - Corte transversal esquemático do movimento de LNAPLs no subsolo (adaptado de Yong *et al.*, 1992)

O movimento dos DNAPLs no subsolo, esquematicamente representado na Fig. 4.8, é essencialmente vertical e processa-se em direcção às zonas mais profundas do subsolo, até atingir uma camada impermeável. A migração destes compostos é, em geral, mais rápida que a dos LNAPLs dada a sua baixa solubilidade, alta densidade e baixa viscosidade (Yong *et al.*, 1992). O movimento sobre a base impermeável segue o relevo da formação subjacente onde se deposita. O facto de os DNAPLs migrarem através da espessura saturada do aquífero, até atingirem a base impermeável, é uma característica que confere maior perigosidade a estas substâncias, quando comparadas com os LNAPLs, já que este processo facilita a migração de todos os produtos com alguma solubilidade na água.

Os NAPLs constituem um forte motivo de preocupação, tanto pela sua persistência no subsolo como pela capacidade de contaminar grandes volumes de água.

Além dos compostos orgânicos não miscíveis na água, até aqui descritos, diversos outros tipos de compostos orgânicos podem surgir nas águas subterrâneas, apresentando

propriedades que lhes conferem a possibilidade de se misturarem com a água subterrânea. Para esses, a migração nos aquíferos é inteiramente diferente da até agora descrita, nomeadamente pela importância dos processos de adsorção na sua retenção.

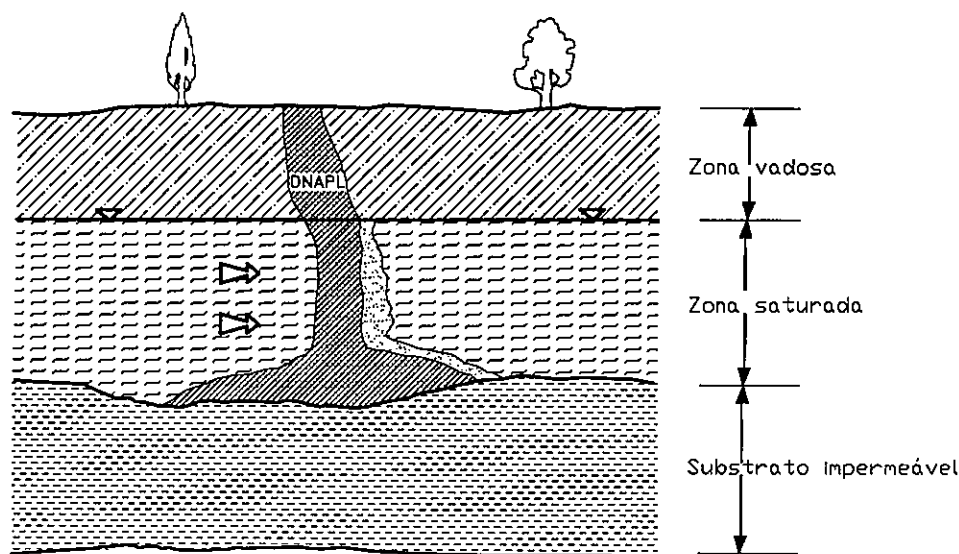


Fig. 4.8 - Corte transversal esquemático do movimento de DNAPLs no subsolo (adaptado de Yong *et al.*, 1992)

A **adsorção** de compostos orgânicos representa, à semelhança do que acontece para os outros compostos, um dos principais processos abióticos responsáveis pela retenção de poluentes no subsolo, em detrimento da sua migração para zonas mais profundas da zona vadosa, até eventualmente atingirem a zona saturada.

Os processos de adsorção de compostos orgânicos podem ser induzidos por diversos tipos de forças capazes de provocar reacções com diferentes extensões e intensidades. As diferentes propriedades químicas dos orgânicos, como o número e o tipo de grupo funcional, o carácter ácido ou básico, a polaridade, a natureza iónica, a distribuição de carga, a solubilidade na água, a forma e a configuração são responsáveis pelo tipo e extensão das reacções de adsorção (Senesi, 1993).

O papel da adsorção de orgânicos é, então, claramente diferenciado para reacções com compostos orgânicos hidrófobos ou hidrófilos. A adsorção de compostos orgânicos pode

processar-se com substâncias orgânicas - para os compostos hidrófobos - e com substâncias inorgânicas - para os compostos hidrófilos (Freeze e Cherry, 1979).

Diversos estudos realizados sobre o comportamento dos orgânicos no subsolo sugerem haver uma afinidade superior dos poluentes orgânicos hidrófobos (hidrocarbonetos aromáticos e clorados) com as superfícies orgânicas do que com as superfícies de minerais (Senesi, 1993). O mesmo estudo estima existir um risco à poluição por orgânicos muito superior para formações com baixo conteúdo em matéria orgânica. Canter *et al.* (1987), apresentam igualmente o conteúdo em carbono orgânico total e a superfície específica das formações litológicas como os dois factores que dominam os processos de adsorção de PCBs solúveis em água.

Do que se disse, realça-se que o conteúdo em matéria orgânica apresentado pelo substrato é o aspecto principal nas reacções de adsorção de moléculas hidrófobas, e controla este tipo de fenómeno. A aptidão das substâncias orgânicas não polares está directamente correlacionada com a sua solubilidade em solventes orgânicos (Pekdeger, 1993; Yong *et al.*, 1992 e Weber, 1993). Deste modo, a extensão da reacção de adsorção pode ser estimada se o conteúdo em matéria orgânica do solo for conhecido (Karickhoff *et al.*, 1979), através da expressão:

$$K_p = K_{oc} f_{oc}$$

onde  $f_{oc}$  é a fracção do conteúdo em carbono orgânico do solo e  $K_{oc}$  é a constante de proporcionalidade específica de cada químico.

O valor de  $K_{oc}$  para diversos compostos encontra-se tabelado em literatura da especialidade. Pode, igualmente, ser determinado através do recurso a ensaios laboratoriais descritos em Pekdeger (1993) e Karickhoff *et al.* (1979). Os valores de  $K_{oc}$  tabelados são, no entanto, inexistentes para muito compostos, pelo que se desenvolveram equações que permitem relacionar o  $K_{oc}$  com propriedades mais usualmente disponíveis como é o caso, por exemplo, da solubilidade. Contudo, este tipo de equações apresentam algumas limitações, como por



exemplo em relação à não adaptação para uma escala de tempo de alguns meses para os processos de adsorção, sendo actualmente dada maior ênfase à necessidade de utilizar ensaios como alternativa preferencial. Mais detalhes sobre esta matéria podem ser encontrados em diversos artigos (Chiou *et al.*, 1983, in Karickhoff *et al.*, 1979 e Yong *et al.*, 1992).

Importa, ainda, realçar que a aproximação traduzida na expressão acima transcrita apenas é válida para as seguintes condições: (1) para o caso de existir um elevado conteúdo em matéria orgânica no solo ( $f_{oc} > 0,1\%$ , Yong *et al.* (1992) e Weber (1993)) e (2) para compostos orgânicos hidrófobos, relativamente não polares. Os comportamentos de adsorção para compostos polares e solutos inorgânicos apresentam desvios significativos em relação às correlações apresentadas, como resultado de diferentes forças responsáveis pelas reacções de adsorção (Weber, 1993).

A quantificação e comparação da adsorção em diferentes compostos é um processo que está ainda longe de ser possível, pelo facto de o número de estudos realizados sobre esta matéria se revelar muito insuficiente. Canter *et al.* (1987), apresenta uma lista dos estudos, de laboratório e *in situ*, efectuados em diversos locais que poderão ser úteis para uma análise mais aprofundada desta matéria.

A **volatilização** designa o processo pelo qual um determinado componente passa da fase líquida à fase gasosa. Constitui o principal mecanismo de eliminação de compostos orgânicos voláteis, através da sua transferência para a atmosfera. Este processo, dada a sua natureza, necessita da presença de uma fase gasosa, pelo que apenas ocorre na zona vadosa e à superfície do nível freático. Pode ser um importante processo de eliminação de químicos com elevada pressão de vapor e baixa solubilidade.

O grau com que um determinado composto se volatiliza para a atmosfera depende de numerosos factores ambientais, entre os quais se distinguem as propriedades do solo, as propriedades químicas dos compostos e as condições químicas e físicas do meio.

A pressão de vapor, a solubilidade na água, a difusão, a temperatura, e a estrutura química de um composto são as principais propriedades dos compostos que interferem nos fenômenos de volatilização (Yong *et al.*, 1992), uma vez que determinam a sua capacidade intrínseca de se evaporar. Quanto maior for a pressão de vapor de uma substância, maior é a probabilidade de ocorrer a sua evaporação.

A interferência das propriedades do solo centram-se principalmente na porosidade do meio e na permeabilidade das formações. Estes parâmetros condicionam o movimento dos compostos orgânicos, na zona vadosa, imprimindo um movimento por advecção, processo que é condicionado pela existência de zonas de maior permeabilidade. Nas zonas de muito baixa permeabilidade, verifica-se que a difusão pode adquirir uma importante função no transporte de voláteis para as zonas mais permeáveis. Os componentes gasosos menos densos que o ar migram preferencialmente na direcção vertical. Este comportamento sofre, no entanto, fortes alterações induzidas pelo sua intersecção com estratos de diferentes permeabilidades.

A quantificação do grau de volatilização é um processo que não é possível, na medida em que esta depende não só da capacidade de evaporação dos componentes, mas também das condições do meio envolvente para o processo se desenvolver. Pode, apenas, ter-se a possibilidade determinar quais os compostos capazes de migrar na fase gasosa, i.e. o seu potencial de migração. Na Tabela 4.6, são apresentados alguns exemplos das tendências de diferentes poluentes orgânicos para se vaporizarem.

A volatilização é um processo de grande importância na eliminação de orgânicos na zona vadosa para a atmosfera sendo, por isso, muito frequentemente utilizado como forma de reabilitação da poluição por orgânicos. Nestes processos, estudam-se as condições ideais de temperatura, humidade, tipo de solo, etc., para que o processo de volatilização de um composto volátil ou volatilizável decorra da forma mais eficaz. Este assunto será retomado de uma forma mais aprofundada no capítulo sexto.

Tabela 4.6 - Compostos orgânicos com potencialidade de migração na fase de vapor (extraído de Yong *et al.*, 1992)

<b><i>Voláteis</i></b>	
Tolueno	Benzeno
Etilbenzeno	Xilenos
Clorofórmio	Hexano
Tetracloroetileno	Tricloroetileno
Dicloroetileno	Clorobenzeno
Ciclohexano	Piridina
Acetona	Acetato de etil
Tetracloroeto de carbono	Tricloroetano
<b><i>Hidrocarbonetos</i></b>	
Gasóleo	Gasolina
Queroseno	Naftas pesadas
<b><i>Semi-voláteis</i></b>	
Diclorobenzeno	Tricloropropano
Clorobenzeno	

Os processos de *solubilização/precipitação* de um determinado composto orgânico são controlados por fenômenos relacionados com as propriedades físicas e químicas dos poluentes e do meio, o que pode resultar numa alteração da mobilidade e da migração de um componente. Os princípios básicos que regem e que condicionam estes processos são semelhantes aos enunciados para os metais, havendo, contudo, óbvias diferenças no comportamento geral destes grupos. Os compostos mais facilmente solubilizados são os PCBs, PAHs e PAEs (Senesi, 1993).

A *biodegradação* é um dos principais processos responsáveis pela degradação de compostos orgânicos no subsolo, em condições aeróbias e anaeróbias. A presença de bactérias em elevado número no ambiente subterrâneo proporciona a degradação de elevadas quantidades de diferentes tipos de orgânicos presentes no subsolo. Não obstante, existe um conjunto de substâncias orgânicas de difícil ou, mesmo, impossível biodegradação, que constituem elevado motivo de preocupação: os compostos refractários.

O potencial de biodegradação das bactérias depende de algumas condições do meio envolvente, nomeadamente da presença de uma fonte de energia e também das propriedades

físicas e químicas do solo, como a permeabilidade das formações e as condições de pH e de Eh do meio.

A utilização da biodegradação como um processo de reabilitação baseia-se no manuseamento ou criação das condições químicas e físicas adequadas ao desenvolvimento do processo. A biodegradação é uma área de estudo que está a ser intensamente investigada e aplicada, nomeadamente para a sua utilização em programas de reabilitação *in situ*, como será referido em maior pormenor no capítulo sexto.

Os compostos orgânicos que são pouco solúveis na água, não voláteis e refractários são aqueles que oferecem maior perigo de poluição do subsolo. A sua única forma de retenção é através da adsorção (Freeze e Cherry, 1979).

### Pesticidas

Os pesticidas são compostos orgânicos que, pela sua especificidade e características próprias, se individualizam num grupo. Pesticidas é a designação atribuída a qualquer substância, preparação ou organismo utilizado para destruir pestes (Fielding, 1988). Este termo genérico é utilizado para designar diversos tipos de compostos cuja classificação é determinada em função do seu raio de acção: pertencem a este grupo, nomeadamente, os fungicidas, os herbicidas, os insecticidas, os bactericidas, os fumigantes e os raticidas.

Os pesticidas dividem-se em três tipos de grupos distintos que englobam: os químicos inorgânicos, como o ácido sulfúrico; os químicos orgânicos, caso dos organoclorados e; ainda, determinados organismos. O grupo dos químicos orgânicos constitui o principal objecto de preocupação e de regulamentação, dentro dos pesticidas, pelo que é o grupo tratado nesta secção.

Os pesticidas que oferecem maior risco de poluição, pela utilização intensa e generalizada e pela sua persistência no subsolo, são, para o grupo dos herbicidas, as triazinas e os

derivados da ureia; de entre os insecticidas mais comuns, os organoclorados (dos quais o mais conhecido é o DDT), os organofosfatos e os carbamatos. Para o caso dos nematicidas, são os hidrocarbonetos clorados, os carbamatos e os derivados de organofosfatos, os compostos mais comuns (Pekdeger, 1993).

Os pesticidas constituem um potencial perigo de poluição para a saúde e para o ambiente como consequência de três factores principais: (1) as propriedades dos próprios pesticidas e dos seus produtos de transformação (que constituem presentemente um incontável potencial de poluição); (2) o manuseamento e os métodos de aplicação dos pesticidas; e (3) as características dos solos.

Os pesticidas apresentam valores elevados de toxicidade, são persistentes e, em muitos casos, apresentam uma elevada mobilidade no subsolo. Da mesma forma que para os outros compostos orgânicos atrás referidos, também para o caso específico dos pesticidas, as características físicas e químicas responsáveis pelos processos de transporte são a sua solubilidade na água (a solubilidade de pesticidas na água para valores superiores a 30 ppm são um indicador de pesticidas que oferecem risco de serem lixiviados), a capacidade em serem adsorvidos, a sua volatilidade e a dissipação no solo (Knox *et al.*, 1993). As características dos pesticidas em relação aos processos descritos, nomeadamente a capacidade em serem adsorvidos, estão na origem da persistência e do retardamento destes poluentes no subsolo.

No grupo dos insecticidas, os organoclorados são aqueles que apresentam maior persistência no solo, pela sua fraca solubilidade conjugada com a forte adsorção pelos solos. Esta é responsável pela sua diminuta capacidade de migração nos aquíferos.

Os organofosfatos e os carbamatos são os insecticidas mais facilmente degradáveis, pelo que têm uma acção mais limitada que os organoclorados, resultando na sua menor preferência por parte do consumidor. São compostos igualmente pouco solúveis mas com solubilidades superiores à dos organoclorados. Migram, portanto, no subsolo, a maiores distâncias que os

organoclorados (FAO, 1979).

No que concerne os herbicidas, as suas propriedades gerais apontam no sentido de uma mobilidade muito maior no subsolo, quando comparada com a maioria dos insecticidas. Estas propriedades devem-se à sua relativa solubilidade e mobilidade, em detrimento da adsorção, resultando na sua forte mobilidade na água.

Os factores que se relacionam com o manuseamento e a aplicação dos pesticidas revestem-se de grande importância, em especial quando se tratam de compostos altamente tóxicos (propriedade, aliás, que está na origem da sua utilização) e que, mesmo em pequenas doses podem ter efeitos significativos. São três os aspectos que podem contribuir para alterar o desenvolvimento dos processos de migração dos pesticidas:

1. A aplicação dos pesticidas (como composto sólido (pó), líquido ou, ainda, através de pulverização) exige cuidados necessários sem os quais se podem atingir zonas que não as pretendidas aumentando a possibilidade de poluição.
2. Um segundo aspecto relaciona-se com o uso de contentores desapropriados, ou pior ainda com a deposição temporária dos pesticidas sobre o solo permeável que se traduz num elevado perigo para a poluição de águas subterrâneas.
3. Um terceiro e último aspecto, mas nem por isso menos importante, é a deficiente aplicação dos pesticidas em termos da quantidade a aplicar e da sua distribuição ao longo do ano, conjugada com práticas de rega excessiva que contribuem para o arraste acelerado destes compostos. Esta deve ser efectuada de uma forma estudada em função das necessidades reais mínimas para a protecção da cultura e nunca de um modo excessivo, isto é, deve ser incrementado o grau de eficiência da aplicação.

Além dos factores intrínsecos aos pesticidas e à sua forma de aplicação, outros factores externos adquirem um papel influente no comportamento dos pesticidas. Essa forte

influência dos factores externos deve-se à importância do solo e das condicionantes físico-químicas, na retenção dos pesticidas. Knox *et al.* (1993), apresentam uma descrição mais pormenorizada destes processos e a forma como interferem no movimento dos pesticidas no subsolo.

No meio subterrâneo, é no solo que os processos de degradação, de adsorção e de transformações várias assumem maior relevância. Entre os factores que contribuem para a acção diferencial do solo destacam-se: o tipo de solo (textura, estrutura, espessura de solo, capacidade de filtração e de degradação que apresenta), o nível freático (as suas variações, condicionam a adequabilidade do meio para os diferentes processo de retenção), o tipo de cobertura vegetal (tipo e profundidade das raízes que condicionam a evapotranspiração), o clima (quantidade e distribuição da precipitação e a evaporação) e a intensidade e tipo de uso do solo (tipo e quantidade de pesticida, práticas de irrigação e de cultivo).

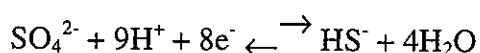
#### 4.4.5 Outros

Os principais elementos não-metálicos que ocorrem nas águas subterrâneas, incluem o carbono, o cloro, o enxofre, os compostos azotados, o flúor e o fósforo. As principais formas dissolvidas em que ocorrem nas águas subterrâneas são: para o carbono ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ); para o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), para o enxofre ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), para o azoto ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ), para o flúor ( $\text{F}^-$ ) e para o fósforo ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) (Custodio e Llamas, 1976 e Freeze e Cherry, 1979). Os catiões principais que ocorrem nas águas subterrâneas são o sódio ( $\text{Na}^+$ ), o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), o magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e o ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Resumem-se alguns dos aspectos considerados mais pertinentes sobre o comportamento destas espécies nas águas subterrâneas.

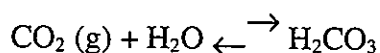
O ião cloreto tem um comportamento estável em solução, precipitando muito dificilmente (Custodio e Llamas, 1976). Não se oxida nem se reduz em águas naturais. Surge com frequência associado ao  $\text{Na}^+$ . O seu movimento nas águas subterrâneas faz-se sem interacções significativas com o meio envolvente sendo, por isso, um ião conservativo.

O enxofre ocorre principalmente sob a forma de ião sulfato, exibindo solubilidade moderada a elevada. Os sulfatos podem ser alterados para as suas formas mais reduzidas quando em presença de meios redutores com elevado conteúdo em matéria orgânica. Este tipo de meio é propício para a redução do sulfato a sulfureto. O sulfato pode também precipitar sob a forma de  $\text{CaSO}_4$ , mas a sua precipitação com os restantes sais pouco solúveis de estrôncio e de bário é rara, dada a sua escassez na natureza.

Em ambientes redutores, ricos em matéria orgânica, o sulfato sofre alterações para estados mais reduzidos sob a forma de  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}$  e  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . As bactérias sulfato-redutoras são as principais responsáveis pelos processos de redução verificados no subsolo, que se podem traduzir na seguinte reacção química:



O aparecimento do carbono nas águas subterrâneas, sob as formas principais de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , está intimamente relacionado com a concentração em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e com o valor de pH da água. Não sofre oxidação nem redução nas águas naturais. A sua presença na água confere-lhe alcalinidade devido ao seu efeito tampão. A origem do carbono deve-se à dissolução do  $\text{CO}_2$  atmosférico ou provém do solo. O  $\text{H}_2\text{CO}_3$  resulta da combinação do  $\text{CO}_2$  com a água, segundo a seguinte reacção química:



Outro tipo de elemento que constitui uma potencial fonte de poluição a considerar é o fósforo (P). A sua presença verifica-se na maioria dos lixiviados de aterros sanitários e nos fertilizantes agrícolas. Contudo, a sua presença nas águas subterrâneas é, em geral, escassa, dadas as características de adsorção, de troca iónica e de precipitação química, capazes de reter o fósforo nos níveis mais superficiais do solo.

As diversas formas de fósforo dissolvido que ocorrem nas águas subterrâneas dependem do pH da água. Para águas subterrâneas com valores médios de pH, as formas mais comuns de fosfato surgem como  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  (Freeze e Cherry, 1979).



Os principais processos de adsorção química dos compostos fosfatados são a adsorção à superfície de minerais de ferro e de alumínio, para o caso de ambientes ácidos a neutros, e a adsorção para minerais de cálcio, em ambientes neutros a alcalinos (Canter *et al.*, 1987). O excesso de concentração neste íão tem como consequência a formação de precipitados. A matéria orgânica também tem um importante papel na adsorção do fósforo. No entanto, a carga negativa dos compostos de fósforo não lhe conferem elevada capacidade de adsorção.

Entre os cátions e substâncias catiónicas que surgem na água em maiores proporções destaca-se o sódio, o cálcio, o magnésio e o potássio.

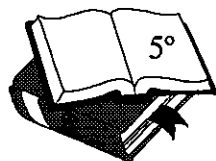
O sódio apresenta elevada solubilidade na água sendo muito difícil a sua precipitação. É um cátion que surge frequentemente associado ao íão cloreto. É muito afectado por trocas iónicas.

O cálcio encontra-se nas águas subterrâneas essencialmente como íão livre ou formando sais com características de moderada a elevada solubilidade. As trocas iónicas, o equilíbrio da relação  $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$  e o valor de pH e da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , são os principais factores que controlam a forma como ocorre este elemento.

O magnésio surge com frequência associado ao cálcio, muitas vezes substituindo-o em ligações químicas, devido à semelhança das suas propriedades químicas. Os minerais com magnésio são, geralmente, mais solúveis e, portanto, menos estáveis que os minerais com cálcio. Contudo, a sua dissolução é mais lenta que a dos minerais de cálcio.

O ferro é um elemento cujo comportamento face a alterações do potencial redox é bem conhecido, por ser insolúvel nas suas formas oxidadas, no estado de ferro férrico, como hidróxido de ferro ou fosfatos de ferro, e ser muito solúvel na sua forma reduzida de ferro ferroso. A estabilidade dos iões  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  relativamente ao  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e ao  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  precipitados ou coloidais depende do pH, do Eh e da composição química da solução (Custodio e Llamas, 1976).

## CAPÍTULO QUINTO



### MONITORIZAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

---

#### 5.1 INTRODUÇÃO

O termo *monitorização* é genericamente utilizado para designar acções continuadas e normalizadas de vigilância e de acompanhamento da evolução de variáveis diversas, no caso vertente de variáveis hidrogeológicas.

A monitorização de aquíferos é um processo indispensável para o correcto conhecimento e gestão dos recursos hídricos subterrâneos, tanto nos seus aspectos de qualidade como de quantidade. A implementação de um continuado e apropriado plano de monitorização das águas subterrâneas constitui um excelente instrumento auxiliar para o planeamento, o desenvolvimento, a protecção e a gestão dos recursos hídricos subterrâneos. A monitorização permite antecipar a detecção de eventuais problemas de poluição e/ou de carência de água, e intervir, de uma forma atempada, na implementação de medidas correctivas, quando são reconhecidas tendências negativas na evolução de determinadas variáveis.

As propriedades intrínsecas aos sistemas hidrogeológicos - responsáveis pela lenta resposta

do sistema a solicitações do exterior, tanto do ponto de vista da alteração de variáveis de qualidade como de quantidade - constituem um aspecto do qual se deve tirar partido para, em tempo útil, tomar as medidas necessárias de prevenção e de protecção das águas subterrâneas.

A monitorização de águas subterrâneas tem, ainda, um papel decisivo na caracterização de fenómenos de poluição. É a partir dos resultados obtidos na monitorização que são concebidas as medidas mais adequadas à protecção dos aquíferos, à contenção da poluição e/ou à reabilitação dos aquíferos poluídos, motivo pelo qual se dedica um capítulo exclusivamente à análise de processos de monitorização.

Não se pretende, porém, apresentar uma análise exaustiva de todos os processos que integram a monitorização de águas subterrâneas, na medida em que é um tema que, por si só, constitui matéria de investigação e de análise a que são dedicados extensos trabalhos. Neste capítulo pretende-se, sim, contribuir para a sistematização dos processos considerados mais importantes na monitorização, por forma a diminuir o hiato que muitas vezes existe entre a percepção dos processos reais de poluição e de evolução dos sistemas hidrogeológicos e a conceptualização desses mesmos processos, por parte de quem os analisa, como resultado de deficientes práticas de monitorização.

Os aspectos que se apresentam visam clarificar os principais factores a ter em consideração no que se refere aos diferentes meios hidrogeológicos e, também, aos diversos tipos de poluentes.

Nos subcapítulos que se seguem são, assim, apresentados os principais aspectos relacionados com o planeamento de redes de monitorização, com a selecção e a instalação dos furos de monitorização, com a identificação do tipo de poluentes presentes e com a sua importância no planeamento da monitorização. Apresentam-se, também, os processos gerais de monitorização e de amostragem de águas subterrâneas, incluindo algumas considerações sobre a frequência de amostragem e os parâmetros a analisar. Finalmente, na última secção,

refere-se a importância e a necessidade de monitorizar a zona vadosa, no âmbito de uma análise global de um problema de poluição.

O termo geral monitorização pode ser subdividido em dois tipos distintos de monitorização: a quantitativa e a qualitativa. Na primeira são as variáveis de quantidade que são monitorizadas (piezometria e temperatura, para o caso alemão) e na segunda as variáveis relacionadas com os aspectos de qualidade das águas. É frequente serem instaladas redes de amostragem onde são recolhidos dados relativos aos dois tipos, motivo pelo qual se desenvolvem em conjunto neste capítulo.

## **5.2 OBJECTIVOS DA MONITORIZAÇÃO**

A monitorização de sistemas hidrogeológicos é, em termos gerais, efectuada com dois propósitos distintos: (1) a caracterização do grau e da extensão de um determinado fenómeno local ou regional, por exemplo de poluição hídrica ou (2) o controlo de variáveis quantitativas e qualitativas de um ou mais sistemas aquíferos com a finalidade de o(s) gerir da forma mais adequada (muito frequentemente com o recurso à modelação matemática) e de tomar iniciativas contra eventuais alterações significativas nas suas variáveis.

Por vezes, a monitorização, resulta da necessidade de quantificar eventuais danos causados pelo funcionamento de determinada unidade industrial ou agrícola, outras vezes pela observação da incidência de determinados problemas de saúde numa determinada região, outras vezes, ainda, simplesmente para cumprimento da legislação vigente. Quaisquer que sejam os motivos da monitorização, é essencial que estes sejam identificados e perspectivados no decurso de todo o programa de monitorização.

Os objectivos globais da monitorização, acima referidos, integram, geralmente, uma ou mais das seguintes tarefas (cf. Vrba, 1989):

- ◆ identificação das propriedades físicas, químicas e biológicas do sistema hidrogeológico;

- ◆ definição da qualidade das águas subterrâneas;
- ◆ identificação dos efeitos resultantes de processos naturais e de impactos humanos nos sistemas hidrogeológicos;
- ◆ previsão de tendências a longo prazo nos parâmetros de qualidade e de quantidade das águas subterrâneas;
- ◆ definição do grau de vulnerabilidade do sistema hidrogeológico;
- ◆ definição de medidas a adoptar para evitar a propagação da poluição de águas subterrâneas e para reabilitar aquíferos já poluídos.

Os objectivos da monitorização devem sempre integrar a caracterização das condições naturais da qualidade das águas num aquífero ("background values"), isto é da água não afectada pela poluição.

Devem ainda fazer parte da descrição dos objectivos a atingir, informação sobre os resultados que se pretendem obter através da monitorização (p.e. a distribuição tridimensional da mancha de poluição) e o fim a que se destinam (p.e. para conceber estratégias de recuperação).

Além da informação a obter através dos furos de monitorização, outra informação complementar de grande utilidade pode ser obtida através de mapas geológicos e de solos, tarolos de sondagens e levantamentos geofísicos da área de estudo.

## **5.3 REDES DE MONITORIZAÇÃO**

### ***5.3.1 Tipos de redes de monitorização***

Uma rede de monitorização de águas subterrâneas deve, por definição, ser composta por furos correctamente localizados e em número suficiente para que, no seu conjunto, constituam as infra-estruturas básicas para a monitorização representativa, das variáveis hidrodinâmicas do aquífero e da qualidade da água, no espaço e no tempo.

Os furos de monitorização devem ser adaptados às características específicas do local e ao tipo de elemento que se pretende monitorizar. Devem ser colocados por forma a permitir a medição de parâmetros físicos e químicos e a recolha de amostras - neste caso amostras de águas subterrâneas - que se pretendem representativas da situação local e que, no seu conjunto, deverão permitir a caracterização quantitativa, qualitativa e hidrogeológica de todo o aquífero.

Em função da área envolvida e dos objectivos da monitorização, podem ser definidos dois tipos de redes de monitorização distintos (Canter *et al.*, 1987; Vrba, 1989 e Ganoulis, 1992):

1. redes de monitorização de tendências ambientais globais (também designada por monitorização básica ou referencial) - este tipo de monitorização engloba vastas áreas e tem como objectivo principal a determinação de flutuações a longo prazo na qualidade e na quantidade das águas subterrâneas da área, por forma a estabelecer políticas de gestão e de protecção regional ou nacional dos recursos hídricos subterrâneos e
2. redes de monitorização de impactes causados por fontes de poluição (também denominada monitorização local) - visa estimar os impactes, existentes ou potenciais, na qualidade das águas subterrâneas, causados por focos de poluição; este tipo de monitorização têm uma função de alarme, isto é visa alertar para a possibilidade de uma determinada indústria poder causar poluição e, também, detectar alterações significativas da qualidade das águas nas zonas vizinhas a fontes de poluição.

O primeiro tipo de monitorização é usualmente supervisionado pelas autoridades regionais ou nacionais responsáveis pelas áreas monitorizadas, pelo que as designações de monitorização regional e nacional são também encontradas em literatura.

As redes de monitorização podem ainda englobar dois outros tipos de designações em função do nível (cf. "monitoring level", Ganoulis, 1992) ou da área envolvida: redes internacionais e redes nacionais. Neste tipo de redes, as variáveis analisadas são idênticas às

variáveis descritas para a monitorização regional, conforme adiante se refere, muito embora a frequência e a área de amostragem sejam diferentes.

### ***5.3.2 Aspectos a considerar para o planeamento de uma rede de monitorização***

A concepção de uma rede de monitorização deve incluir (Canter *et al.*, 1987): (1) o número de furos; (2) o seu espaçamento e localização; (3) a frequência óptima de amostragem das águas; (4) os parâmetros que se pretendem analisar e (5) os métodos de armazenamento, de interpretação e de apresentação dos dados. Uma rede de monitorização depende da eficácia pretendida que, por sua vez, é função dos parâmetros referidos.

A concepção de uma rede de monitorização de águas subterrâneas, apropriada a um determinado problema, depende, para além das características intrínsecas de cada aquífero, de um conjunto mais vasto de factores que passam pelo próprio objectivo de monitorização e pela extensão da área a monitorizar e, ainda, do conjunto de características físicas e químicas dos próprios poluentes e do sistema hidrogeológico que se sintetizam em seguida.

#### 1. Fontes de poluição:

- ◆ características físicas, químicas e biológicas dos resíduos e dos efluentes;
- ◆ variabilidade das características dos resíduos e dos efluentes;
- ◆ potenciais poluentes;
- ◆ características dos poluentes e análise do seu possível comportamento no subsolo;
- ◆ processos de rejeição de poluentes, locais de rejeição, quantidade e área afectas à libertação de resíduos e de efluentes.

#### 2. Sistema hidrogeológico:

- ◆ principais unidades hidrogeológicas presentes;
- ◆ extensão e importância da zona vadosa;
- ◆ unidades hidrogeológicas: espessura, condutividade hidráulica, heterogeneidades e tipo

de formações geológicas;

- ◆ localização do nível piezométrico;
- ◆ características do escoamento, tais como a direcção e sentido do escoamento, velocidades médias, etc.;
- ◆ extracções de águas subterrâneas.

A qualidade das águas subterrâneas, natural ou alterada, pode variar de uma região para outra e, ainda, no tempo e, portanto, deve ser tomada em consideração na definição de redes, intervalos de amostragem e na selecção dos parâmetros a analisar. Os dados regionais da monitorização de águas subterrâneas só podem ser representativos se resultarem de amostragens de diversas zonas e de diferentes períodos de tempo, adaptadas às condições de circulação específicas de cada situação.

A utilização das infra-estruturas já existentes é fundamental para uma análise preliminar da situação. Previamente à construção de novos furos, devem ser estudadas as condições vigentes. Os resultados facilitarão a selecção dos locais mais indicados para a colocação de novos furos.

Uma vez caracterizados os parâmetros regionais, obtém-se uma aproximação da variabilidade e da especificidade do sistema aquífero, podendo-se então conceber uma rede espacial e temporal adaptada aos objectivos traçados.

Uma eficaz determinação do número de furos de monitorização, do seu espaçamento, da profundidade máxima a alcançar e da zona de colocação dos ralos nos furos é a base do sucesso para a obtenção de uma rede que permitirá a obtenção de informação representativa do aquífero. Por vezes, a maior dificuldade reside em traduzir os objectivos formulados para parâmetros matemáticos.

A utilização de métodos matemáticos, nomeadamente de krigagem ou de modelação estocástica inversa, para a determinação dos locais óptimos para a instalação de furos de



monitorização é um processo também utilizado e que se baseia na selecção das áreas onde se determinou haver maior incerteza ou desconhecimento das variáveis que se pretendem estudar.

A definição do número indispensável de furos e das respectivas localizações que permita obter uma caracterização eficaz de uma determinada região é uma questão para a qual não há uma resposta universal. A maior heterogeneidade e vulnerabilidade de um sistema corresponde à necessidade de um maior número de furos.

Na prática, a concepção de uma rede de monitorização baseia-se nos dados históricos existentes e no conhecimento das variáveis físicas e químicas do sistema aquífero. Não obstante, os aspectos administrativos e políticos e as verbas disponibilizáveis para o efeito, são também condicionantes reais a considerar, pelo que existem diversas soluções para cada caso.

A natureza da monitorização, para a caracterização de tendências ambientais globais ou de impactes de fontes de poluição, obriga à definição à partida de uma malha global de amostragem com distâncias entre furos necessariamente diferentes. Para o primeiro caso, e dada a sua natureza especialmente vasta, o espaçamento entre furos é muito maior do que para o segundo caso.

Sem pretender fornecer tabelas indicativas específicas do números de furos por área, facto que se tem vindo a revelar pouco científico, não se quis deixar de dar uma indicação geral a este respeito. Na Tabela 5.1, são indicadas as áreas médias por cada estação de monitorização, em função do tipo de monitorização, de acordo com a definição do GEMS (*Global Environmental Monitoring System*, in Vrba,1989).

No domínio da monitorização de situações de poluição localizada, Absalon e Starr (1980) (Canter *et al.*, 1987) referem como quatro o número mínimo de furos a instalar, um a montante e três a jusante do foco de poluição. Os furos a jusante do foco de poluição devem

estar posicionados em triângulo, estando os dois primeiros no interior da área contaminada e o terceiro furo, a jusante da mancha. Os mesmos autores referem as limitações desta orientação uma vez que o escoamento, em determinadas situações, se pode inverter. Acresce a dificuldade que existe na determinação da direcção do escoamento, em situações de ausência de mapas ou de outros furos na vizinhança, que permitam esclarecer, *à priori* este aspecto, bem como o da localização da mancha da poluição.

Tabela 5.1 - Área média por estação de monitorização, em função do tipo de monitorização (extraído de Vrba, 1989)

<b>Tipo de monitorização</b>	<b>Área por estação de monitorização</b>
Nacional	100 a 10 000 km <sup>2</sup>
Regional	10 a 100 km <sup>2</sup>
Local	vários m a 1 km <sup>2</sup>

## **5.4 FUROS DE MONITORIZAÇÃO**

### **5.4.1 Características gerais**

Definido o número e a localização dos furos de monitorização para uma determinada área, é necessário proceder à selecção do tipo de furos de monitorização e dos métodos de perfuração mais adequados à situação em análise.

O principal ponto de partida de qualquer processo de instalação de furos de monitorização de águas subterrâneas é o de conservar, na medida do possível, as condições hidrogeológicas e hidroquímicas naturais, por forma a permitir fornecer um retrato das condições reais em que o aquífero se encontra.

Os processos de instalação devem, assim, minimizar eventuais alterações das condições de escoamento e da qualidade natural das águas utilizando métodos de perfuração e materiais de revestimento indicados para os tipos de poluentes presentes nas águas subterrâneas da região.

Um furo de captação distingue-se de um furo de monitorização essencialmente pelos objectivos diferentes para que é construído. O primeiro tem como finalidade a obtenção de um caudal adaptado às necessidades e que se mantenha ao longo do tempo, com um rebaixamento mínimo; o segundo, por seu lado, visa permitir a análise - leia-se monitorização - de um aquífero do ponto de vista da sua qualidade e quantidade, isto é permitir a caracterização dos aspectos físicos, químicos e biológicos representativos do aquífero.

Os furos de captação têm exigências genéricas quanto às técnicas de construção a utilizar, que se podem resumir aos seguintes aspectos principais: (1) o método de perfuração é seleccionado essencialmente em função do tipo de material do aquífero; (2) a colocação dos ralos é efectuada de acordo com a localização dos níveis onde se encontra água e (3) a dimensão depende do caudal que se pretende extrair.

Um furo de monitorização, por seu lado, deve possuir as seguintes características (Aller *et al.*, 1989): (1) diâmetro compatível com o material a utilizar para o desenvolvimento do furo, bem como com o equipamento de monitorização e de amostragem e com o material para os ensaios de caudal e outros testes no aquífero, pelo que pode ser reduzido (2" a 2,5"); (2) tipo de material do furo seleccionado em função dos poluentes existentes na água, por forma a que não reaja quimicamente com esta, alterando a sua concentração química original; (3) colocação dos ralos não têm forçosamente que ser nos níveis com maior caudal e (4) num furo nunca deve haver ralos abertos em mais do que um aquífero, sob pena de haver misturas de qualidade das águas e consequentemente de poluição, caso exista (processo aliás que deve ser também respeitado para qualquer outro tipo de furo).

As técnicas de perfuração, tendo em vista a monitorização, devem evitar a utilização de qualquer tipo de injeção (água, ar) ou a circulação de fluidos que contenham químicos susceptíveis de reagir com o meio. Quando a instalação do furo não é possível sem que se utilizem aqueles é necessário minimizar os seus efeitos retirando-os no fim da instalação, se for possível; no caso de injeções de água, deve bombear-se uma quantidade de água, no

mínimo, duas vezes superior à injectada (Aller *et al.*, 1989).

A utilização de técnicas de perfuração não adequadas à monitorização tem os seguintes inconvenientes (Eijkelkamp, 1993): (1) alteração da composição química da água no aquífero; (2) mistura de águas pertencentes a diferentes aquíferos; (3) necessidade de bombear grandes quantidades de água do furo, por forma a remover todos os materiais utilizados (o que pode ser um processo bastante moroso) e, por último, (4) obtenção de amostras de água que não sejam representativas da água do aquífero.

#### ***5.4.2 Selecção dos métodos de perfuração***

Os métodos de perfuração para a instalação de furos de monitorização são muito variados, cada um deles apresentando um conjunto específico de condições para as quais é mais eficaz. Não é intenção apresentar uma lista exaustiva de técnicas disponíveis, das suas vantagens e inconvenientes e do respectivo ramo de aplicação. Este tipo de descrição pode ser encontrado, nomeadamente, em Aller *et al.* (1989). Apresentam-se, apenas, os conceitos básicos que sustentam a selecção de um ou mais métodos de perfuração, para situações específicas.

No capítulo sétimo, ter-se-á oportunidade de referir, a propósito do caso de estudo do aquífero de Estarreja, os métodos aí utilizados, cujas especificidades são muito interessantes e promissoras para a execução de furos de monitorização em formações sedimentares não-consolidadas com características semelhantes às encontradas.

As condições geológicas e hidrogeológicas dos aquíferos são os principais factores que influenciam a selecção apropriada do tipo de furo e do método de perfuração. A caracterização prévia da geologia e da hidrogeologia do local é, portanto, indispensável. Este procedimento pode ser efectuado com base em infra-estruturas existentes no local ou com base em tarolos de sondagens das formações geológicas atravessadas. As características hidráulicas, nomeadamente a direcção e o sentido do escoamento são também dados

fundamentais.

A selecção do tipo de furo e do método de perfuração deve contar com a caracterização prévia da estratigrafia do local, nomeadamente da espessura das diferentes formações e das continuidades horizontal e vertical das formações, parâmetros necessários para a determinação das zonas de maiores permeabilidades e do escoamento regional.

A hidrogeologia do local, nomeadamente a profundidade da superfície freática pode constituir uma restrição na utilização de determinado método de instalação, cuja operação não é viável abaixo de determinada profundidade.

O método de construção depende ainda do tipo de contaminantes em presença e do seu comportamento no subsolo, assunto que será adiante retomado.

A selecção do tipo de método de perfuração deve basear-se nos seguintes critérios:

- ◆ construção acessível;
- ◆ mínima perturbação das propriedades químicas da água do aquífero, introduzidas quer pela própria construção do furo quer pelo tipo de material utilizado;
- ◆ possibilidade de fácil e correcta recolha de amostras;
- ◆ dimensão compatível com o equipamento de monitorização;
- ◆ custo inferior;
- ◆ possibilidade de realização de ensaios de caudal (opcional);
- ◆ possibilidade de caracterização litológica das áreas atravessadas (opcional).

### ***5.4.3 Tipo de furos***

A configuração de um furo de monitorização é determinada de acordo com os objectivos específicos da monitorização. Os furos de monitorização podem ser individualizados nos seguintes tipos (Aller *et al.*, 1989 e Vrba, 1989): (1) furo individual com ralos colocados

num intervalo específico (Fig. 5.1); (2) furo individual com ralos colocados em toda a zona saturada (Fig. 5.2); (3) sistema múltiplo de furos inseridos numa mesma perfuração, onde cada furo está crepinado a uma determinada profundidade (Fig. 5.3) e (4) furo individual crepinado a diversas profundidades (zonas múltiplas) (Fig. 5.4).

Os furos individuais com uma zona crepinada a uma profundidade específica (Fig. 5.1) são utilizados quando se pretende analisar a qualidade da água a uma determinada profundidade. Deve ser tido em consideração que, neste tipo de furos, quando o isolamento do furo acima da zona de colocação dos ralos não é correctamente efectuado, pode ocorrer a infiltração de água dessas zonas para a zona dos ralos, alterando o efeito pretendido.

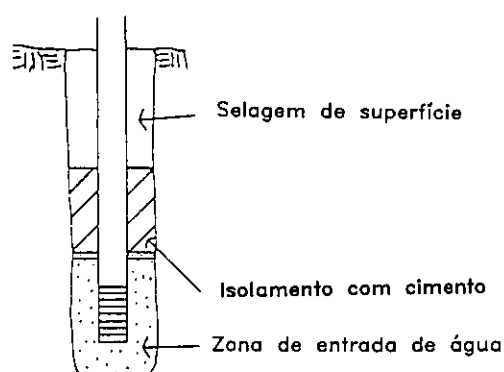


Fig. 5.1 - Esquema de um furo de monitorização individual com ralos abertos apenas num intervalo específico (extraído de Johnson, 1983)

Os furos individuais descritos podem ser instalados de modo a formar sistemas ou agrupamentos de diversos furos individuais, cada um crepinado numa determinada cota. O sistema permite, no seu conjunto, efectuar análises de diversas profundidades. Este tipo de furos têm tipicamente diâmetros de cerca de 2,5 cm e estão espaçados entre si de 1 a 2 m (Johnson, 1983).

Os furos individuais crepinados em toda a zona saturada são totalmente penetrantes no aquífero (Fig. 5.2). Este tipo de furos têm um diâmetro pequeno e são concebidos por forma a tornar o furo *transparente* ao escoamento natural das águas no aquífero (Aller *et al.*, 1989). Este tipo de furo permite, em condições estáticas (sem bombagem), medir a variação vertical de diversos parâmetros como o pH, o Eh, o oxigénio dissolvido, a condutividade e a

temperatura, ao fazer descer um instrumento de registo lentamente ao longo do furo. Desta forma, é possível obter um perfil hidroquímico da água no aquífero. Este tipo de furo é bastante versátil na recolha de amostras de águas subterrâneas. Permite efectuar a recolha de amostras representativas de toda a coluna de água atravessada, pressupondo-se uma bombagem de água equivalente a três ou mais volumes do furo antes da recolha de amostras. É também, possível retirar amostras representativas de diversas profundidades quando são recolhidas, em condições estáticas amostras através de um amostrador descido à profundidade desejada.

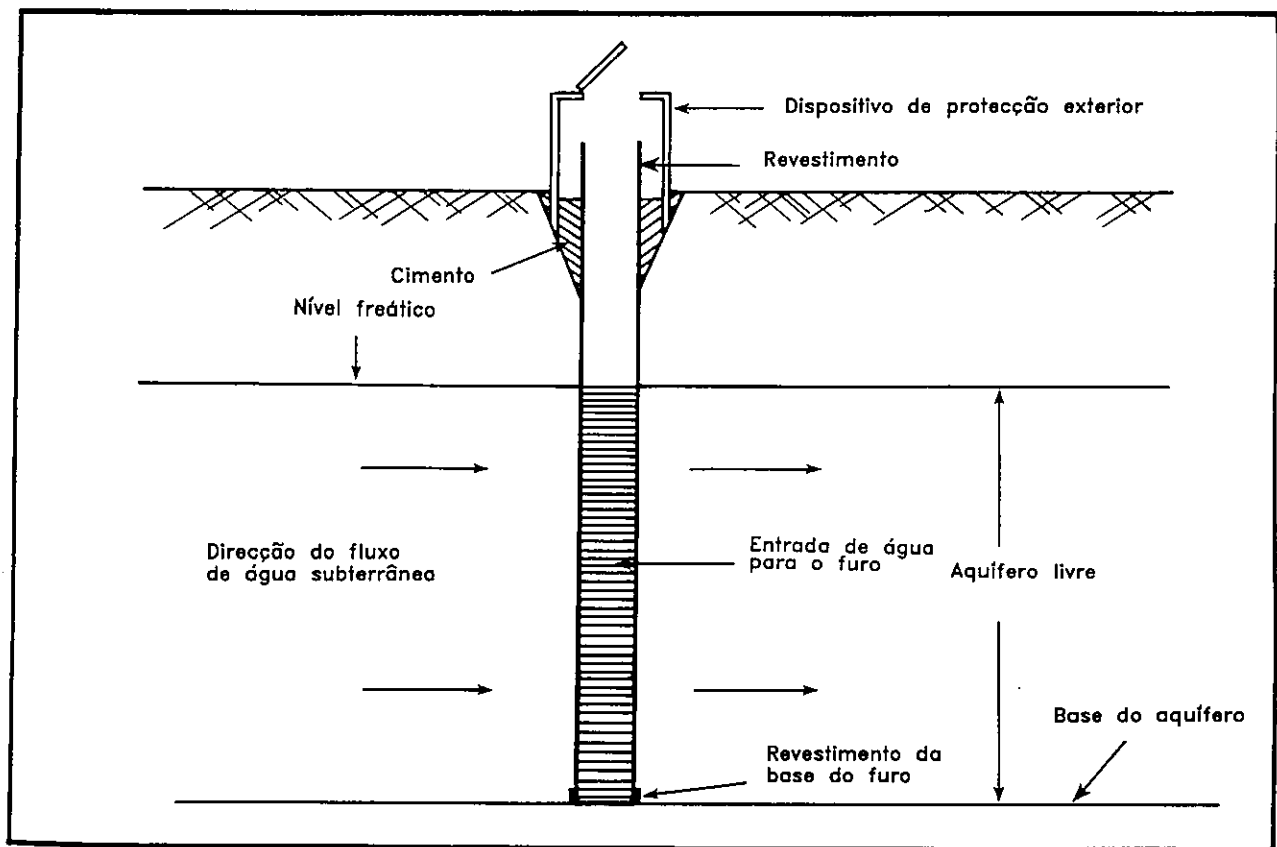


Fig. 5.2 - Esquema de um furo individual com ralos colocados em toda a zona saturada (extraído de Aller *et al.*, 1989)

Este tipo de furos é totalmente desaconselhado quando se atravessa mais do que um aquífero, por poder originar mistura de águas de diferentes qualidades.

Os sistemas múltiplos de furos inseridos numa mesma perfuração contêm geralmente três ou quatro furos com diferentes profundidades e isolados uns dos outros por cimento ou

bentonite (Fig. 5.3). Estes sistemas permitem efectuar a recolha de amostras e a medição de níveis piezométricos individualmente para cada furo e, assim, retirar dados que correspondem a profundidades específicas. O furo cujos ralos estão instalados a maiores profundidades deve ser o primeiro a ser colocado, devendo ser isolado superiormente; o furo a cota superior pode, então, ser instalado e novamente isolado superiormente. Este procedimento repete-se para todos os intervalos de monitorização desejados e respectivos furos.

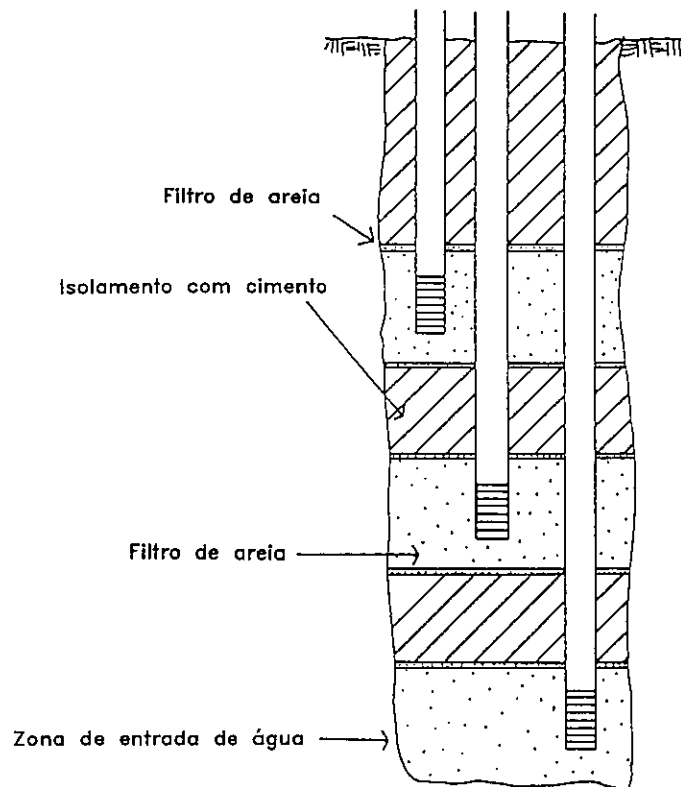


Fig. 5.3 - Esquema de um sistema múltiplo de furos inseridos numa mesma perfuração, onde cada furo está crepinado a uma determinada profundidade (extraído de Aller *et al.*, 1989)

Os sistemas múltiplos de furos inseridos numa mesma perfuração apresentam como maior desvantagem a dificuldade, por vezes, em isolar convenientemente os diferentes níveis a amostrar e, assim, provocar a percolação de água ao longo das paredes do furo, entre diferentes níveis.

Existem diversos tipos de variantes deste sistema, de que são exemplo mais frequente a



utilização de cápsulas crepinadas, com 0,3 a 0,6 cm de comprimento, ligadas por um tubo à superfície, colocadas a diferentes profundidades num mesmo furo. Neste tipo de sistema, o diâmetro necessário para a instalação destes dispositivos é inferior à modalidade onde se integram diversos furos.

Os furos individuais crepinados a diferentes profundidades (Fig. 5.4) visam permitir o contacto com a água apenas em determinados níveis seleccionados. A sua função é semelhante à dos sistemas múltiplos de furos numa mesma perfuração. O isolamento dos níveis a amostrar não é geralmente tão perfeito neste tipo de sistema.

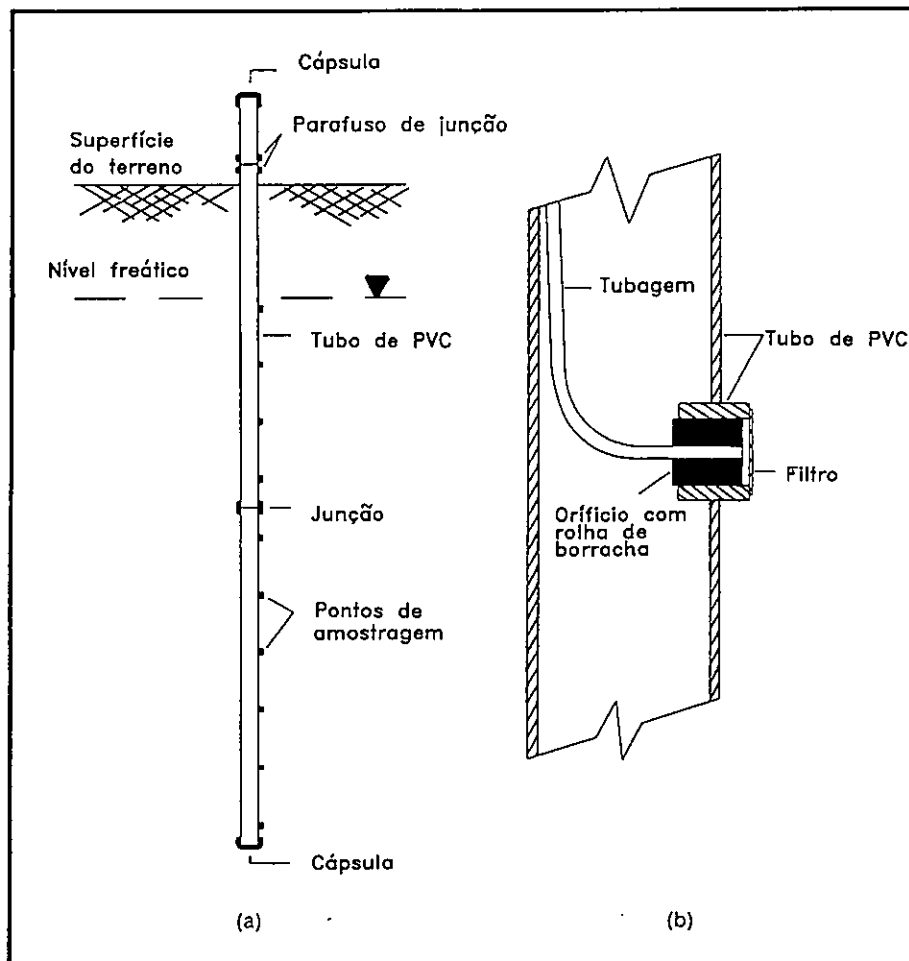


Fig. 5.4 - Esquema de um furo individual crepinado a diversas profundidades (zonas múltiplas) (extraído de Aller *et al.*, 1989)

Os sistemas de furos individuais crepinados a diferentes profundidades apresentam-se menos versáteis que os sistemas múltiplos de furos numa mesma perfuração, na medida em que o seu diâmetro, geralmente menor, não permite a utilização de muitos dispositivos de recolha de amostra e de medição de níveis piezométricos.

A decisão do tipo de perfuração mais adequado a cada situação baseia-se, essencialmente, em considerações técnicas e práticas dos processos de instalação dos furos. Para aquíferos pouco profundos (até 25 m) é habitualmente preferida a perfuração de diversos furos individuais próximos uns dos outros, por forma a evitar a execução de furos crepinados a diversas profundidades, cuja técnica é mais complexa e falível. No entanto, para aquíferos mais profundos onde os custos de perfuração são muito elevados, a execução de um sistema múltiplo de furos inseridos numa mesma perfuração ou, ainda, de um furo crepinado a diferentes profundidades, torna-se mais indicada.

#### *5.4.4 Material de construção dos furos*

A importância do material de construção dos furos prende-se, essencialmente, com os aspectos ligados à preservação da qualidade das águas subterrâneas que se pretendem amostrar e, ainda, à longevidade do furo.

A selecção do tipo de material de construção dos furos de monitorização, é efectuada com base nos seguintes três aspectos, que permitem decidir a sua adequabilidade para a monitorização em diversas situações (Parker, 1992): (1) a resistência dos próprios materiais a ataques químicos da água subterrânea envolvente e, portanto, à degradação dos furos pelo ambiente circundante; (2) o efeito que os materiais podem ter nas amostras de águas subterrâneas, por exemplo a adsorção de elementos presentes na água e (3) a resistência desses materiais.

Introduzem-se algumas das características principais de três tipos de materiais mais usualmente utilizados e recomendados pelas autoridades responsáveis de diversos países: o

PVC, o teflon e o aço inoxidável. Essas considerações são igualmente válidas para o material de amostragem.

PVC (polímero de cloreto de vinilo) é um tipo de material que apresenta uma resistência razoável à maioria dos ataques químicos; não obstante, está sujeito à degradação por diversos solventes incluindo aldeídos, acetonas e aminas (Gilham e O'Hannesin, 1990); o seu efeito quando diluído em soluções aquosas não é, contudo, claramente conhecido (Parker, 1992). Apenas em ambientes onde existem solventes em elevadas quantidades é desaconselhado o uso de PVC. Quanto ao efeito do PVC na integridade das amostras, observa-se uma fraca interferência na adsorção de metais da água, podendo contudo interferir na adsorção de determinados orgânicos. Do ponto de vista físico, o PVC é um material bastante resistente, mas menos resistente que o aço inoxidável; em geral, a sua utilização é bem tolerada para profundidades até cerca de 600 m (Parker, 1992).

Teflon ou PTFE (politetrafluoretileno) é, dos três materiais, o mais inerte a possíveis ataques químicos (Parker, 1992). É conhecido pela sua excelente resistência a agentes corrosivos e à dissolução por solventes. Não mostra evidências de qualquer degradação a longo prazo. O teflon apresenta-se como o tipo de material que menos interfere na qualidade química das amostras de águas subterrâneas. Contudo, há exceções para diversos elementos, como é o caso do tricloroetileno que é menos adsorvido pelo PVC rígido quando comparado com o teflon (Parker, 1992 e Parker, 1994). O teflon é o material fisicamente menos resistente dos três materiais referidos. A sua aplicação pode ser efectuada com sucesso, em termos genéricos até cerca de 100 m (Parker, 1992); a partir dessa profundidade média, o teflon pode começar a vergar e os ralos dos furos podem apresentar tendência para fechar.

Aço inoxidável ("stainless steel") apesar de resistente à corrosão química para a maioria dos ambientes é bastante sensível à presença de ácidos, como o ácido sulfúrico, e de determinados sais. O aço inoxidável não deve ser utilizado em ambientes corrosivos caracterizados por uma ou mais das seguintes condições: pH baixo, elevado conteúdo em

oxigênio dissolvido, com H<sub>2</sub>S, elevado CO<sub>2</sub> e cloretos elevados (Parker, 1992). O aço inoxidável é, em termos gerais, dos três tipos de materiais referidos, o que confere menor integridade às amostras de água como resultado das suas capacidades superiores de adsorção de diversos elementos. No entanto, para a análise de compostos orgânicos o aço inoxidável é o tipo de material que apresenta menor reacção com a água (Gilham e O'Hannesin, 1990). O aço inoxidável é também o que apresenta as melhores características físicas de entre os materiais mencionados.

Nenhum tipo de material pode ser considerado ideal para satisfazer todas as situações. Todos estão sujeitos à degradação química através do contacto com a água e podem afectar a integridade das amostras. A sua selecção deve obedecer a critérios que se prendem com as características químicas da água do local a amostrar e com a durabilidade pretendida para o furo.

Em síntese, em relação aos materiais referidos, e no que concerne às interacções material-amostra, o teflon é o que apresenta as melhores condições para águas ricas em metais. O PVC é também uma opção razoável. O aço inoxidável deve ser evitado. Para amostras em que se pretenda analisar compostos orgânicos, o aço inoxidável e, também, o PVC são as melhores hipóteses. O PVC deve ser o material eleito em situações em que se pretende analisar orgânicos e metais (Parker, 1992).

Finalmente, em termos da resistência física dos materiais, o aço inoxidável é, de entre os materiais apresentados, aquele que apresenta melhores características, seguindo-se o PVC e o teflon. Em termos de custos, em geral, o aço inoxidável e o teflon, têm preços equivalentes entre si e superiores ao PVC.

Gilham e O'Hannesin (1990) e Parker (1992) apresentam uma revisão do estado actual de conhecimentos sobre a utilização de diferentes tipos de materiais dos furos e amostradores. Canter *et al.* (1987), Gilham e O'Hannesin (1990), Parker (1992) e Parker (1994) apresentam os resultados obtidos em experiências efectuadas para diferentes tipos de

orgânicos, ácidos, sais, solventes, óleos, alcalinos e metais e as respectivas reacções com diferentes tipos de materiais dos furos.

A selecção do material adequado para os furos é um assunto actualmente em desenvolvimento e, portanto, sujeito a prováveis alterações, resultantes do aparecimento de novos materiais e de novos ensaios com eles efectuados.

### ***5.5 TIPO DE POLUENTES E A SUA INFLUÊNCIA NO PLANEAMENTO DA MONITORIZAÇÃO***

Os diferentes processos de transporte a que são sujeitos os poluentes condicionam o tipo e a configuração da mancha de poluição, pelo que a sua consideração facilita a adopção de medidas adequadas à sua detecção. As características físicas e químicas dos poluentes presentes na água do aquífero são, portanto, um importante aspecto a considerar na concepção de um programa de monitorização.

A importância do tipo de poluentes na definição de estratégias de monitorização de um aquífero reflecte-se em dois aspectos fundamentais: (1) na determinação do tipo de furo - i.e. no processo de perfuração mais adequado, no material do furo, na profundidade do furo e na localização dos ralos - de forma a estar adaptado à adequada detecção de poluentes com diferentes propriedades e (2) no próprio processo de recolha de amostras de águas subterrâneas, para posterior análise química, que deverá ser adaptado à forma como se distribuem os elementos num aquífero e às suas propriedades. Do exposto, sobressai a necessidade de se conhecerem as propriedades físicas e químicas dos elementos a analisar.

Numa primeira análise existem dois grandes grupos de compostos com comportamentos totalmente distintos, a saber: os solúveis ou miscíveis (a maioria dos compostos inorgânicos) e os insolúveis ou imiscíveis na água (cuja maioria são compostos orgânicos). A sua localização no topo ou na base da água (subterrânea) depende principalmente da sua solubilidade e da sua densidade, necessitando a monitorização de ser apropriada por forma a evitar situações em que não se detectem os elementos por má concepção da distribuição da

mancha de poluição.

Os elementos mais frequentes na natureza são geralmente bastante solúveis na água, pelo que se poderia depreender que a sua distribuição ao longo do aquífero se processasse de forma aproximadamente uniforme. Contudo, outros factores como as velocidades vertical e horizontal do fluxo, a dispersão, a adsorção, o retardamento, etc., têm enorme importância no processo de migração desses elementos e na sua interacção com as formações por onde circulam.

De entre os elementos solúveis, ou parcialmente solúveis, os elementos que têm densidades diferentes das da água, apresentam uma migração na zona vadosa e, depois, na zona saturada distinta da da água (cf. capítulo quarto), aspecto que deverá ser tomado em consideração na sua monitorização. O seu comportamento é semelhante ao dos elementos insolúveis que em seguida se referem, sendo contudo maior a sua dissolução na água (Figs. 5.5 e 5.6).

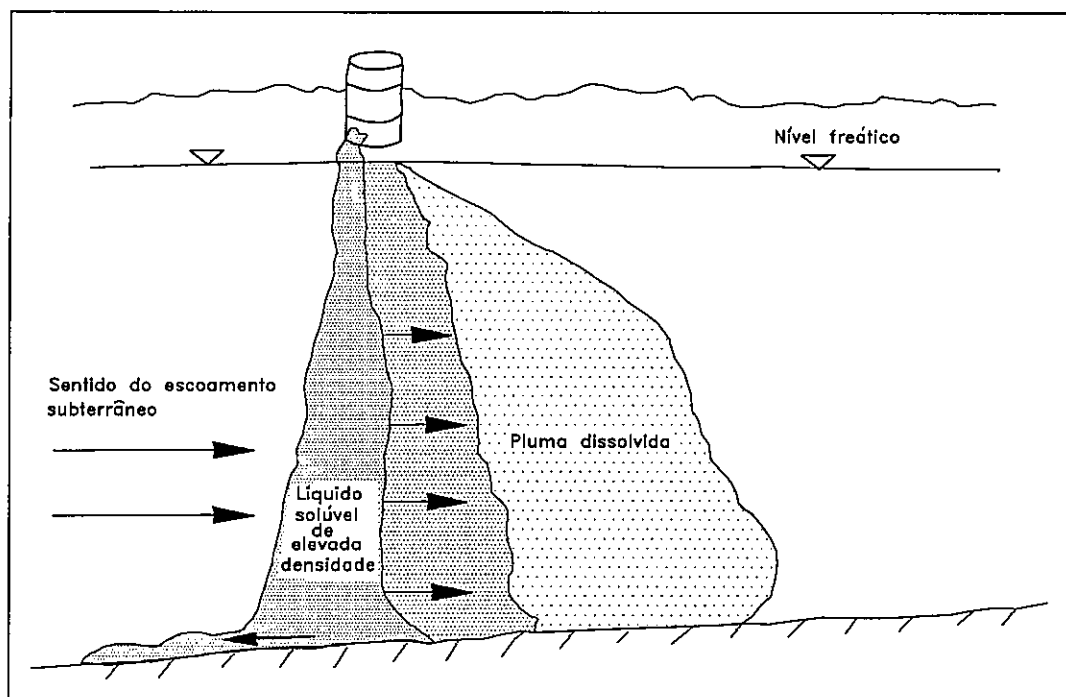


Fig. 5.5 - Migração de um líquido solúvel de elevada densidade (extraído de Aller *et al.*, 1989)

Em relação aos elementos insolúveis na água, existem duas grandes classes, com propriedades diferentes, conforme se refere no capítulo quarto: os menos densos que a água (LNAPL, de que são exemplo os hidrocarbonetos como o gasóleo e a gasolina) que tendem a migrar na zona vadosa até atingirem a superfície freática para depois se espalharem sobre ela, e os mais densos que a água (DNAPL, de que são exemplo os hidrocarbonetos clorados) que tendem a penetrar no aquífero até encontrar uma base impermeável.

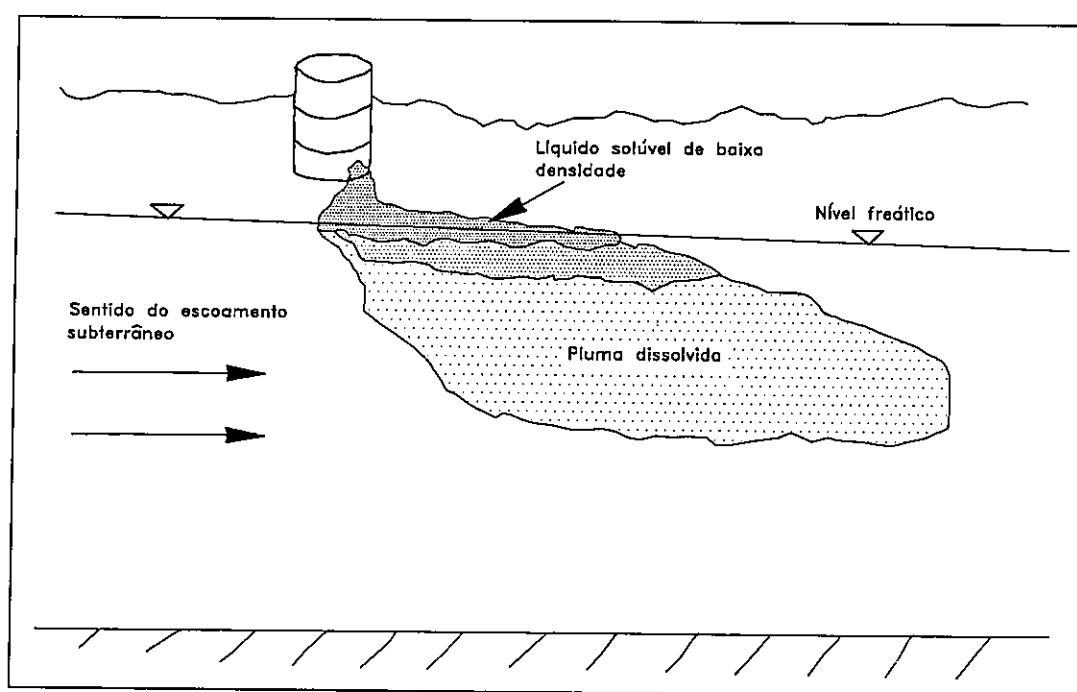


Fig. 5.6 - Migração de um líquido solúvel de baixa densidade (extraído de Aller *et al.*, 1989)

Os poluentes de densidade baixa devem, assim, ser detectados como uma camada essencialmente flutuante sobre as águas subterrâneas, pelo que os ralos dos furos de monitorização devem ser abertos na zona superior do aquífero para a sua detecção; os poluentes de alta densidade, miscíveis ou imiscíveis na água, devem ser detectados em toda a zona saturada e, em especial, sobre a base impermeável dos aquíferos, pelo que os ralos do furo devem ser abertos a diferentes profundidades, especialmente na zona inferior do aquífero (Aller *et al.*, 1989). A monitorização destes compostos deve ter em conta estes aspectos, sem os quais pode não ter sucesso a sua detecção.

Além da necessidade em atender a esse conjunto de fenómenos químicos e físicos, específicos de determinados elementos, há um conjunto de factores comuns a todos os elementos e que devem ser cuidadosamente ponderados. As águas subterrâneas têm um conteúdo em oxigénio com tendência a diminuir em profundidade; assim, o contacto das amostras de água com o ar provoca rápidas alterações da sua composição química, pelo que deve ser evitado um contacto prolongado com o ar.

Há, ainda, que ter em conta que as amostras de águas subterrâneas podem ficar sujeitas a uma série de processos como sejam: exsolução de gases, oxidação em presença de ar, adsorção, desadsorção e troca iónica induzida por variação de temperatura e pH, presença de microrganismos, etc. Estas são algumas das reacções mais frequentes que podem alterar a composição das amostras, logo após a sua colheita. É necessário tê-las em conta, por forma a serem minimizados erros, através de condições específicas de recolha e de conservação de amostras.

## **5.6 MONITORIZAÇÃO E AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

### **5.6.1 Monitorização em condições estáticas**

Após a instalação dos furos de monitorização, e antes de se dar início à recolha de amostras de água para análise química laboratorial, há um conjunto de medições de campo que importa realizar sem perturbar o equilíbrio físico e químico local com a própria acção de amostragem. Denomina-se este processo de *monitorização em condições estáticas* (cf. Leitão *et al.*, 1994). Em geral, deve decorrer pelo menos uma semana de intervalo entre a instalação do furo e a recolha de qualquer informação por forma a poder restabelecer-se o equilíbrio das condições naturais do aquífero (Eijkelkamp, 1993). Este valor pode ser maior ou menor em função da dinâmica do aquífero em presença.

Aller *et al.* (1989) e Canter *et al.* (1987), sugerem um conjunto de práticas ou de procedimentos gerais para medição de parâmetros físicos e químicos, com o aquífero em



equilíbrio, que se sintetizam nos seguintes aspectos:

1. medição do nível piezométrico para obtenção de um mapeamento regional da superfície piezométrica;
2. registo contínuo dos seguintes parâmetros na água: condutividade, pH, temperatura e, se possível, oxigénio dissolvido, resistividade, sólidos dissolvidos totais e Eh.

A medição do nível piezométrico nos furos deve ser efectuada com uma periodicidade que varia de situação para situação. Inicialmente os registos devem ser efectuados mensalmente ou trimestralmente, passando depois para uma medição semestral ou mesmo anual. A periodicidade depende largamente das variações detectadas durante os primeiros registos, devendo os tempos de recolha ser menos espaçados, caso se justifique. Sempre que se recolhem amostras para análise química, a direcção do escoamento deve ser determinada através da medição dos níveis piezométricos.

O registo do nível piezométrico dos vários furos de uma rede de monitorização deve ser efectuado num intervalo de tempo suficientemente curto, de modo a permitir determinar a superfície piezométrica regional.

O registo dos parâmetros físicos e químicos referidos em 2. deve ser, em condições ideais, efectuado com recurso a uma sonda multiparamétrica que permita o registo em diversos furos e a diversas profundidades. Na ausência de instrumentação para o fazer, e no caso dos furos não serem apropriados a este tipo de análise (com ralos só a uma profundidade), estes registos poderão ser efectuados para uma amostra de água representativa de todo o furo, já não integrada na *monitorização em condições estáticas*, ou em amostras recolhidas em determinadas profundidades. No primeiro caso, a situação é muito mais completa pois permite obter uma visualização da variação das propriedades do aquífero, a diferentes profundidades.

Este tipo de medição fornece uma primeira aproximação da variação vertical das

propriedades da água, nomeadamente se existe estratificação da qualidade da água; é um excelente auxiliar na decisão dos níveis a amostrar, na medida em que permite detectar, caso existam, diferenças marcantes da qualidade da água. As medições devem ser realizadas à medida que a sonda desce, e não quando sobe, para evitar a mistura das águas. Os valores obtidos no campo devem ser posteriormente comparados com os resultados laboratoriais de águas recolhidas no mesmo local.

Podem ser utilizados diversos sistemas de transferência de dados registados em sondas; um deles é o registo directo em computador, outro é a transmissão de dados através de sistemas automáticos de registo, armazenamento e transferência de dados do tipo *data-logger*. Futuramente, é provável que estes sistemas de monitorização estejam ligados via telefónica, transmissão de rádio ou via satélite para o local de recepção e de tratamento dos dados.

## ***5.6.2 Monitorização em condições dinâmicas***

### *5.6.2.1 Considerações gerais*

O estabelecimento de uma adequada rede de monitorização e a selecção das técnicas de perfuração indicadas bem como do tipo e material do furo são os primeiros passos que conduzem à correcta monitorização de um aquífero e que constituem as infra-estruturas básicas sem as quais não é possível obter uma boa monitorização. A forma como se definem as amostras a recolher, os parâmetros a analisar e, ainda, a forma como se processa a recolha de amostras de água (num furo) e a sua conservação e transporte são, igualmente, determinantes para a representatividade das amostras.

A *monitorização em condições dinâmicas* designa os processos de amostragem de águas subterrâneas (cf. Leitão *et al.*, 1994), importando considerar na amostragem: a selecção de métodos de amostragem adequados; a determinação de uma frequência óptima de amostragem e a definição de quais os parâmetros de qualidade a analisar.

A indiscutível importância de uma correcta metodologia de amostragem, que permita obter amostras representativas das águas de um aquífero, e no menor número possível, conduziu a um enorme empenho na investigação deste tipo de técnicas. Basicamente, estas técnicas dependem do conhecimento do tipo de aquífero, isto é, da sua litologia e estrutura, do tipo de poluentes a analisar e do historial de poluição.

A determinação do tipo de parâmetros a analisar e da frequência de amostragem requer a construção prévia de um modelo conceptual com base: (1) no tipo de fontes poluidoras; (2) nos locais de rejeição; (3) no regime hidrodinâmico das águas subterrâneas e (4) no tipo de poluentes. É essencial que se efectue uma análise detalhada do tipo de poluente e do seu comportamento na água e no material do aquífero onde se encontra.

#### *5.6.2.2 Dispositivos de amostragem*

O processo de extracção de água para posterior amostragem pode ser efectuado de diversas formas, sendo as mais comuns: (1) a extracção por meio de diversos tipos de bombas eléctricas, de sucção, centrífugas, etc. e (2) a recolha através de amostradores.

A maioria dos sistemas existentes apresenta problemas a nível de perdas de gases e de compostos orgânicos e inorgânicos voláteis (Parker, 1994). Alguns dispositivos, como é o caso de algumas bombas centrífugas submersíveis e dos dispositivos de sucção, apresentam um desempenho muito fraco para recolha de amostras de águas com compostos voláteis, pelo que deve ser evitada a sua utilização em estudos onde se pretendem analisar voláteis.

A recolha de amostras através da utilização de amostradores é um processo bastante simples. Apresenta, no entanto, diversos inconvenientes como seja a sua capacidade limitada e a possibilidade de introduzir substâncias na água durante o processo de amostragem (Clark, 1992).

A utilização de bombas de diversos tipos é um processo frequentemente preferido para a

amostragem. Este processo apresenta, também, diversas desvantagens como o condicionamento da profundidade de amostragem máxima (p.e. nas bombas de sucção a profundidade do nível freático tem que ser inferior a 6 a 8 m), a necessidade de, por vezes, utilizar uma fonte de energia e a possibilidade de induzir o aumento dos sólidos em suspensão nas amostras de águas. A diluição dos poluentes presentes numa amostra como resultado do afluxo de água proveniente de zonas superiores ou inferiores, não contaminadas, pode ser também um factor negativo deste processo de amostragem.

Este assunto é tratado de forma exaustiva por Aller *et al.* (1990) e Canter *et al.* (1987) que apresentam uma síntese dos diversos tipos de dispositivos existentes para recolha de amostras e fazem referência às respectivas vantagens e desvantagens, em função dos parâmetros a serem analisados. Parker (1994) apresenta, ainda, uma revisão do estado actual dos conhecimentos sobre os efeitos dos dispositivos de amostragem na qualidade das amostras de águas subterrâneas.

#### 5.6.2.3 *Frequência de amostragem*

A frequência de amostragem depende de um conjunto de especificidades do meio envolvente, tais como a velocidade do escoamento, a natureza dos poluentes e as suas possíveis interações com o meio, os objectivos da monitorização, a vulnerabilidade do aquífero. Depende, ainda, dos recursos financeiros disponíveis, sendo difícil estabelecer um padrão de frequência de amostragem universal.

A frequência de amostragem deve resultar de um balanço entre o número desejável de amostras necessário para se obterem dados representativos e as verbas disponíveis.

Numa fase inicial de amostragem é frequente efectuarem-se medições diárias, semanais ou mensais quando não mesmo contínuas, de alguns parâmetros principais, como o pH, o Eh, a temperatura, o oxigénio dissolvido e a condutividade, com dispositivos de medição próprios para o efeito. Posteriormente, quando a variabilidade da qualidade das águas subterrâneas é

reconhecida, adopta-se a frequência de monitorização que mais se ajusta aos objectivos.

O tipo de rede de amostragem, local, regional ou nacional, condiciona também a frequência de amostragem adequada.

Em programas de monitorização de tendências ambientais globais da qualidade das águas, a amostragem bianual é a frequência máxima geralmente utilizada (Vrba, 1989), sendo usualmente seleccionada a anual (Canter *et al.*, 1987). Em intervalos nunca superiores a um ano, devem ser recolhidas amostras para análise de alguns parâmetros genéricos indicadores de poluição, como o carbono orgânico total, carência química de oxigénio, orgânicos sintéticos e metais pesados. Muitas outras variantes podem, contudo, ser encontradas.

Tabela 5.2 - Síntese dos diversos tipos de programas de monitorização de águas subterrâneas (extraído de Vrba, 1989)

Programa de monitorização	Importância da estação de monitorização			Frequência de amostragem anual	Variáveis analisadas
	N	T	I		
Internacional	dominante	dominante	pouco significativa	baixa (1 a 4 vezes)	B+ O-
Nacional	dominante	dominante	pouco significativa	baixa (1 a 4 vezes)	B+ O-
Regional	pouco significativa	dominante	complementar	média (2 a 12 vezes)	B+ O+
Local	pouco significativa	pouco significativa	dominante	elevada (mais que 12 vezes ao ano)	O+

*N* - Permitir a análise dos valores Naturais das águas subterrâneas

*T* - Permitir a análise de Tendências de alteração das águas subterrâneas, devido a processos naturais ou antropogénicos

*I* - Permitir a análise de alterações consequentes de diversos tipos de Impactes antropogénicos

*B* - Variáveis físicas, químicas e biológicas Básicas incluídas nos valores guia da água para consumo humano

*O* - Variáveis Opcionais dependentes do programa de monitorização

+ Análises regulares

- Análises ocasionais

Em programas regionais ou locais de monitorização de impactes de fontes de poluição, a amostragem é geralmente mais frequente.

Na Tabela 5.2 apresenta-se uma síntese de um programa tipo de monitorização da qualidade

das águas subterrâneas. A tabela descreve, além da frequência de amostragem geralmente adoptada, os parâmetros químicos analisados para cada tipo de programa e os processos mais importantes a medir em cada estação.

#### 5.6.2.4 *Processos de amostragem*

Uma vez efectuada a decisão quanto aos parâmetros a analisar e à frequência de amostragem deve dar-se início ao processo de recolha de amostras. O início do processo de recolha de amostras de água deve ser posterior à conclusão da *monitorização em condições estáticas*. A utilização de toda a informação recolhida nas etapas anteriores é essencial, nomeadamente no que diz respeito à detecção de eventuais estratificações da água e/ou de camadas de fluidos com densidades diferentes das da água.

A recolha de amostras para análise química dos parâmetros de qualidade pode ter dois objectivos principais: (1) a caracterização da qualidade das águas a diferentes profundidades ou (2) a caracterização de uma amostra única representativa da qualidade da água do furo, para o período de recolha correspondente.

No primeiro caso devem ser recolhidas amostras às profundidades seleccionadas, através de equipamento que permita o conhecimento da água à profundidade de recolha. Diferentes tipos de furos de monitorização podem ser utilizados para o efeito.

No caso de se pretender recolher uma amostra única da água do furo, é necessário observar o seguinte procedimento, antes de se proceder à sua recolha para análise: deve-se extrair continuamente água do furo para se analisar, no local, a variação dos parâmetros condutividade, temperatura e pH da água que vai sendo extraída do furo (Aller *et al.*, 1989). A água deve ser extraída até que haja estabilização dos valores dos parâmetros referidos. Observa-se que, de um modo geral, os parâmetros citados estabilizam ao fim de se bombear o equivalente a três volumes da água que ocupa a zona saturada do furo (Clark, 1993).

Quando este equilíbrio é atingido considera-se que as amostras são representativas da qualidade da água do local. Nessa altura, o caudal de bombagem deve ser gradualmente diminuído até se atingir a velocidade própria para amostragem (entre 0,1 e 0,5 l/min). Nesta fase pode proceder-se à recolha de amostras para os frascos previamente preparados em laboratório.

Logo após a recolha das amostras de água devem ser iniciados os processos de conservação das amostras e deve ser respeitado o tempo de conservação, cujas normas podem ser solicitadas aos laboratórios responsáveis pela realização das análises químicas. Todas as amostras devem ser mantidas a 4°C após a sua colheita e até se dar início à sua análise.

Alguns parâmetros como o pH e o oxigénio dissolvido devem ser medidos *in situ*, dada a rápida alteração dos seus valores logo após a colheita.

#### 5.6.2.5 Parâmetros a analisar

O tipo de parâmetros a analisar depende dos objectivos da monitorização. Quando a rede de monitorização é concebida com o objectivo de analisar os efeitos de uma determinada situação de poluição nas águas subterrâneas, então os parâmetros a analisar estão directamente dependentes dos existentes na fonte de poluição. Quando, pelo contrário, a rede de monitorização visa uma implementação regional de vigilância de eventuais alterações das características das águas, devem ser analisados, para o caso de monitorização de qualidade, os elementos que com maior probabilidade constituem risco de poluição para as águas da região e, no caso de monitorização da quantidade, o nível freático.

Em diversos países, entre os quais se destaca os Estados Unidos, existem listas de elementos que devem ser, por norma, analisados em todos os locais estudados. Os parâmetros analisados dependem da finalidade a que se destina a água e das regras estabelecidas por cada país.

## **5.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A MONITORIZAÇÃO DA ZONA VADOSA**

Nos estudos de avaliação ambiental da poluição de solos e de águas subterrâneas podem considerar-se dois campos fundamentais de investigação: (1) a zona vadosa e (2) a zona saturada. Em Portugal, à semelhança de outros países, têm sido desenvolvidos trabalhos no sentido de monitorizar a qualidade química das águas subterrâneas e dos solos, com vista a avaliar a qualidade destes recursos, para consumo humano, no caso das águas subterrâneas, e a utilização para fins agrícolas, no caso dos solos.

Em trabalhos de investigação no domínio da poluição das águas subterrâneas, o desenvolvimento integrado da análise destes dois campos é bastante menos frequente. Não obstante, essa análise revela extrema relevância para a avaliação da evolução dos processos de poluição das águas subterrâneas, uma vez que os poluentes quando são lançados à superfície do solo até atingirem os aquíferos, têm forçosamente que atravessar a zona vadosa.

A monitorização da zona vadosa é importante por dois aspectos principais: (1) por ser uma zona privilegiada para a detecção prévia da contaminação - antes de atingir as águas subterrâneas - permitindo evitar, pela realização de acções específicas, a migração da contaminação para zonas mais profundas do solo e (2) porque o seu estudo permite a compreensão global dos fenómenos de propagação de poluentes, ao integrar os diferentes meios implicados nos processos de dispersão da poluição.

Nos processos de monitorização, muito em especial naqueles onde não haja confirmações de que exista poluição, mas apenas indícios, é importante que a monitorização não se restrinja à amostragem em furos. Nesse caso, apenas se detectaria a poluição quando já atinge o recurso que se pretende proteger (Cullen *et al.*, 1992).

O principal objectivo da monitorização da zona vadosa é, assim, a prevenção atempada de fenómenos de poluição e não apenas a sua detecção conseguida através da monitorização em



furos. A zona vadosa é a área onde se afigura mais lógico procurar sintomas de poluição.

A monitorização da zona vadosa, através da detecção de poluentes antes destes atingirem as águas subterrâneas, permite evitar ou minimizar os custos e dificuldades técnicas associadas à reabilitação de aquíferos, através do tratamento e da atenuação da poluição na própria zona vadosa. É por isso importante que, quando a sua extensão e importância o justifica, faça parte de um programa geral de monitorização.

Excepções à necessidade óbvia de monitorizar a zona vadosa podem ser referidas quando esta zona não tem expressão significativa, no caso de níveis freáticos muito próximos da superfície e, ainda, em estudos onde esteja já reconhecida a poluição das águas subterrâneas e se pretenda, essencialmente, detectar a sua extensão para a tomada de medidas adequadas.

Paralelamente aos aspectos referidos, a monitorização hidrogeológica, integrando informação sobre os solos e sobre as águas subterrâneas, permite conhecer as propriedades físicas e químicas apresentadas por estes dois meios, por forma a se entenderem globalmente os fenómenos de propagação de poluentes. Um exemplo concreto deste tipo de situação passa-se no caso de solos com elevado poder de adsorção (por exemplo solos com uma forte componente argilosa e/ou com elevado conteúdo em matéria orgânica) e que, por isso, evitam a migração de determinados elementos para as águas subterrâneas; neste caso, a análise apenas dos solos ou das águas da zona saturada produziria situações de difícil interpretação.

A conjugação de esforços conjuntos para a implementação de redes de monitorização na zona vadosa e na zona saturada é um processo a recomendar. O aproveitamento da perfuração de furos de monitorização, para a recolha de solos é disso exemplo. A sua análise permite detectar o tipo de solos atravessados e permite efectuar a sua recolha para posteriores análises químicas.

A amostragem da água intersticial na zona vadosa permite a determinação da sua qualidade

química e, assim, a determinação do papel que desempenha esta zona na retenção e/ou transformação de poluentes.

São duas as técnicas mais habituais de recolha de amostras de água intersticial: (1) de forma directa, baseada na utilização de cápsulas cerâmicas para recolha da água que se infiltra no terreno e (2) de forma indirecta, através da extracção da água presente no solo por meio de ensaios destrutivos do solo.

Ambos os métodos apresentam vantagens e inconvenientes ligados à sua complexidade e ao tipo de análise que se pretenda efectuar. Quando se trata de compostos orgânicos, o problema da utilização de cápsulas reside na obtenção do volume de água necessário para a sua análise laboratorial. No caso de extracção da solução do solo, os principais inconvenientes são a dificuldade em conseguir amostras inalteradas, realizar a sua correcta manipulação e efectuar uma extracção fiável dos componentes para que sejam representativos das condições naturais no terreno (Candela, 1993). O próprio processo de amostragem é responsável por possíveis modificações do pH, induzindo processos de adsorção, etc.

Deve chamar-se a atenção que cada um dos métodos referidos amostra uma fracção distinta da água intersticial. Os lisímetros de sucção recolhem a água de circulação rápida, enquanto que os ensaios destrutivos amostram também a água com maior tempo de residência e, portanto, mais mineralizada (Candela, 1993).

Os amostradores de sucção (também dominados lisímetros e cápsulas cerâmicas) são formados por um recipiente que armazena a água, formados por uma cápsula de porcelana porosa com cerca de 8 *cm* de diâmetro ligada a um tubo de PVC ou teflon, com comprimento variável, dentro do qual passam dois pequenos tubos, um dos quais permite a recolha de água e outro a saída de ar (Fig. 5.7). O sistema, que é colocado no solo, funciona por meio da formação de vácuo no interior da cápsula, através do tubo de saída de ar, induzindo a entrada de água no recipiente (Wilson, 1990). A sucção produzida oscila entre

50 e 85 centibares e é conseguida por meio de uma bomba colocada à superfície, ligada ao tubo de saída de ar.

Algumas dificuldades podem surgir da utilização deste tipo de equipamento. Segundo Canter *et al.* (1987) e Candela (1993), um primeiro aspecto relaciona-se com a representatividade da água amostrada devido ao tempo de residência nas cápsulas e às discontinuidades produzidas pela instalação dos lisímetros; em segundo lugar ao originar uma alteração do sistema de drenagem, dada a sucção criada; em terceiro lugar, refere-se o facto se obterem amostras pontuais e, por fim, a possibilidade de colmatação dos poros da cápsula. Wilson (1990), aponta o valor médio de 15 m como a profundidade máxima de actuação dos lisímetros.

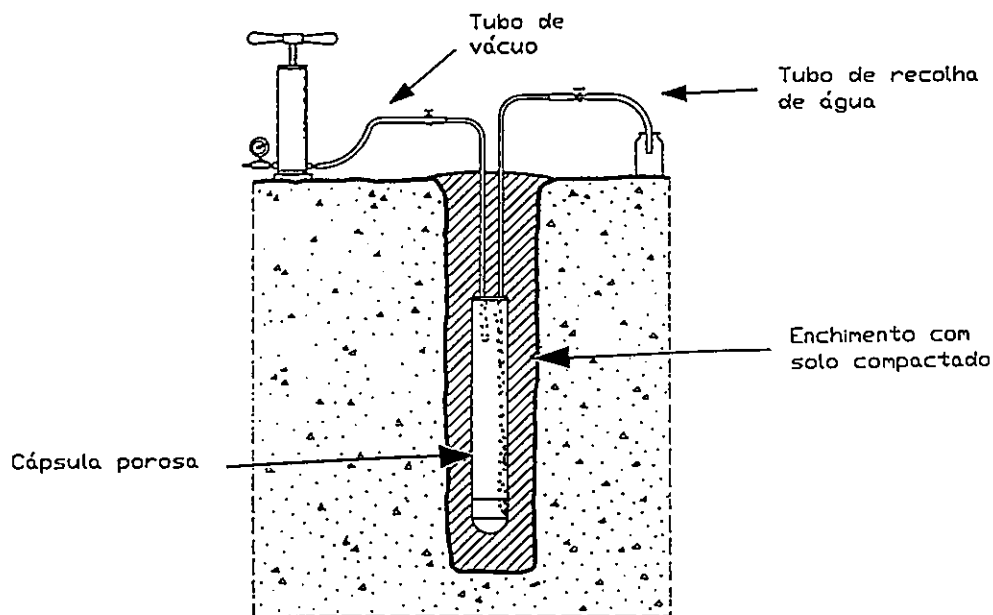
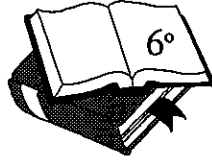


Fig. 5.7 - Amostrador de sucção e exemplo de instalação no subsolo (extraído de Candela, 1993)

A obtenção da água intersticial através de amostragem de solo intacto é o método usualmente mais utilizado quando se pretendem analisar orgânicos. A obtenção das amostras de solo deve ser feita de modo a se obterem amostras intactas, não mecanicamente destruídas, pelo que se deve evitar a utilização de técnicas que deformem as amostras.

Mais detalhes sobre o tipo de dispositivos para amostragem da zona vadosa e sobre comparação de métodos de amostragem encontram-se em Canter *et al.* (1987), Wilson (1990), Daniel *et al.* (1992) e Candela (1993).

## CAPÍTULO SEXTO



### TECNOLOGIAS PARA A REABILITAÇÃO DE AQUÍFEROS POLUÍDOS

---

#### *6.1 INTRODUÇÃO*

As águas subterrâneas foram durante muito tempo consideradas um recurso inesgotável, uniforme e pouco vulnerável à poluição, como consequência da sua lenta evolução no subsolo. Consequentemente, até se verificarem as primeiras manifestações de sintomas de alteração que vieram pôr a descoberto o real comportamento dos sistemas hidrogeológicos, as medidas de gestão e de protecção dos recursos hídricos subterrâneos foram praticamente inexistentes.

A tomada de consciência da deterioração da qualidade das águas subterrâneas e da sua sobreexploração, em diversos locais, trouxe para primeiro plano questões relacionadas com a gestão, a protecção, a contenção e a reabilitação deste recurso.

A temática da recuperação de águas subterrâneas foi, então, a partir do final da década de 70, objecto de grande desenvolvimento, numa altura em que a percepção sobre este assunto se resumia à noção dos elevados custos que envolvia, à morosidade dos processos, às técnicas nem sempre serem eficazes e à ausência de dados de caracterização prévia da

evolução espacial e temporal dos problemas de poluição, por forma a sustentar a análise de soluções de reabilitação.

Pese embora a alteração de atitude verificada em relação ao potencial oferecido pelos processos de reabilitação, da sua exploração sai reforçada a necessidade de criar políticas de protecção dos recursos hídricos e de prevenção da sua degradação que evitem o recurso à reabilitação de sistemas já poluídos. A protecção dos recursos evitaria os custos económicos e sociais associados à recuperação, para além do tempo e das incertezas da recuperação, quando esta é possível.

O actual estado de degradação de alguns espaços ambientais, nomeadamente de antigas áreas industriais, não dispensa, contudo, a intervenção já a nível da descontaminação. A generalizada ocorrência de substâncias antropogénicas nas águas subterrâneas, em concentrações capazes de provocar efeitos adversos para a saúde, conduziu à necessidade de desenvolver medidas físicas, químicas e biológicas de reabilitação dos recursos hídricos poluídos. É esse o tema a que se dedica este capítulo.

A reabilitação de um aquífero contaminado deve ser iniciada após a eliminação do foco de poluição e após terem sido tomadas medidas para a sua contenção dentro de determinados limites físicos. Este último processo pode ser atingido através de medidas específicas de contenção ou pelo próprio processo de reabilitação.

De um modo geral, pode dizer-se que para cada problema de poluição específico correspondem diversas soluções alternativas possíveis para a sua reabilitação. Não existem métodos específicos que se possam garantir a resolução de determinados problemas de poluição num sistema hidrogeológico; cada caso de poluição é altamente individual na sua natureza e os parâmetros e a geometria do sistema aquífero onde ocorre são também únicos.

A selecção de um determinado tipo de tratamento deve ser determinada em função da compreensão do sistema e dos poluentes nele presentes. A reactividade de um poluente,

desencadeada por processos químicos e/ou biológicos, e o seu destino final determinam, em última análise, se um processo de tratamento *in situ* é o mais adequado ou se a contenção física ou a remoção da poluição é a mais apropriada. O sucesso de um processo de reabilitação é determinado pela conjugação do bom uso das técnicas disponíveis, com uma adequada compreensão dos fenómenos de transporte e das reacções dos poluentes em cada meio (Wilson e Brown, 1989).

Nem em todos os tipos de situações hidrogeológicas é possível proceder à reabilitação *in situ*. Os meios porosos compostos por formações arenosas são os mais adequados a este tipo de processos, na medida em que têm baixos poderes de adsorção e elevados valores de condutividade, permitindo o contacto mais fácil e directo entre as soluções introduzidas no meio subterrâneo para a reabilitação química e/ou biológica e, também, a extracção mais fácil da água poluída, caso se tenha optado por processos físicos de bombagem.

Outro tipo de formações, por exemplo com elevados teores em argilas, são mais dificilmente reabilitadas, como consequência da baixa condutividade que apresentam impedir a circulação de fluidos e, assim, o tratamento ou a remoção de água. Também as fortes ligações químicas, nomeadamente o elevado poder de adsorção entre este tipo de formações e diversos tipos de poluentes, tornam difícil a sua mobilização.

Outras características como a superfície freática elevada são aspectos favoráveis para o melhor domínio e controlo dos processos de reabilitação, contribuindo para minimizar os custos associados à instalação de furos e à extracção da água ou à introdução de fluidos.

As metodologias de recuperação *in situ* devem, na maioria dos casos ser consideradas como uma acção conjunta que integra diversas etapas e, frequentemente, diversas técnicas. Um exemplo do que se acaba de referir passa-se para maioria dos processos de bioreabilitação que começam pela remoção de solos altamente contaminados, a que se segue um sistema de bombagem para remoção de produtos flutuantes sobre a água, antes de se proceder à biorecuperação *in situ* para a recuperação das áreas mais poluídas da pluma (Wilson *et al.*,

1986).

Neste capítulo apresenta-se uma súmula do estado de conhecimentos no que respeita às tecnologias de reabilitação *in situ*, isto é aplicadas no seio da própria estrutura onde ocorre a poluição e, ainda, as técnicas de extracção de água poluída para posterior tratamento. Não são abordadas as técnicas de tratamento convencional de águas destinadas a consumo humano, habitualmente utilizadas em saneamento básico, que podem, no entanto, ser utilizadas no tratamento de águas subterrâneas extraídas de um aquífero.

Nas secções seguintes é apresentado um conjunto de métodos possíveis para a reabilitação de aquíferos poluídos e efectua-se uma descrição geral do seu desenvolvimento e dos factores que devem ser ponderados na sua selecção e implementação. Não se pretende que o capítulo constitua um manual sobre problemas de reabilitação de aquíferos poluídos. Cada local exige uma análise ponderada das suas características, determinantes na selecção, concepção e implementação dos programas de reabilitação mais apropriados. Neste documento pretende-se, sim, fornecer informação suficiente para se poderem analisar os métodos possíveis de aplicar a um determinado tipo de problema e eliminar os métodos que se apresentam claramente contra-indicados.

## **6.2 REVISÃO DO ESTADO ACTUAL DE CONHECIMENTOS**

A reabilitação de águas subterrâneas poluídas pode ser conseguida através de três tipos de acções distintas: (1) a remoção das águas subterrâneas poluídas para posterior tratamento; (2) o tratamento *in situ* para a redução ou eliminação da carga poluente nas águas subterrâneas e (3) a reabilitação de uma área reduzida em torno do furo de captação com o objectivo de tratar apenas a água a extrair. Neste último caso, as águas subterrâneas são reabilitadas numa zona restrita, necessitando de contínuo tratamento.

Os processos de reabilitação de aquíferos poluídos podem ser resumidos do seguinte modo: (1) contenção física ou hidráulica da mancha de poluição; (2) extracção das águas

subterrâneas poluídas por sistemas de bombagem para posterior tratamento; (3) tratamento químico *in situ* e (4) tratamento biológico ou bioreabilitação *in situ*.

As medidas de contenção da poluição têm geralmente por objectivo minimizar a migração de poluentes e proteger as zonas envolventes não contaminadas, permitindo que, em alguns casos, a degradação natural atenua a poluição para valores de concentração aceitáveis. A contenção da mancha de poluição é conseguida por diversos processos, adiante referidos em maior detalhe, como a extracção e injeção de água em furos, a construção de paredes interceptoras, a escavação de drenos, etc. Uma vez que os objectivos de uma acção deste tipo são apenas a contenção e não a reabilitação, é um dos métodos que atinge melhores resultados em aplicações práticas (Gorelick *et al.*, 1993).

As medidas de reabilitação que utilizam sistemas de bombagem e de tratamento (*pump and treat* em terminologia anglo-saxónica) têm por objectivo a remoção do maior número possível de poluentes presentes nos aquíferos por forma a devolver às águas subterrâneas a sua qualidade inicial. A reabilitação é efectuada pela remoção dos poluentes em solução na água, processo essencialmente efectuado através de furos. Constitui cerca de 73% dos processos de reabilitação empregues nos Estados Unidos, nos "superfund sites" (loais altamente poluídos) (MacDonald e Kavanaugh, 1995). Este tipo de sistemas têm tido algum insucesso, devido à dificuldade em se considerar os efeitos de todas as variáveis do transporte de massa num meio aquífero real e à persistência de poluentes que não se encontram em solução sendo, por isso, mais dificilmente removíveis. Este último aspecto deve-se principalmente à presença de poluentes adsorvidos pela matriz porosa ou de poluentes imiscíveis na água.

Presentemente, um forte investimento está a ser feito no sentido de melhorar o desempenho destas tecnologias através da sua utilização conjunta com tecnologias químicas e biológicas *in situ*. As primeiras estão a ser utilizadas como forma de incrementar a concentração de poluentes na água, nomeadamente através do aumento da desadsorção dos poluentes. As segundas estão a ser utilizadas como processo complementar da biodegradação dos



poluentes.

As tecnologias de bioreabilitação *in situ*, por seu lado, têm merecido particular interesse por serem tecnologias que têm por base a destruição dos poluentes e não a sua transferência de um meio para outro. Neste tipo de técnicas, a degradação de compostos biodegradáveis é conseguida pela estimulação artificial da actividade dos microrganismos presentes no subsolo. Os poluentes são convertidos em biomassa ou em produtos inofensivos do metabolismo microbiano, como o dióxido de carbono, metano e sais inorgânicos. Conhecem-se resultados muito satisfatórios resultantes da aplicação deste tipo de técnica, em especial na destruição de alguns hidrocarbonetos.

Os processos químicos de reabilitação baseiam-se na utilização de reagentes para destruir ou modificar quimicamente os poluentes presentes nos aquíferos. A introdução dos reagentes no subsolo é usualmente efectuada através de furos.

Dentro das tecnologias químicas e biológicas de reabilitação *in situ*, são as primeiras as que se apresentam menos desenvolvidas e com inferior número de aplicações práticas. O seu maior desenvolvimento é na aplicação conjunta com outros processos, isto é, empregue como pré ou pós-tratamento. Mais raramente é utilizado como um processo isolado, como o caso da precipitação química de metais e outros catiões presentes na água.

As tecnologias de reabilitação *in situ* apresentam-se muito promissoras mas necessitam de um claro investimento na sua aplicação prática por forma a testar o desempenho de algumas tecnologias emergentes e a consolidar e melhor quantificar as já existentes.

As principais vantagens trazidas pela aplicação de tecnologias *in situ* são de dois tipos: (1) as associadas ao facto de não haver necessidade de remoção e de transporte de águas e/ou de solos para tratamento num outro local e, por vezes, com posterior reposição, com todos os inconvenientes que isso acarreta, nomeadamente em termos de custos e de risco de transporte de substâncias perigosas e (2) as traduzidas pela aceleração dos processos de

descontaminação relativamente às técnicas que consideram isoladamente a remoção para tratamento, na medida em que permitem atingir e tratar áreas hidraulicamente menos acessíveis e que de outra forma exigiria longos anos de bombagem para se atingir a total remoção dos poluentes (NAP, 1993).

Os inconvenientes destas técnicas estão essencialmente associados à dificuldade que existe na aplicação prática de técnicas *in situ* no subsolo - meio de extrema complexidade e heterogeneidade com diferentes tipos de formações geológicas - em condições hidrológicas muito variáveis e para fontes de poluição diversas que, no seu conjunto, resultam em matrizes de condições físicas, químicas e biológicas de extrema complexidade e, portanto, de difícil domínio.

Nas secções seguintes apresenta-se o estado de conhecimentos no que se respeita as tecnologias físicas, químicas e biológicas para a reabilitação de aquíferos. Chama-se a atenção para o facto de algumas das tecnologias apenas terem sido testadas em ensaios laboratoriais.

### **6.3 ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DE UM PLANO DE REABILITAÇÃO**

O desenvolvimento de um plano de reabilitação de águas subterrâneas implica a definição prévia de um conjunto de quatro aspectos principais que se resumem: (1) definição dos objectivos da reabilitação; (2) determinação dos níveis de qualidade a atingir; (3) definição dos dados necessários ao desenvolvimento de um plano de reabilitação, finalizando com a (4) selecção da(s) técnica(s) apropriadas.

Os objectivos da reabilitação de águas subterrâneas, isto é, a finalidade da reabilitação devem ser definidos: se é tratar toda a água poluída do aquífero para lhe conferir índices de qualidade equivalentes aos da água para consumo humano, se é apenas evitar a migração da contaminação para áreas localizadas a jusante; se é um tratamento parcial para retirar apenas, por exemplo, o teor excessivo que apresenta em sais. Este é o primeiro aspecto a

definir para o desenvolvimento de um plano de reabilitação.

Os objectivos definidos para a reabilitação e o fim a que se destina a água a reabilitar determinam os níveis de qualidade a atingir. Assim, se a água se destinar ao consumo industrial os seus parâmetros de qualidade devem ser compatíveis com o bom funcionamento da unidade industrial, se for para a irrigação deve ser favorável ao bom crescimento da cultura a irrigar, etc. Contudo, a definição de um padrão de qualidade mínima a imprimir à água num processo de reabilitação é um factor discutível e sobre o qual não existe um consenso generalizado. Este assunto, dada a sua importância, será retomado na secção seguinte com maior detalhe.

A definição dos dados necessários ao desenvolvimento de um plano de reabilitação devem basear-se na formulação de um modelo conceptual da natureza do problema. Os dados de caracterização, a recolher em diversas etapas da reabilitação, podem ser sintetizados nos aspectos que a seguir se referem.

- ◆ Dados na fonte: Antes de se proceder à caracterização do problema de poluição é importante que se conheça o tipo de poluentes na fonte e a forma como foram libertados para o meio. É desejável que a caracterização de dados na fonte contenha informação sobre: o volume libertado, a área de infiltração e o tempo e a duração da descarga.
- ◆ Hidrogeologia: a caracterização do regime de escoamento das águas subterrâneas é um dos elementos chave para o conhecimento do sistema e para a concepção de planos a ele adequados. No mínimo devem ser analisados os seguintes parâmetros, por forma a elaborar um modelo conceptual do funcionamento do aquífero (Kirkpatrick e Mckee, 1993): porosidade, condutividade hidráulica, espessura do aquífero, profundidade à superfície freática, fronteiras físicas e hidráulicas, presença de camadas confinantes e direcção do escoamento.
- ◆ Dados químicos: As propriedades dos compostos químicos que se pretendem tratar

devem ser conhecidas por forma a determinar as suas eventuais implicações nos processos de reabilitação. As propriedades mais importantes dos compostos são: a solubilidade na água, a densidade, o coeficiente de partição octanol-água, a pressão de vapor, a viscosidade e a biodegradabilidade.

Por último, no desenvolvimento de um plano de reabilitação, devem ser seleccionadas as tecnologias de reabilitação apropriadas, com base nas características dos poluentes e do local, nos objectivos e níveis de qualidade a atingir, bem como nos custos e no tempo disponíveis para a reabilitação. A selecção de tecnologias de reabilitação pode resultar numa integração de diversos processos de contenção e de reabilitação e não apenas num.

Em secções posteriores deste capítulo desenvolvem-se os diferentes aspectos relacionados com a selecção de tecnologias físicas, químicas e biológicas, finalizando o capítulo com uma secção dedicada exclusivamente à selecção de tecnologias, em função do problema de poluição e do meio hidrogeológico em presença.

#### ***6.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS NÍVEIS DE QUALIDADE A ATINGIR***

A determinação dos níveis de qualidade a atingir na reabilitação de um aquífero poluído é um aspecto que está longe de reunir consenso na comunidade internacional, em virtude dos diferentes interesses em jogo, da usual escassez de verbas atribuídas para o efeito e das possibilidades técnicas existentes para reabilitar diversos tipos de situações de poluição.

Numa primeira fase, foi opinião geral o interesse em restituir aos locais contaminados padrões de qualidade semelhantes aos existentes antes da actuação da causa da contaminação, por forma a permitir o seu uso indiscriminado e a evitar a propagação de qualquer tipo de poluição para zonas mais afastadas. Mais tarde, a consciencialização crítica científica dos problemas reais e dos meios disponíveis para fazer face à sua reabilitação alertaram para a efectiva dificuldade em restituir, para a maioria dos casos, os níveis de qualidade iniciais, sendo preferível assumir os limites técnicos e económicos e prever, de

uma forma mais realista, as possibilidades globais de reabilitação de uma determinada área.

A análise das propriedades hidrogeológicas e geoquímicas do aquífero e as propriedades físicas e químicas dos poluentes que nele se encontram são os elementos chave para a determinação do tipo de técnica e de metodologia de reabilitação e o grau de qualidade que é possível atingir, com os meios, verbas e tempo disponíveis.

Um segundo aspecto a considerar é o dos custos associados a um tratamento mais exaustivo da poluição onde, em muitos casos, a diminuição de um valor de concentração para outro pouco mais baixo pode ter custos idênticos a todo o tratamento até aí realizado, devendo ser ponderada a pertinência desse tipo de actuação.

Esta última perspectiva veio incentivar a análise da reabilitação em função dos seus objectivos: dependendo do destino a dar à água, assim seriam determinados os níveis de qualidade a atingir. No caso do tratamento não ter em vista a extracção da água, a sua qualidade deveria ter características que não pusessem em causa os recursos hídricos de jusante.

Um das questões que se põe na perspectiva do custo/benefício da reabilitação é a de os locais contaminados em zonas industriais deverem ou não ser reabilitados para padrões de qualidade equivalentes aos das áreas urbanas, com todos os custos associados a uma reabilitação mais refinada. Põem-se assim questões de quando é que se podem considerar satisfatórios os níveis de reabilitação (i.e. "*How clean is clean?*").

Em Portugal, num estudo realizado para a Comissão Europeia (Lobo-Ferreira, 1993) com o objectivo de "...propor critérios de elegibilidade de projectos ambientais, dando especial destaque à definição de um conjunto de indicadores do estado do ambiente ..." permite completar o conjunto de elementos mais importantes da qualidade da água, tendo em vista o consumo humano, não considerados no Decreto-Lei nº 74/90, nomeadamente alguns compostos orgânicos.

Um terceiro aspecto prende-se com a viabilidade técnica de devolver às águas de um aquífero a sua qualidade inicial ou outras determinadas características de qualidade.

As recentes análises conduzidas nos Estados Unidos pelo *Nacional Research Council*, para avaliar o desempenho das tecnologias de bombagem e de tratamento, revelaram que de 77 locais analisados apenas 8 atingiram padrões de qualidade equivalentes aos das águas para consumo (MacDonald e Kavanaugh, 1995). De acordo com o mesmo estudo, conclui-se que a recuperação para níveis de qualidade de consumo apenas é possível em locais com cenários de contaminação simples, isto é, para zonas com formações relativamente homogéneas, onde os poluentes estejam maioritariamente dissolvidos na água e onde a contaminação seja recente (MacDonald e Kavanaugh, 1994). Este não é o caso da maioria dos problemas reais existentes pelo que são limitadas as hipóteses de reabilitação para índices de qualidade compatíveis com o consumo humano.

A bioreabilitação, e mais ainda a reabilitação química, também apresenta inúmeras restrições no que respeita à restituição de valores de concentração inicialmente baixos ou nulos em poluentes.

A viabilidade técnica de se alcançar um determinado objectivo ou a sua impraticabilidade devem traduzir-se no tipo de recuperação ou no processo de contenção a adoptar e nos níveis de qualidade a atingir. Muitas vezes estas decisões só são possíveis de avaliar com correcção durante o próprio processo de reabilitação pelo que esta deve ser interactiva para se poderem efectuar reajustes nos dados e nos tempos de reabilitação.

## **6.5 MEDIDAS DE CONTENÇÃO DA POLUIÇÃO**

### **6.5.1 Considerações gerais**

À detecção de um problema de poluição, como o caso da fuga de uma ou mais substâncias susceptíveis de causar danos ao ambiente, deve suceder um conjunto de medidas de

contenção capazes de minimizar a migração dos poluentes para áreas mais afastadas. A contenção evita, assim, a criação de problemas mais vastos, mais complexos e, portanto, de mais morosa resolução.

Nesta secção referem-se as principais medidas de contenção da poluição em aquíferos. Estas não devem ser confundidas com medidas de contenção da poluição na fonte, que visam a prevenção da poluição através da redução do volume de lamas contaminadas ou da alteração química de depósitos de resíduos para redução do seu potencial perigo.

A utilização atempada de medidas de contenção da poluição tem como objectivo principal evitar o recurso à reabilitação e reduzir a ameaça de poluição das águas subterrâneas. O processo de contenção depende do tipo de poluentes, do volume rejeitado e do tempo que passou desde a sua libertação. Nas medidas de contenção, os contaminantes não são retirados do local mas é prevenida a sua migração através de barreiras físicas ou hidrodinâmicas. A hipótese de os próprios processos de degradação natural do meio serem suficientes para atenuar ou mesmo eliminar o problema deve também ser considerada.

Os motivos pelos quais se referem estas tecnologias neste capítulo, deve-se à frequente necessidade de se proceder a aplicações simultâneas de tecnologias de contenção e de reabilitação para o tratamento de um aquífero poluído. A contenção faz parte integrante de uma estratégia de controlo da poluição.

As principais razões que estão na origem da utilização exclusiva de medidas de contenção são (Jefferis, 1992): (1) inexistência de uma tecnologia eficaz disponível; (2) poluentes degradáveis cujos teores podem ser atenuados para níveis aceitáveis; (3) poluentes que não são destrutíveis e, portanto, a contenção e extracção são os únicos métodos disponíveis e (4) tecnologias disponíveis para o tratamento requererem tempo causando, sem medidas para a contenção, a migração da poluição para extensões muito grandes durante o processo de reabilitação.

### *6.5.2 Medidas físicas*

As medidas físicas de contenção da poluição baseiam-se na construção de estruturas capazes de constituir um obstáculo artificial ao escoamento natural e, assim, à migração de poluentes, através da intercepção da água de recarga ou da intercepção da circulação de água no sistema.

A construção de estruturas para controlo da recarga tem por objectivo evitar ou minimizar a entrada de água e, portanto, o arraste de lixiviados através da cobertura da área em estudo. A selagem da superfície onde se deu a libertação dos poluentes é um processo frequentemente utilizado.

A cobertura de locais de deposição de resíduos, tais como aterros sanitários e parques de lamas de resíduos sólidos é uma prática com larga utilização em diversos países, em especial nos Estados Unidos. Com grande frequência, os materiais impermeáveis utilizados (com permeabilidade inferior a  $10^{-9}$  m/s) são argilas, sobre as quais muitas vezes é efectuada revegetação. O uso de geomembranas, mais recente, tem tido grande aceitação para o mesmo fim.

O complemento deste tipo de estruturas com o recurso a processos de drenagem de superfície é utilizado como forma de desviar a água da superfície para minimizar a infiltração e evitar a erosão (Domenico e Schwartz, 1990).

Os diversos tipos de barreiras físicas utilizados incluem barreiras de cobertura, horizontais, verticais.

Além dos sistemas de intercepção da recarga, outros sistemas de intercepção da circulação de água no subsolo são também utilizados. Esses sistemas envolvem processos de: (1) escavação de valas abaixo da superfície freática - e em muitos casos a colocação de um tubo colector na vala; (2) construção de paredes de baixa permeabilidade no subsolo e (3)



injecção de soluções impermeabilizantes.

A utilização de valas tem uma função similar à execução de um conjunto de furos de bombagem com a criação de uma zona de depressão (Canter e Knox, 1985). Em geral, a zona envolvente da vala é preenchida por material grosseiro por forma a aumentar a permeabilidade e, assim, a circulação de água e o transporte e a remoção através de um tubo colector.

As paredes de baixa permeabilidade podem cercar totalmente a área contaminada ou apenas serem construídas a montante da zona poluída, por forma a impedir a circulação de água na área contaminada (Domenico e Schwartz, 1990). As formas de construção deste tipo de barreiras bem como o material utilizado são diversos. As dimensões destas barreiras assumem espessuras de 0,5 a 2 m, sendo os comprimentos variáveis. As juntas entre as barreiras são um ponto frágil que deve ser cuidado.

A injecção de soluções em diversos locais no subsolo tem em vista a diminuição da permeabilidade dos mesmos. O sucesso deste método é reconhecido, em especial, para as formações porosas de granulometria elevada onde a circulação dos fluidos impermeabilizadores é mais fácil.

Canter e Knox (1985) e Gorelick *et al.* (1993) apresentam uma súpula dos aspectos mais importantes relacionados com as medidas de controlo da poluição incluindo uma descrição completa do processo e formas de cálculo, vantagens e inconvenientes de cada método e custos de construção.

Nesta secção não é efectuada uma análise exaustiva do tipo de barreiras existente nem tão pouco do tipo de material que pode ser utilizado, das respectivas propriedades e ensaios geotécnicos que são necessários para verificar o bom funcionamento das mesmas. Para uma leitura mais aprofundada remete-se para o trabalho de síntese de métodos de contenção realizado por Jefferis (1992) ou para o levantamento exaustivo da situação actual efectuado

por Gorelick *et al.* (1993).

### **6.5.3 Medidas hidrodinâmicas**

A utilização de medidas hidrodinâmicas para a contenção de uma mancha de poluição assenta na alteração do regime de circulação da água pela imposição de determinados gradientes hidráulicos, induzidos pela injeção ou bombagem de água do sistema. Os sistemas são concebidos para controlar directamente o movimento da água e indirectamente o movimento dos poluentes.

O controlo do regime hidrodinâmico pode ser efectuado a três níveis diferentes: (1) através do rebaixamento da superfície freática, por forma a evitar a circulação de água na zona poluída e a descarga de águas subterrâneas para rios ou lagos; (2) através do confinamento da pluma a uma determinada área, através da extracção de caudais apropriados para o efeito e (3) através do isolamento hidráulico de uma determinada área por injeção de água. O primeiro tipo de aproximação tem o inconveniente de poder ser anulado o efeito de contenção quando se dá o caso de recarga elevada (Domenico e Schwartz, 1990).

Todos os sistemas referidos implicam a instalação de diversos furos em locais seleccionados que, através da injeção ou bombagem de água, permitam controlar o movimento da fase aquosa e os poluentes em solução.

O rebaixamento da superfície freática é geralmente determinado após a análise da profundidade a que se encontra a mancha de poluente. O rebaixamento deverá ser tal que a circulação de água não intercepte a poluição. A sua determinação recorre aos princípios da hidráulica de poços com as equações para aquíferos livres, confinados ou semiconfinados, em regime permanente ou transitório (cf. Custodio e Llamas, 1976).

As medidas de controlo hidrodinâmico permitem interceptar e controlar uma determinada mancha de poluição dentro de determinados limites físicos. Este tipo de método é

habitualmente utilizado como forma de reabilitação pelo que este tema será adiante retomado na secção sobre medidas físicas de reabilitação.

Os sistemas de barreira hidráulica funcionam de forma oposta aos sistemas de bombagem, isto é, utilizam a injeção de água em furos colocados de forma a interceptarem o escoamento, formando uma barreira pela elevação da superfície da água que impede o escoamento naquela direcção (Fig. 6.1).

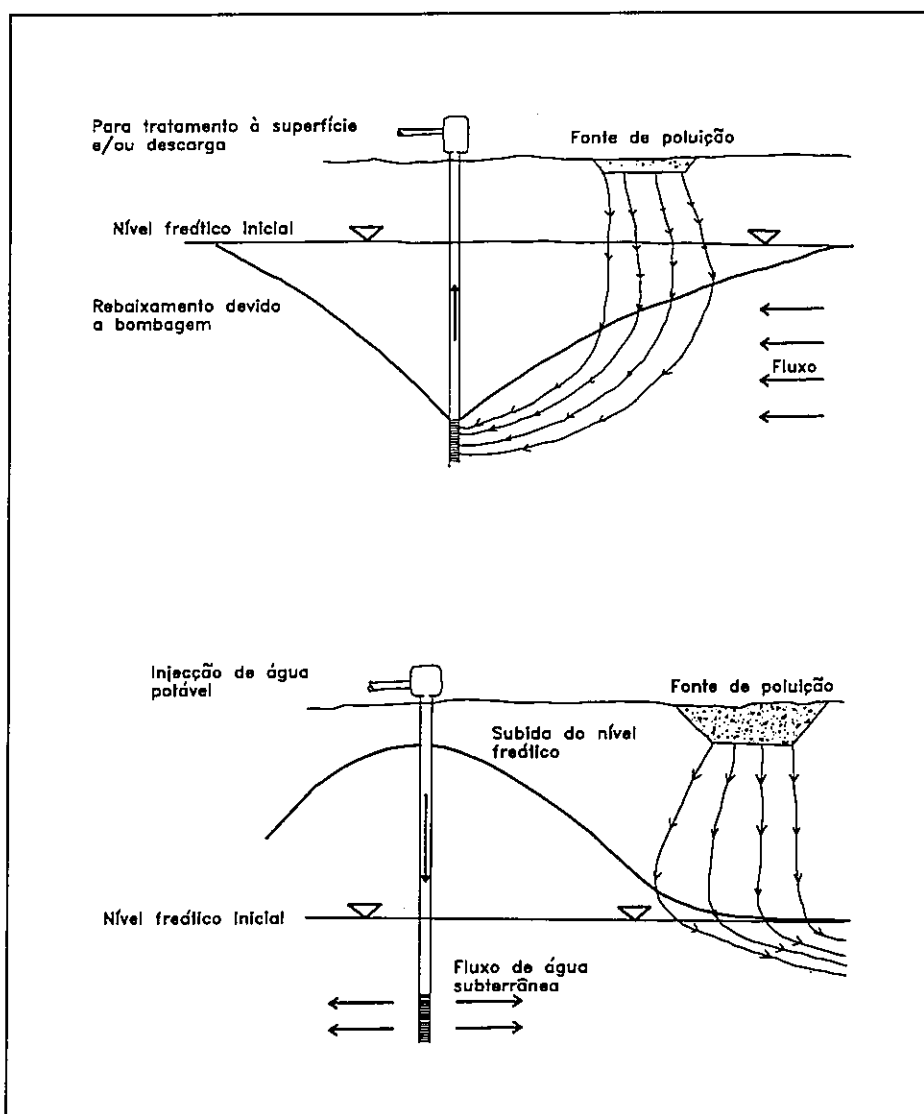


Fig. 6.1 - Esquema de barreiras hidráulicas para contenção da poluição (extraído de Canter e Knox, 1985)

Este último tipo de sistemas têm o seu campo de aplicação mais activo na prevenção de fenómenos de intrusão salina.

## 6.6 TECNOLOGIAS FÍSICAS DE REABILITAÇÃO

### 6.6.1 Considerações gerais

Designam-se por tecnologias físicas de reabilitação os sistemas compostos por uma unidade de extracção de águas subterrâneas poluídas e uma unidade de tratamento das águas. Dentro desta categoria conhecem-se dois tipos principais de sistemas: (1) os sistemas de furos de captação e (2) outros sistemas interceptores, de que são exemplo as valas. A água retirada por este tipo de processos físicos é posteriormente tratada podendo vir a ser reinjectada no subsolo ou a ser lançada num outro local apropriado. O primeiro tipo de sistema referido é claramente o mais utilizado, não só dentro da categoria das tecnologias físicas de reabilitação mas também dentro das tecnologias de reabilitação, em termos globais.

Nesta secção apenas se referem os sistemas de furos como medida física de reabilitação, dada a maioritária utilização dos sistemas interceptores apenas como medidas de controlo e não de reabilitação, conforme atrás se referiu.

Os sistemas de furos de captação, designados neste texto por sistemas de bombagem e de tratamento (*pump-and-treat* em terminologia anglo-saxónica), têm como objectivo principal o controlo hidráulico de uma massa de água poluída dentro de determinados limites físicos, através da sua extracção em furos, para posterior tratamento.

Neste processo, a reabilitação é conseguida pela drenagem controlada de água limpa através da zona poluída do aquífero. A circulação acelerada de água através da zona poluída do aquífero permite remover os poluentes dissolvidos na água e, mais lentamente, os que se encontram adsorvidos nos solos ou em fases líquidas imiscíveis, desde que se encontrem no interior da área de influência das captações. Estes sistemas são concebidos para controlar directamente o movimento da fase aquosa e indirectamente os poluentes presentes no subsolo.

Os cálculos para a determinação do controlo hidrodinâmico das águas subterrâneas poluídas,

através de furos, são efectuados com base nos conceitos de hidráulica de poços cujo desenvolvimento pode ser encontrado nomeadamente em Custodio e Llamas (1976).

A aplicação destas tecnologias implica o conhecimento da extensão da massa de água poluída e é apenas possível quando a fonte de contaminação é eliminada, na medida que a entrada em funcionamento das captações induz a alteração do regime de escoamento e, assim, o potencial arraste de poluentes para as zonas mais profundas do subsolo.

As tecnologias de bombagem e de tratamento são as mais amplamente utilizadas em processos de reabilitação. Nos Estados Unidos, cerca de 3/4 dos locais declarados como contaminados estão a ser sujeitos a processos de reabilitação que utilizam sistemas de bombagem e de tratamento (MacDonald e Kavanaugh, 1994). Segundo os mesmos autores, nos Estados Unidos existem várias centenas de locais onde se encontram em funcionamento sistemas deste tipo. Olsen e Kavanaugh (1993) referem que no ano de 1990, em 40 dos 43 locais declarados como necessitando de ser reabilitados, foram seleccionadas tecnologias de bombagem e de tratamento para a sua reabilitação.

## ***6.6.2 Caracterização dos sistemas de bombagem e de tratamento***

### ***6.6.2.1 Considerações gerais***

A caracterização dos sistemas a reabilitar, nomeadamente no que concerne às características hidrogeológicas e hidroquímicas dos aquíferos e às características dos poluentes neles presentes, constituem os dados básicos que permitem analisar a viabilidade de reabilitação e, também, de determinar as características do sistema de bombagem e de tratamento mais indicadas para a resolução de um determinado problema. Estas características são o tipo de furos apropriado, o número e a localização dos furos, o caudal de extracção e o tempo de bombagem necessário para a reabilitação.

Num sistema de bombagem, a colocação dos furos deve ser feita de modo a respeitar três

condições básicas (Lundy e Mahan, 1982 in Canter e Knox, 1985): (1) a extracção deve ser suficientemente elevada para provocar a formação de linhas de fluxo que envolvam os limites laterais e superiores da mancha de poluição; (2) os furos de captação devem ser colocados a jusante do limite da pluma por forma a inverter o gradiente hidráulico nesse limite e (3) os rebaixamentos resultantes das extracções de água não devem exceder a espessura saturada do aquífero.

São quatro as metodologias mais utilizadas para a determinação das características óptimas de um sistema de bombagem (Domenico e Schwartz, 1990): (1) extensão de um sistema piloto; (2) aplicação de curvas tipo de zona de captura; (3) modelação por tentativa e erro e (4) modelação por técnicas de simulação/optimização.

#### *6.6.2.2 Extensão de um sistema piloto*

O método de extensão de um sistema piloto, mais utilizado para o caso da reabilitação de aquíferos contaminados por líquidos menos densos do que a água e nela imiscíveis (LNAPLs), baseia-se na construção sucessiva de furos, inicialmente em número reduzido, nas áreas aparentemente mais favoráveis, de acordo com a análise dos resultados da contínua monitorização do processo de reabilitação em curso.

Para a remoção de LNAPLs, os furos devem ser colocados nas áreas onde se detectam maiores espessuras na camada poluída ou em locais que evitem a migração para zonas indesejáveis que necessitem de imediata protecção.

No caso de reabilitação de águas poluídas por compostos em dissolução, os furos devem localizar-se de modo a controlar e conter o movimento da pluma dentro dos limites desejáveis. Neste caso, a utilização de métodos baseados na modelação matemática do aquífero conduzem a resultados bastante superiores aos do sistema acima referido já que não se baseiam apenas na experiência - necessariamente diferente - dos técnicos encarregues de decidir a melhor estratégia, pelo que conduz a resultados mais coerentes e precisos.

Os modelos matemáticos de escoamento e de transporte são, geralmente, a ferramenta seleccionada para a concepção e o apoio deste tipo de sistemas.

#### *6.6.2.3 Curvas tipo para delimitação de zona de captura*

Quando a mancha de poluição se encontra identificada e se conhecem as características globais do aquífero a reabilitar, é possível determinar os principais parâmetros do sistema de bombagem - (1) o número óptimo de furos; (2) a sua localização por forma a impedir que haja fuga de poluição entre furos e (3) o caudal de extracção óptimo por captação - através de um procedimento gráfico. Este procedimento, referido em maior pormenor no capítulo sétimo, consiste na sobreposição de curvas tipo, traçadas para um ou mais furos, sobre a projecção bidimensional da mancha de poluição que se pretende reabilitar, representada à mesma escala.

Este sistema baseia-se no conceito de zona de captura de furos, ou seja, a que um determinado caudal de extracção corresponde uma área de captura específica que aumenta para caudais superiores (Keely, 1984). O cenário óptimo em termos da localização, dos caudais e do número de furos, corresponde ao cenário que envolve a pluma contaminada e que simultaneamente respeita as condições impostas de rebaixamentos máximos.

Javandel e Tsang (1986) propõem a utilização de um método analítico para a concepção de sistemas de recuperação baseado nos conceitos expostos. Foi este um dos métodos adoptados para o cenário de contenção que se propõe para o aquífero analisado no capítulo sétimo.

Neste método, as curvas tipo são sobrepostas à região poluída e é seleccionada a curva tipo que envolve a mancha contaminada e determinado o caudal correspondente através de uma fórmula dada (Fig. 6.2). Se o rebaixamento provocado por essa extracção for superior ao máximo possível determina-se a curva tipo ajustada correspondente a dois furos de extracção e o respectivo caudal. Este processo gráfico pode ser prolongado para três e

quatro furos até que os rebaixamentos sejam aceitáveis.

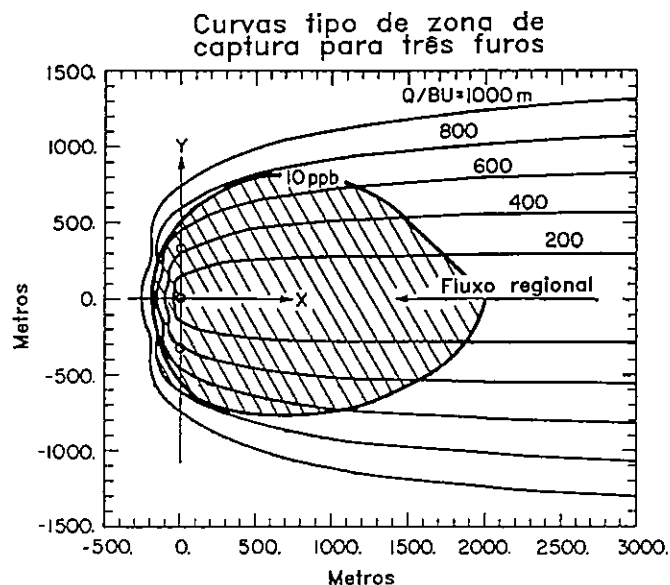


Fig. 6.2 - Exemplo da sobreposição de uma mancha de poluição com uma curva tipo de zona de captura de  $Q/BU = 800$  (extraído de Javandel e Tsang, 1986)

Este método fornece uma orientação dos cenários mais indicados para a reabilitação de aquíferos. Contudo, o seu campo de aplicação não é universal. Há que ter em atenção que os pressupostos de base deste método consideram constante a permeabilidade e a espessura saturada do aquífero, pelo que não é possível a sua aplicação a aquíferos muito heterogêneos. A teoria é desenvolvida com base no pressuposto de que o aquífero é homogêneo e isotrópico (Javandel e Tsang, 1986). Estes aspectos podem simplificar, abusivamente, o modelo conceptual do aquífero que se pretende reabilitar e, portanto, traduzirem cenários irrealistas e geralmente mais optimistas que a resposta real do sistema. Estas questões podem, contudo, ser ultrapassadas com a introdução e verificação dos resultados obtidos por um modelo numérico (ver exemplo de aplicação no capítulo seguinte).

Os furos de extracção devem ser totalmente penetrantes e abertos em toda a espessura saturada do aquífero. Caso contrário, os poluentes presentes em zonas onde não existem ralos podem não ser captados.



#### 6.6.2.4 Modelação e ajustamento de resultados por tentativa e erro

A modelação numérica para a análise do comportamento do aquífero face às solicitações impostas pelos cenários de captação é um outro processo utilizado que permite ultrapassar as simplificações da utilização de modelos analíticos, através da simulação mais aproximada da complexidade do meio subterrâneo.

A selecção do cenário de reabilitação mais favorável, através de processos de tentativa e erro (*trial and error* em terminologia anglo-saxónica), consiste na simulação de diversas alternativas em termos de número de furos, de caudais de extracção etc., entre as quais é seleccionada a que corresponde melhor aos objectivos pretendidos e a que simultaneamente respeita as condições hidráulicas impostas.

Estes modelos permitem simular um sistema de reabilitação por bombagem e tratamento e, assim, prever o comportamento futuro do sistema aquífero face a diversos tipos de solicitações, ou seja, os modelos de simulação permitem prever a resposta do regime de escoamento face a diferentes cenários de extracção impostos (Ahlfeld e Sawyer, 1990).

Os resultados obtidos com este tipo de procedimento variam de utilizador para utilizador e dependem de uma forma bastante acentuada da experiência do modelador, pelo que é um método subjectivo, onde podem ser obtidos diferentes cenários para um mesmo caso.

#### 6.6.2.5 Técnicas de simulação/optimização

As técnicas de simulação/optimização permitem conjugar dois aspectos distintos: (1) a modelação numérica do escoamento e do transporte de poluentes no meio hidrogeológico, tomando em consideração as diferentes complexidades que os sistemas apresentam e (2) a aplicação de técnicas de optimização para a selecção do melhor cenário, em função das condições impostas, para a localização dos sistemas de captação e as respectivas características mais indicadas para a reabilitação (Ahlfeld e Sawyer, 1990).

A utilização de modelos que integram a simulação do escoamento e do transporte com métodos de optimização tem sido efectuada para problemas de gestão do abastecimento de águas subterrâneas, para o controlo hidráulico e para a injeção de solutos no aquífero (cf. Gorelick, 1983). Só mais tarde, este tipo de aproximação foi utilizado para resolver problemas de reabilitação de águas subterrâneas poluídas.

Greenwald e Gorelick (1989) apresentam uma detalhada revisão bibliográfica dos modelos de simulação/optimização disponíveis, classificando-os em três categorias de acordo com os seus objectivos globais de simulação. No primeiro tipo de categoria, a simulação dos componentes do escoamento, como a piezometria e os gradientes hidráulicos, é a única considerada. Os modelos mais divulgados neste tipo de simulação são os de Gorelick e Wagner (1986), in Greenwald e Gorelick (1989), Javandel e Tsang (1986), Herrling e Heckeke (1986) in Greenwald e Gorelick (1989) e Gorelick (1987), in Greenwald e Gorelick (1989). No segundo tipo de categoria, a simulação permite a análise do tempo associado ao transporte de contaminantes, com base na convecção (Atwood e Gorelick, 1985; Lefkoff e Gorelick, 1986 e Greenwald e Gorelick, 1989). Finalmente, na terceira categoria, a advecção e a dispersão hidrodinâmica são simuladas para dar as concentrações no espaço e/ou no tempo. Os modelos apresentados em Gorelick *et al.* (1984), Ahlfeld *et al.* (1986), in Greenwald e Gorelick (1989), Wagner e Gorelick (1987) e Ahlfeld *et al.* (1988) são os mais conhecidos dentro da última categoria referida.

A optimização da melhor estratégia de reabilitação depende das restrições impostas e dos critérios que se pretendem considerar. Os objectivos podem ser seleccionar um sistema de bombagem que minimize a poluição no aquífero, ao fim de um determinado período de tempo. Podem também ser dadas condições físicas de limites máximos de bombagem impostos por condições económicas. Ahlfeld *et al.* (1988), propõem um sistema de optimização que permite seleccionar o melhor cenário que corresponde a uma maior remoção de poluente do aquífero para o menor período de tempo, respeitando condições de extracção máximas previamente impostas, e a redução dos valores da concentração para níveis específicos dentro de um determinado período de tempo e aos mais baixos custos.

Diversos outros tipos de modelos de optimização com diferentes condições de base encontram-se descritos pelos autores referidos.

Este tipo de metodologia apresenta-se actualmente como a mais promissora e a que tem um campo de aplicação mais abrangente por dois motivos distintos: (1) permite ultrapassar as limitações dos modelos analíticos em representar sistemas complexos e (2) evita a subjectividade dos métodos de tentativa e erro. A sua aplicação, por ser mais complexa, morosa e dispendiosa é, contudo, passível de ser substituída com vantagem por outro dos métodos descritos, nomeadamente para os casos de aquíferos pouco heterogéneos.

### ***6.6.3 Campo de aplicação de tecnologias de bombagem e de tratamento***

A reabilitação de aquíferos poluídos através de sistemas de bombagem e de tratamento apenas é possível em aquíferos onde a condutividade hidráulica das formações seja suficientemente elevada, da ordem de grandeza de  $10^{-6}$  m/s. A existência de zonas com condutividades hidráulicas muito elevadas, no seio de outras de menor permeabilidade, dificulta ou mesmo impossibilita a aplicação destas tecnologias, por não ser possível o controlo hidráulico da área.

As formações cársticas ou as rochas fracturadas são exemplos onde a aplicação de sistemas de bombagem e de tratamento é muito difícil ou mesmo impossível (Domenico e Schwartz, 1990). Este facto deve-se à heterogeneidade do meio conferir caminhos preferenciais ao escoamento e dificultar o controlo hidráulico. Um outro aspecto dos meios fracturados, que dificulta a utilização de técnicas de bombagem para remoção de poluentes, é a tendência do escoamento se processar através de fracturas interligadas verificando-se a deposição de determinados poluentes, como os NAPLs, em zonas terminais das fracturas restando aí imóveis, difundidos ou adsorvidos pela matriz sólida (Mackay e Cherry, 1989). Este tipo de processos torna impraticável a reabilitação de NAPLs em meios fracturados.

Nas formações sedimentares, a presença de intercalações de materiais de baixa

permeabilidade, como o caso das argilas, pode dificultar ou mesmo impedir o sucesso da aplicação de tecnologias de bombagem e de tratamento não só pelas dificuldades de controlo hidrodinâmico, mas também pela forte adsorção e retenção de poluentes que pode ser causada por formações com aquelas características.

Quanto ao tipo de poluentes, o domínio de aplicação dos sistemas de bombagem e de tratamento engloba a reabilitação de poluentes dissolvidos na água e, ainda, poluentes com densidades diferentes da água que se encontram numa fase líquida individual (NAPLs). Para os primeiros, a aplicação e o desempenho da reabilitação é de mais fácil domínio.

A remoção de poluentes adsorvidos nas formações envolventes ou de líquidos com densidades diferentes das da água, põe maiores dificuldades de recuperação, nomeadamente como resultado dos lentos processos de difusão para a água durante o período de extracção. Para o caso dos NAPLs, os dispositivos de extracção devem ser colocados por forma a retirar separadamente os NAPLs da água.

Para os líquidos que tendem a sobrenadar a água (LNAPLs), tais como o benzeno e outros produtos do petróleo, tem havido algum sucesso na sua remoção para a superfície. Os dispositivos de bombagem devem ser colocado de forma a retirar o produto livre localizado acima do cone de rebaixamento formado pela bombagem. Podem ser encontrados diversos sistemas utilizando um, dois e mais furos.

Para o caso dos líquidos mais densos do que a água, como os solventes clorados e óleos ricos em bifenilos policlorados (PCBs), o sucesso de remoção por bombagem tem sido diminuto (Mackay e Cherry, 1989).

A Tabela 6.1 apresenta uma perspectiva da facilidade de reabilitação das águas subterrâneas poluídas em função da hidrogeologia do local e do tipo de poluentes. Deve atender-se ao facto de que esta análise não tem em conta o total de massa contaminada nem o tempo de contaminação, outros dois factores de grande relevância para o desempenho destas

tecnologias.

Tabela 6.1 - Síntese do grau de facilidade de reabilitação de águas subterrâneas poluídas por processos de bombagem e tratamento, em função da hidrogeologia local e do tipo de poluentes (adaptado de MacDonald e Kavanaugh, 1994)

Hidrogeologia	Tipo de poluente					
	Móvel, em dissolução (degradável/volatizável)	Móvel, em dissolução	Fortemente adsorvido, em dissolução (degradável/volatizável)	Fortemente adsorvido, em dissolução	LNAPLs	DNAPLs
Aquífero poroso homogéneo	1	1-2	2	2-3	2-3	3
Aquífero poroso heterogéneo	2	2	3	3	3	4
Aquífero fracturado	3	3	3	3	4	4

*Nota:* na escala de 1-4 utilizada, 1 e 4 representam, respectivamente, o menor e o maior grau de dificuldade de reabilitação. Esta escala é uma forma subjectiva e flexível de analisar as diferentes hipóteses; outros factores como o tempo de contaminação, a área e o volume poluídos podem interferir de forma significativa nestes dados.

Os sistemas ideais para este tipo de reabilitação são aqueles em que os contaminantes se encontram dissolvidos na água, onde as formações geológicas locais são relativamente homogéneas, onde a permeabilidade das formações é uniforme e elevada e onde a contaminação é relativamente recente (MacDonald e Kavanaugh, 1994).

#### 6.6.4 Limitações na aplicação de tecnologias de bombagem e de tratamento

Os sistemas de bombagem e de tratamento apresentam uma série de limitações na sua aplicação, como resultado de um conjunto de complexidades do ambiente subsuperficial e do tipo de poluentes que a seguir se sintetizam (Keely, 1984; Keely, 1989; Mackay e Cherry, 1989; Schmelling *et al.*, 1992; Olsen e Kavanaugh, 1993; Hoffman, 1993 e MacDonald e Kavanaugh, 1995):

1. As heterogeneidades físicas do meio por onde circula a água tornam difícil a previsão das diferentes trajectórias da água e dos poluentes, pelo que podem pôr em causa a

aplicabilidade do processo. Exemplos disso são meios onde há alterações significativas dos valores da condutividade hidráulica (meios fracturados, cárnicos e com intercalações de camadas argilosas) da ordem de 1000 a 10 milhões de vezes inferiores alterando o movimento da água.

2. Os líquidos imiscíveis na água são de difícil remoção por meio de bombagem da água. Os menos densos do que a água (LNAPLs) são mais facilmente retirados, uma vez que flutuam sobre ela, não deixando, contudo, de necessitar de processos especiais para a sua extração. O maior problema que se põe relaciona-se com os líquidos mais densos do que a água (DNAPLs) devido às suas propriedades físico-químicas (capítulo quarto). Segundo Olsen e Kavanaugh (1993), independentemente do método utilizado, a reabilitação deste tipo de poluentes não excede os 90 a 95% restando sempre uma fase livre residual responsável pela contínua e lenta dissolução para as águas subterrâneas. Este processo tem como consequência a presença de um valor residual baixo mas muito persistente por grandes períodos de tempo.
3. Para os poluentes que se encontram na água em baixas concentrações, da ordem dos  $\mu\text{g/l}$ , há necessidade de períodos de tratamento longos para que os lentos processos de difusão responsáveis pela sua presença na água cessem. A reabilitação deste tipo de poluentes para níveis aceitáveis para consumo humano, quando exclusivamente efectuados através de bombagem podem demorar centenas a milhares de anos (Ross, 1993).
4. A difusão de poluentes para regiões de difícil acesso, como pequenos poros sem continuidade pode trazer dificuldades de remoção através de bombagem, podendo constituir pequenos e múltiplos focos de contínua poluição remanescente, mesmo após diversos anos de tratamento.
5. A adsorção de poluentes à matriz sólida quer através de reacções químicas ou de atracções físicas pode tornar lento o processo de remoção por bombagem e tratamento como efeito do seu movimento mais lento que a circulação das águas subterrâneas.

Os diversos estudos realizados para a análise da eficácia dos sistemas de bombagem e de tratamento (cf. Haley *et al.*, 1991; Olsen e Kavanaugh, 1993; MacDonald e Kavanaugh, 1994 e MacDonald e Kavanaugh, 1995) permitem concluir que, não obstante o importante papel desempenhado por este tipo de sistemas, o balanço do sucesso obtido na aplicação destas tecnologias é limitado, quando se pensa em termos da reabilitação para níveis de qualidade inicial da águas ou em termos de restabelecimento de níveis de qualidade equivalentes aos da água para consumo humano, sendo de registar apenas alguns casos em que foi conseguido o restabelecimento da qualidade da água para este tipo de padrões.

Para a maioria dos processos de reabilitação baseados em processos de bombagem e de tratamento observa-se, para os primeiros tempos de bombagem, um notável decréscimo da concentração de poluentes na água extraída seguido de uma estagnação desses níveis e, por vezes, de um declínio gradual que poderá durar décadas (Mackay e Cherry, 1989). Nesses casos, é usual verificar-se a persistência de concentrações em determinados poluentes que, apesar de serem baixas, podem causar problemas de toxicidade, em especial para aqueles elementos cujo valor máximo admissível é da ordem dos  $\mu\text{g/l}$  (Keely, 1989). A Fig. 6.3 representa a evolução clássica de um cenário de bombagem para reabilitação. Neste tipo de cenário a reabilitação da qualidade das águas subterrâneas para níveis equivalentes aos das águas para consumo humano tornam os custos da reabilitação muito elevados, pelo que deve ser decidido o grau de reabilitação mais indicado.

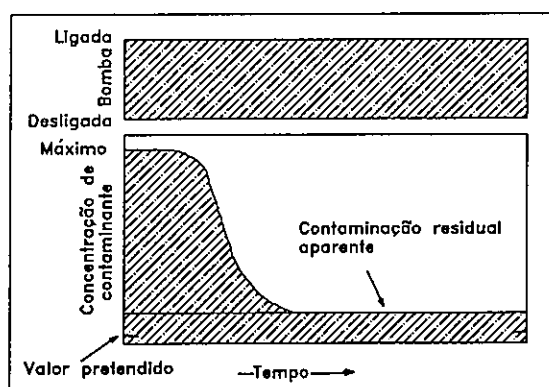


Fig. 6.3 - Evolução clássica de um cenário de bombagem, com decréscimo da concentração na água extraída até à estabilização num valor residual mínimo (extraído de Keely, 1989)

Um outro fenómeno que surge com alguma frequência em processos de reabilitação por bombagem e tratamento é, após ter cessado a bombagem, verificar-se um novo incremento nos níveis de contaminação na água. A origem destes fenómenos deve-se, essencialmente, a processos de lenta difusão e desadsorção dos poluentes da matriz sólida, e das zonas menos permeáveis, de novo para a solução quando em contacto com água de circulação que apresenta concentrações baixas em poluentes. A Fig. 6.4 ilustra um exemplo deste tipo de comportamento.

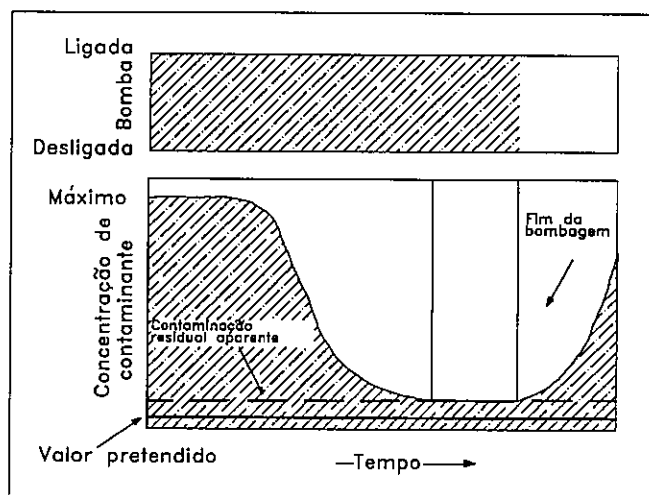


Fig. 6.4 - Representação do aumento da concentração após a paragem dos processos de bombagem (extraído de Keely, 1989)

Um processo que recentemente tem sido utilizado para minimizar ou mesmo ultrapassar estes processos é a bombagem intermitente ou descontínua (*pulsing* em terminologia anglo-saxónica), adiante referido.

Embora as tecnologias de bombagem e de tratamento sejam as mais largamente utilizadas para a reabilitação de aquíferos, o crescente reconhecimento das limitações deste método para repor nas águas subterrâneas níveis de qualidade iniciais ou equivalentes à água para consumo, veio reposicionar os objectivos e riscos a assumir na aplicação destas tecnologias a alguns tipos de meios e/ou de poluentes.

Num estudo efectuado para analisar o desempenho deste tipo de sistema de tratamento onde



foram analisados 77 casos, considerando a quantidade de água drenada através do sistema, as condições hidrogeológicas, o número de anos de operação, foram retiradas as seguintes conclusões (MacDonald e Kavanaugh, 1994): (1) a reabilitação das águas subterrâneas para níveis de qualidade da água para consumo humano através de sistemas de bombagem e de tratamento pode ser possível para um número limitado de situações que apresentam características relativamente simples; (2) mesmo nos sistemas mais simples haverá sempre uma parte do sistema que ficará com águas contendo um ou mais elementos com concentrações acima dos níveis de água para consumo humano, mesmo considerando um elevado período de operação.

Olsen e Kavanaugh (1993) referem que da análise de 28 locais onde foi avaliada a eficácia dos sistemas de bombagem e de tratamento verificou-se um aumento dos custos estimados de 80% e os tempos de reabilitação foram três vezes superiores aos inicialmente projectados.

O período de tempo necessário para a reabilitação de um aquífero poluído é muito variável podendo, em alguns casos, prolongar-se por diversos anos, como consequência da ocorrência de alguns dos fenómenos atrás referidos. Os níveis de descontaminação atingidos são também por vezes insatisfatórios quando é aplicada exclusivamente a bombagem e tratamento. Por este motivo, a viabilidade de utilização de tecnologias de bombagem e tratamento, por vezes, só é possível quando conjugada com outros processos complementares capazes de acelerar a reabilitação.

Na secção seguinte descrevem-se alguns dos processos utilizados conjuntamente com os processos de bombagem e cujos objectivos são o aumento do desempenho da reabilitação. Uma cuidada caracterização do local é o mais importante passo desse processo devendo ser analisados, nomeadamente, os seguintes aspectos (Schmelling *et al.*, 1992): (1) a localização e distribuição dos poluentes; (2) a identificação e quantificação dos parâmetros hidrogeológicos, escoamento subterrâneo e as extracções e recarga do aquífero; (3) a análise da distribuição dos poluentes na fase sólida, líquida e gasosa e (4) o efeito da reabilitação no

escoamento e as interacções entre os poluentes e a matriz.

### 6.6.5 Processos complementares da reabilitação por bombagem e tratamento

#### 6.6.5.1 Bombagem descontínua

A bombagem descontínua é um dos processos mais correntemente utilizados para melhorar o desempenho da reabilitação de aquíferos poluídos por bombagem e tratamento. O processo consiste na intercalação de períodos de bombagem de água com períodos de repouso (sem extracção de água), durante os quais é facultada a possibilidade de difusão de poluentes das zonas de menor permeabilidade para as zonas mais permeáveis (Fig. 6.5).

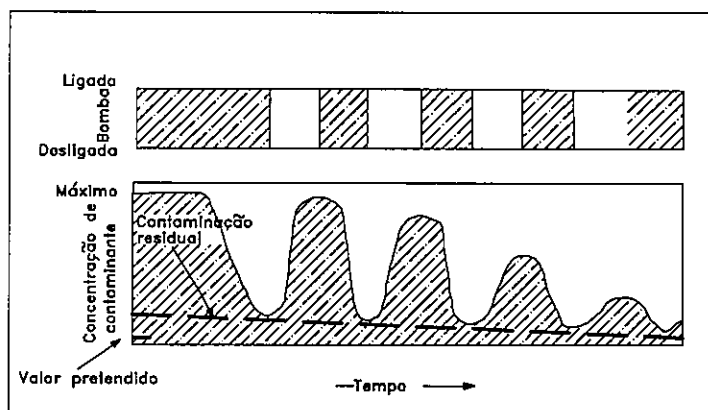


Fig. 6.5 - Remoção de poluentes por processos de bombagem descontínua (extraído de Keely, 1989)

O objectivo deste procedimento é concentrar os poluentes na água, durante os períodos de repouso, para posteriormente remover as concentrações máximas de poluentes num determinado volume de água, durante os períodos de extracção.

As principais vantagens da utilização deste processo são minimizar o volume de água a tratar, diminuindo os custos de tratamento associados, e permitir a recuperação de uma maior percentagem de poluentes presentes no aquífero e, em especial, daqueles que se encontram em zonas de permeabilidade baixa e que de outro modo não poderiam ser

captados. Esta variante tem o inconveniente de aumentar o tempo necessário para o tratamento.

A aplicação desta metodologia é indicada para os casos em que há uma percentagem significativa de poluentes adsorvidos na matriz sólida e para poluição por NAPLs. O período de repouso, em que não há bombagem, deve ser suficiente para permitir o equilíbrio químico local, determinado em função das condições hidroquímicas locais e do tipo de poluentes.

Este tipo de alternativa apenas é viável quando não existe a possibilidade de haver desvios significativos da pluma de contaminação para fora da área de reabilitação, durante os períodos de repouso (Keely, 1989). Nalguns casos, pode vir a ser necessário proceder ao controlo hidráulico na periferia da pluma, com o auxílio de alguns furos complementares. Nos sistemas em que se preveja que o movimento da água durante o período de repouso é suficientemente lento, podendo ser rapidamente invertido o seu percurso durante a fase de extracção, pode ser dispensado o controlo periférico (Keely, 1989).

A análise de estudos recentes sobre a aplicação desta metodologia indicam que, apesar da duração do processo de reabilitação ser superior à utilização clássica de bombagem e de tratamento, os custos globais devem ser inferiores por ser tratado um volume inferior de água (Olsen e Kavanaugh, 1993).

#### *6.6.5.2 Reinjecção de água no aquífero*

Os processos de bombagem e de tratamento são, com alguma frequência, complementados com a reinjecção de água tratada, em furos colocados na área a montante da mancha de poluição. Com este processo o gradiente hidráulico, a espessura saturada e o fluxo de água na zona poluída são aumentados, pelo que a limpeza e a drenagem dos poluentes no aquífero é aumentada, minimizando o período de reabilitação.

Olsen e Kavanaugh (1993) referem que num recente estudo, onde foi efectuada a análise do

aumento da eficácia da reabilitação por utilização conjunta de processos de bombagem e de reinjecção, se observou uma diminuição de cerca de 30% do tempo necessário para a completa reabilitação. Não obstante, segundo o mesmo estudo, os custos associados à instalação de galerias de infiltração ou de furos para a injecção directa de água a montante igualam os custos correspondentes ao excesso de tempo de reabilitação.

A localização dos furos de injecção deve estar no interior da área contaminada e a montante da mesma. Desta forma, assegura-se que toda a água injectada não sai do perímetro da pluma e que força o movimento da água poluída em direcção aos furos de captação (Javandel e Tsang, 1986).

#### 6.6.5.3 Outras alternativas

Além das alternativas descritas nas secções anteriores, outro tipo de estratégias pode ser utilizado para incrementar o desempenho das técnicas de bombagem e de tratamento. As estratégias são de dois tipos principais: (1) reposicionamento temporal ou espacial das infra-estruturas físicas de extracção, por forma a conjugar simultaneamente o controlo hidrodinâmico e as tendências principais da migração dos poluentes e (2) utilização simultânea de outras tecnologias complementares como as barreiras físicas e/ou processos químicos e biológicos que facilitem a passagem dos poluentes para a água e/ou a sua degradação no seio do aquífero.

A utilização de barreiras físicas tem como principal finalidade reduzir a quantidade de água a tratar e evitar a migração de poluentes para áreas mais afastadas.

Outro tipo de barreiras tais como as barreiras químicas e biológicas, semipermeáveis, podem ser edificadas no subsolo com o objectivo de transformar os poluentes presentes na água durante a sua passagem pela barreira. Lee *et al.* (1988), Thomson *et al.* (1991) e Kao e Borden (1992) apresentam exemplos deste tipo de aplicações. Mais recentemente, Starr e Cherry (1994) apresentam um processo de reabilitação *in situ* de águas subterrâneas

poluídas através de um sistema a que denominam "Funnel-and-gate". Este sistema consiste na construção de barreiras de condutividade hidráulica baixa que alteram o escoamento, por forma a conduzir o seu movimento principal em direcção aos limites onde se processa a reabilitação. Os autores não descrevem a sua utilização conjunta com os sistemas de bombagem, muito embora pareça vantajosa esta conjugação para aumento e orientação do fluxo de água em direcção às barreiras.

A injeção de químicos na zona saturada é um processo utilizado para aumentar a eficácia de remoção de poluentes. A aplicação de co-solventes para aumentar a solubilidade e diminuir a adsorção dos compostos orgânicos é disso exemplo. Outro tipo de utilização são os tensoactivos utilizados para diminuir a tensão entre compostos líquidos com densidades diferentes da água.

Os processos de bioreabilitação, adiante referidos neste capítulo, por adição nomeadamente de nutrientes e de oxigénio, são medidas utilizadas para incrementar os processos de degradação de poluentes e diminuir o tempo total de reabilitação.

#### ***6.6.6 Investigação preliminar à aplicação de tecnologias físicas de tratamento***

O sucesso da utilização de sistemas de reabilitação depende da caracterização e da compreensão das condições locais dos aquíferos, no que diz respeito aos processos hidrogeológicos e hidroquímicos e, também, às características dos poluentes (Quince e Gardner, 1982).

A caracterização dos poluentes existentes, nomeadamente o tipo de poluentes, a sua concentração na água, a extensão da pluma contaminada (largura, comprimento profundidade e forma geral), são dados que condicionam a selecção do método de reabilitação apropriado e que permitem estimar o tempo necessário para a reabilitação, através da simulação, em modelos matemáticos, das condições existentes e dos cenários de

reabilitação impostos.

Muito embora as características dos poluentes sejam determinantes na definição da forma como a sua migração no aquífero se processa, a atenuação da sua propagação por processos de adsorção, de retardamento, etc., dependem também das propriedades físicas e químicas das próprias formações por onde a água circula.

A informação sobre a geologia e a hidrogeologia do local é, portanto, essencial para a definição de um sistema de reabilitação. A caracterização da litologia, das heterogeneidades que apresenta, da extensão vertical e horizontal do aquífero, da permeabilidade das formações do aquífero, da porosidade, do gradiente hidráulico, da velocidade e da direcção do escoamento são alguns dos parâmetros que é indispensável conhecer para se decidir correctamente sobre a eficaz aplicação das tecnologias disponíveis a um determinado aquífero poluído.

## **6.7 TECNOLOGIAS QUÍMICAS DE REABILITAÇÃO IN SITU**

### **6.7.1 Considerações gerais**

A reabilitação de águas subterrâneas poluídas através da utilização de tecnologias de tratamento químico *in situ* é, no conjunto das três vertentes de reabilitação física, química e biológica, aquela onde as potencialidades práticas de reabilitação se apresentam menos bem exploradas. A aplicação de tecnologias neste ramo é, contudo, muito promissora, pelo que tem merecido a atenção de investigadores em todo o mundo, facto que se traduz num notável incremento do número de publicações nos anos mais recentes sobre diversos aspectos teóricos e práticos neste domínio.

Os processos químicos utilizados na reabilitação de aquíferos poluídos são alguns processos clássicos de tratamento de águas com a diferença que são aplicados no meio subterrâneo. É, por isso, necessário entrar em conta com as características químicas do meio e as

consequentes alterações introduzidas no desencadeamento dos processos de reabilitação. Apesar dos processos de tratamento químico poderem potencialmente integrar um conjunto vasto de processos, apenas os processos de desadsorção, oxidação, ionização e precipitação foram aplicados para a reabilitação *in situ*.

A reabilitação química *in situ* baseia-se na gestão controlada dos processos químicos descritos, com o objectivo de gerar as condições necessárias para a despoluição das águas do aquífero por três vias distintas, função dos objectivos e das metodologias propostos: (1) conversão dos poluentes em subprodutos não perigosos (p.e. a redução dos bifenilos policlorados, PCBs, em cloreto de sódio, dióxido de carbono e água) ou subprodutos menos perigosos; (2) solubilização dos poluentes da matriz sólida para a água, caso o objectivo seja a utilização conjunta com processos de extracção da água para tratamento, servindo nesse caso os processos químicos para aumentar o desempenho da reabilitação por bombagem de água ou, pelo contrário, (3) retenção dos poluentes na matriz porosa, através da sua transformação em compostos menos móveis, por forma a diminuir, por vezes apenas temporariamente, a concentração de poluentes na água e, assim, permitir a sua extracção em melhores condições de qualidade.

A utilização de processos químicos tendo em vista a destruição ou a transformação de poluentes em formas químicas menos perigosas é, em muitos casos, um processo cujos efeitos a longo prazo dos reagentes químicos e dos produtos da reacção não são totalmente conhecidos. A estabilidade dos processos para períodos longos é, assim, ainda incerta (Anderson e Dee, 1994). Um outro aspecto que é frequentemente referido com alguma preocupação é a toxicidade de alguns produtos de reacção gerados durante a reabilitação, em especial os que resultam de reacções de troca iónica.

A utilização conjunta de processos químicos e físicos de reabilitação surgiu da necessidade verificada em melhorar o desempenho dos processos de bombagem e de tratamento onde diversas reacções químicas eram responsáveis pelo prolongado tempo de reabilitação ou, ainda, por aumento da concentração de poluentes na água, após um determinado período de

descontaminação (cf. secção sobre Tecnologias físicas de reabilitação). A utilização de processos químicos neste tipo de tratamento visa maximizar a solubilidade dos poluentes, diminuindo assim o seu retardamento e aproximando o seu comportamento de poluentes conservativos. A manipulação dos processos de adsorção/desadsorção é o principal mecanismo utilizado, conforme será adiante referido.

A reabilitação química *in situ*, tendo por objectivo o tratamento da água antes da sua extracção, consiste, em termos genéricos, na aplicação de agentes químicos de descontaminação, na zona envolvente da área poluída, por forma a neutralizar os efeitos negativos produzidos por determinados poluentes, p.e. ao transformá-los em subprodutos inofensivos ou ao provocar a sua volatilização. Neste tipo de acções, a reabilitação é processada, não pela remoção de poluentes, mas antes pela sua imobilização, transformação ou destruição.

Grande parte das medidas de tratamento *in situ* baseiam-se na manipulação das condições químicas por forma a gerar precipitados, uma vez atingido o equilíbrio químico. Os metais pesados, por exemplo, podem precipitar como minerais insolúveis pela adição de sulfuretos ou hidróxidos à água, para condições de pH ligeiramente ácido ou perto da neutralidade (Crine, 1993); os cianetos, por seu lado, podem ser destruídos com agentes oxidantes; a precipitação de determinados cationes (Fe e Mn, por exemplo) pode ser conseguida pela entrada de ar no meio subterrâneo podendo a sua remoção ser ainda conseguida pela adição de determinados aniões que induzam a sua precipitação.

Nos processos químicos de reabilitação, a introdução de agentes de descontaminação no meio subterrâneo é mais frequentemente processada através da instalação de um conjunto de furos que injectam o agente de descontaminação na zona montante da pluma de água contaminada; a adição do agente pode igualmente efectuar-se na área interna da pluma contaminada. Para cada tipo de poluente, ou de classes de poluentes, são estudadas as condições capazes de conduzir ao seu tratamento. O tipo de agente é específico para cada classe de poluentes com comportamentos idênticos.



Do que foi exposto, pode verificar-se a necessidade de controlar os processos químicos e de compreender a dinâmica do movimento de poluentes no subsolo, não apenas do ponto de vista hidrodinâmico, mas também das reacções químicas que influenciam o comportamento dos principais poluentes (cf. capítulo quarto).

A aplicação destas e de outras tecnologias *in situ* exige um profundo conhecimento do sistema que se pretende reabilitar. A inconstância dos sistemas, nomeadamente as heterogeneidades das formações geológicas por onde a água circula, dificultam a previsão do desenvolvimento dos processos de descontaminação, verificando-se importantes alterações do desempenho de uma determinada tecnologia quando aplicada em ensaios de laboratório ou quando é efectuada à escala real.

A complexa natureza química das águas subterrâneas poluídas não permite, para a maioria dos casos, que a reabilitação das águas se processe apenas num tratamento que remova todos os contaminantes. Geralmente os processos utilizados são diversos e sequenciais.

Diversos são também os factores que se devem conhecer antes de se proceder à reabilitação *in situ*. Podem citar-se, entre os principais, a caracterização pormenorizada do grau e da extensão da poluição na área, dos diferentes tipos de contaminantes presentes no domínio, das propriedades químicas da água que circula no aquífero, das propriedades hidrogeológicas do aquífero, da recarga e das extracções. Bem caracterizados estes aspectos, importa definir o limite da área que se pretende tratar e o nível de reabilitação desejado, definindo valores máximos de concentração para o final do processo de reabilitação.

Na reabilitação de aquíferos poluídos, os principais processos químicos considerados são: (1) a desadsorção, (2) a oxidação e (3) a precipitação. Nas secções seguintes são descritas as potencialidades de reabilitação oferecidas por cada um destes processos e o tipo de poluentes capazes de ser retirados.

Dadas as características deste ramo da ciência, com inúmeros aspectos ainda por explorar em domínios onde se observa a inexistência de técnicas apropriadas, torna-se necessária a sua constante actualização. Neste trabalho, pretende-se apresentar uma análise global do tema, por forma a que constitua um documento completo sobre o assunto, no presente momento.

### 6.7.2 Campo de aplicação de tecnologias de reabilitação química

O campo de aplicação de tecnologias de reabilitação química *in situ* é vasto, quer em termos do tipo de poluentes quer do meio hidrogeoquímico (Tabela 6.2). Quanto ao tipo de poluentes, podem ser tratadas águas contendo poluentes orgânicos e inorgânicos, em solução na água ou adsorvidos na matriz sólida. Os poluentes imiscíveis na água (NAPLs) não são tratados por processos químicos, mas implicam antes um tratamento hidráulico por processos de bombagem e/ou por bioreabilitação (Appelo e Postma, 1993).

Tabela 6.2 - Síntese da aplicabilidade das técnicas de reabilitação química para o tratamento *in situ* de águas subterrâneas

Tipo de poluentes	Desadsorção	Oxidação	Precipitação
Orgânicos voláteis	não adequado	não adequado	não adequado
Orgânicos não-voláteis	adequado*	adequado	não adequado
Inorgânicos	não adequado	não adequado	adequado

\*Processo a utilizar conjuntamente com tecnologias de bombagem e de tratamento

O tipo de meio hidrogeoquímico apropriado para a reabilitação química *in situ* depende dos poluentes a tratar. Os meios onde a permeabilidade é mais elevada e as condições litológicas são menos favoráveis à existência de elevadas adsorções, são os mais adequados ao processamento da reabilitação *in situ*.

O tratamento de águas subterrâneas poluídas com o recurso a tecnologias *in situ*, tanto químicas como biológicas, apenas é possível nos casos em que se conhece o tipo de poluentes existentes e as suas concentrações e extensão na massa de água.

A utilização de tratamento químico deve ser considerada quando uma ou mais das seguintes condições existe (Anderson e Dee, 1994): (1) a reabilitação visa apenas a remoção de uma ou algumas espécies químicas de poluentes que podem ser quimicamente modificadas; (2) a quantidade de material a ser tratado é pequena ou a concentração de poluentes é baixa.

### ***6.7.3 Desadsorção***

A adsorção é o principal processo natural de atenuação da propagação da poluição de águas subterrâneas contaminadas por metais e poluentes orgânicos em pequenas concentrações.

As reacções de adsorção podem ser motivadas pelo adsorvente, devido à afinidade da matriz pelos poluentes, ou pelo adsorvido (cf. capítulo quarto). Os mecanismos de adsorção/desadsorção podem resultar de forças de van der Waals, quando o poluente é hidrófobo; de forças de atracção electrostática, no caso de poluentes fortemente polares, e de forças químicas, resultado de reacções químicas entre a matriz e os poluentes.

A existência de poluentes adsorvidos na matriz sólida do aquífero constitui um potencial foco permanente de poluição, dada a reversibilidade da adsorção e sua dependência de uma série de factores susceptíveis de variar, nomeadamente do pH e Eh do meio e da água. Este é, aliás, um dos factores responsáveis pelos insucessos da reabilitação de aquíferos poluídos por processos de bombagem e de tratamento.

A utilização de processos de adsorção/desadsorção como medidas químicas de reabilitação tem, por isso, o seu campo de aplicação principal não no aumento da adsorção de poluentes - uma vez que a diminuição da poluição na água é instável e depende de factores difíceis de controlar a longo prazo - mas sim, e pelo contrário, na indução da desadsorção dos poluentes retidos na matriz para a água.

A utilização conjunta destes processos implica a consideração de dois factores distintos (1) o aumento da desadsorção dos poluentes da matriz para a água, para posterior remoção e (2)

a análise de possíveis desequilíbrios químicos gerados quer pela lenta difusão de zonas estagnadas (desequilíbrio físico) ou derivadas da própria cinética da reacção de desadsorção (desequilíbrio químico) (Appelo e Postma, 1993).

A modelação matemática dos processos de adsorção assume, de um modo geral, o equilíbrio químico, isto é que as reacções de adsorção são mais rápidas que o escoamento da água na zona saturada. Não obstante, é frequente observar uma assimetria entre a curva de adsorção em relação à desadsorção, fenómeno a que se denomina histerese. Quando se utiliza o coeficiente de adsorção e não o de desadsorção de um poluente, a previsão do tempo necessário para a reabilitação corresponde, portanto, a uma análise por defeito.

As razões deste desequilíbrio devem-se, essencialmente, à lenta difusão para zonas de fluxo estagnado e à velocidade das reacções químicas no seio dessas regiões.

A razão entre a concentração do soluto em solução ( $C$ ) e o adsorvido ( $q$ ), o coeficiente de distribuição ( $K_d = q/C$ ), permite fornecer uma ordem de comparação entre um poluente que sofre retardamento e um conservativo. O factor de retardamento ( $R = 1 + \frac{\rho b}{\theta} K_b$ ) indica que a circulação de água, para permitir a lavagem de um solo onde existem poluentes não-conservativos, é ' $K_d$ ' volumes superior à de um poluente conservativo (Appelo e Postma, 1993).

Appelo e Postma (1993) apresentam uma primeira aproximação da análise do volume de lavagem (em termos de múltiplos da porosidade da zona a tratar) necessário para reabilitar um aquífero com água com uma determinada concentração inicial de um poluente até atingir a concentração final determinada. Esta análise permite uma primeira aproximação da evolução de um processo de tratamento por bombagem da água para um poluente sujeito a uma determinada adsorção. No entanto, os processos químicos de reabilitação *in situ* têm como objectivo diminuir o  $K_d$ , ou seja a adsorção, por forma a diminuir o tempo necessário à lavagem de um aquífero e não a análise da reabilitação com base numa capacidade de adsorção fixa.

A quantificação do grau de desadsorção que pode ser conseguido por indução de determinadas condições físico-químicas e, assim, do tempo necessário à lavagem de um aquífero é um processo de impossível quantificação dadas as heterogeneidades do meio e o conjunto vasto de factores que interferem no processo.

A diminuição da adsorção dos poluentes à matriz sólida implica um completo conhecimento dos poluentes presentes na água por forma a estudar e criar as condições necessárias à desadsorção. No caso dos metais pesados e de alguns catiões, este tipo de reacções é desencadeado pela adição de ácidos e/ou a alteração das condições de oxidação-redução, etc. No capítulo quarto apresentaram-se as bases teóricas dos processos que desencadeiam a adsorção/desadsorção para os principais grupos de poluentes.

Para cada caso de reabilitação química devem ser ponderadas as condições hidrogeoquímicas do aquífero e o tipo de poluentes para analisar a viabilidade e as condições mais indicadas para a utilização de tecnologias químicas. O desenvolvimento do processo deve então basear-se numa rigorosa monitorização do desempenho das tecnologias e no ajuste constante das condições e agentes responsáveis pelo processo.

#### ***6.7.4 Oxidação***

A utilização de processos de oxidação para a reabilitação é efectuada para casos de poluição por compostos orgânicos. O processo consiste na transformação do composto orgânico original, noutros compostos, pela acção de agentes oxidantes. Os processos de oxidação aplicáveis utilizam ozono e peróxido de hidrogénio em conjunto com ultravioletas (Anderson e Dee, 1994).

Os processos de oxidação devem ser utilizados em água que contenham baixas concentrações em matéria orgânica e, ainda, para a reabilitação de águas contaminadas por cianetos.

Pelo facto dos processos de oxidação serem efectuados pela acção de microrganismos presentes no subsolo, este assunto será integrado nos processos de bioreabilitação desenvolvidos na secção seguinte.

### **6.7.5 Ionização**

Os mecanismos envolvidos na interacção entre os poluentes e a matriz sólida dependem, em parte, da capacidade dos poluentes se ionizarem. Ao contrário dos compostos inorgânicos, a maioria dos compostos orgânicos são não-polares, não se ionizando na água. Não obstante, alguns compostos orgânicos como os grupos ácidos, álcoois e aminas podem ionizar-se na água. No caso dos compostos químicos orgânicos, a sua forma iónica não é adsorvida pela matéria orgânica do solo, pelo que a ionização serve para aumentar a sua solubilidade na água (Kargbo, 1994).

O grau de ionização dos químicos orgânicos depende do pH, pelo que o valor de  $K_d$  está sujeito a alterações, mesmo assumindo como constante o conteúdo em matéria orgânica do solo. O grau de dissociação é dado pela constante de dissociação do ácido ( $K_a$ ). O mesmo tipo de cálculo pode ser efectuado para bases orgânicas, se o pH e a constante de dissociação da base ( $K_b$ ) são conhecidas.

Para ácidos orgânicos, a forma iónica está presente em quantidades significativas apenas quando o pH é superior ao valor:  $pK_a - 2$ . Para bases orgânicas, a forma iónica toma peso quando o pH é inferior a:  $pK_w - pK_b + 2$ , onde  $pK_w = -\log K_w$ , sendo  $K_w$  a constante de ionização da água (Kargbo, 1994).

A modelação do transporte de compostos orgânicos que ionizam deve ter em atenção não apenas as variações do pH no solo mas também a superfície específica e a carga iónica das formações do solo. A carga iónica apresentada pelos compostos orgânicos e inorgânicos é um factor que importa considerar para os cálculos da reabilitação já que é expectável que os

compostos catiónicos sejam mais facilmente adsorvidos pelos solos devido a carga positiva que apresentam, por contraste à carga negativa dos solos. Os compostos aniónicos são os mais móveis por serem menos retardados.

A criação das condições de pH e de Eh mais indicadas para a solubilização dos compostos poluentes, por forma a torná-los na sua forma mais solúvel, é um processo químico que pode ser utilizado em conjunto com a reabilitação física por bombagem de águas subterrâneas.

### ***6.7.6 Precipitação química***

#### *6.7.6.1 Considerações gerais*

A utilização de processos de precipitação química tem por objectivo, ao contrário das metodologias atrás descritas, a imobilização por precipitação, ainda que temporária, dos poluentes por forma a permitir a bombagem de água despoluída.

A adição de químicos para a transformação de compostos solúveis em compostos insolúveis até atingir o ponto de saturação e, conseqüente, provocar a sua precipitação é um processo que conta com uma larga aplicação prática no tratamento de águas residuais. A sua aplicação *in situ* é menos comum mas conhecem-se algumas aplicações práticas de sucesso para determinados compostos inorgânicos, nomeadamente metais. Este processo baseia-se na criação de compostos muito pouco solúveis, para um determinado pH, através da sua combinação com um dos três tipos principais de sistemas químicos: sulfuretos, carbonatos e hidróxidos.

A análise dos produtos de solubilidade dos diversos tipos de sais pouco solúveis (cf. Tabela 4.2) permite verificar serem os compostos formados com os sulfuretos os menos solubilizáveis, à excepção do arsénio, permitindo a precipitação da maioria dos inorgânicos na água. A utilização deste processo corre, no entanto, o risco de, com o aumento de oxigénio no sistema, oxidar os compostos para formar sulfatos, com conseqüente

resolubilização dos metais.

A precipitação de metais pesados por carbonatos pode ser conseguida para diversas condições de pH (Anderson e Dee, 1994). É um processo bastante promissor em teoria mas de difícil aplicação prática.

Dos três sistemas referidos, a formação de hidróxidos é o método mais largamente utilizado com adição de hidróxido de cálcio e de sódio como reguladores do pH (Canter e Knox, 1985).

Anderson e Dee (1994) apresentam uma extensa tabela com uma súmula das remoções de metais pesados da água conseguidas através da utilização de diversas técnicas de precipitação química.

Brantner e Cichon (1981, in Canter e Knox, 1985), elaboraram um estudo onde comparam os três diferentes processos de precipitação e a sua eficácia na remoção de metais. Segundo o mesmo estudo, de uma maneira geral, os sistemas que utilizam hidróxidos são os mais fiáveis e os processos de precipitação por sulfuretos, apesar de adequados para a maioria das situações, são complexos de manejar.

O grau de especiação é função de diversas variáveis incluindo o potencial redox e o pH da água e do solo, temperatura, concentração de metais, capacidade de troca catiónica do solo, da presença de matéria orgânica. Diferentes tipos de modelos matemáticos estão disponíveis, permitindo prever a forma de ocorrência de espécies químicas na água (MINTEQA2, WATEQ4F e PHREEQE). Com este tipo de modelos é possível prever as características químicas da água necessárias para criar condições de precipitação para um determinado elemento.

A utilização desta metodologia conta com uma vasta aplicação prática, em especial na remoção de metais das águas subterrâneas previamente à sua extracção.



Os processos de precipitação não se aplicam em situações onde a concentração de poluentes na água seja baixa. A precipitação é aplicável para os casos em que um determinado metal esteja presente na sua forma solúvel e possa ser convertido para uma forma menos solúvel. A descrição de alguns deste processos será efectuada nas secções seguintes.

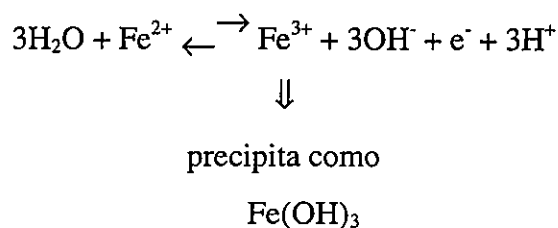
#### 6.7.6.2 Descrição de alguns processos mais utilizados

##### Vyredox

Os processos químicos de tratamento *in situ* por precipitação são utilizados essencialmente para a descontaminação de águas subterrâneas poluídas por metais. As características destes elementos, tais como a sua não degradação e a tendência para se acumularem nos seres vivos, tornam bastante complexa a sua redução por processos naturais no meio hídrico.

A presença de ferro e de manganés em furos de captação de águas subterrâneas constitui um dos principais problemas de contaminação de águas subterrâneas por metais.

O estado químico em que o ferro e o manganés ocorrem nas águas subterrâneas depende das formações litológicas por onde circula, das condições hidrológicas do local e, também, das condições físicas, químicas e biológicas do meio envolvente. Quando as condições de um local são propícias para que as águas de recarga sejam ricas em ferro, a estabilidade deste elemento vai sofrer alterações à medida que migra em profundidade, devido à natural diminuição do conteúdo em oxigénio. Nessas condições, o ferro ferroso é a forma solúvel mais estável. O ferro férrico constitui a forma insolúvel do ferro na água. O equilíbrio entre estas duas formas é dado pela equação:



A estabilidade do manganés tem um comportamento idêntico à do ferro, apenas variando os valores de oxidação-redução e de pH para os quais se encontram em equilíbrio.

A técnica de reabilitação *in situ* mais utilizada para a imobilização do ferro e do manganés nas águas subterrâneas foi desenvolvida por Hallberg e Martinell (1976) e designa-se por Vyredox. Esta técnica, esquematicamente representada na Fig. 6.6, baseia-se na alteração dos valores de pH e de Eh do meio envolvente das captações de águas subterrâneas, de modo a provocar a reacção química do ferro e do manganés, do estado solúvel para o estado insolúvel. Isto é, o Eh e o pH são mantidos de forma suficientemente elevada para provocar a precipitação do ferro e do manganés para o seu estágio mais oxidado, ficando retidos no solo por precipitação. A água que é captada nos furos fica, assim, livre destes iões. Neste processo, o ferro precipita primeiro, na zona mais afastada da captação, com Eh mais baixo (Fig. 6.7).

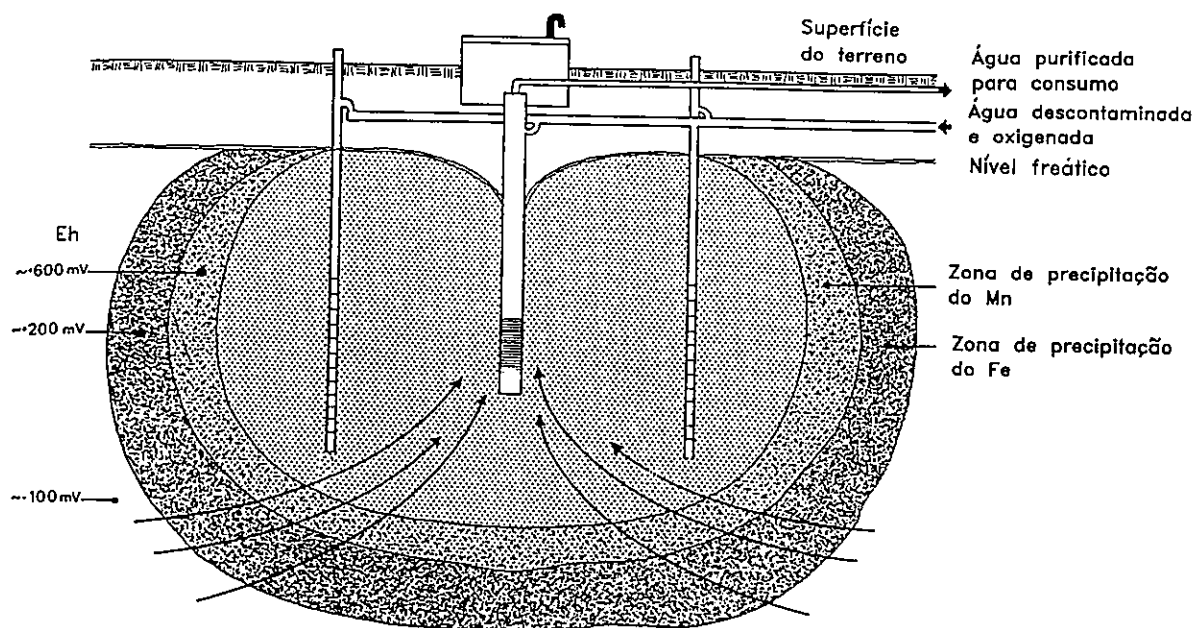


Fig. 6.6 - Corte transversal esquemático de um aquífero durante a reabilitação com o método Vyredox, com a indicação da zona de precipitação do ferro e do manganés (extraído de Hallberg e Martinell, 1976)

O processo de alteração das condições químicas do meio só é possível com a ajuda de bactérias capazes de oxidar o ferro e o manganés. O número de bactérias aumenta com a proximidade da captação, proporcionando-se aí a oxidação do manganés, que se processa

para valores de Eh mais elevado. Desta forma, o processo é favorável à remoção de ferro numa fase inicial, seguindo-se a oxidação do manganés.

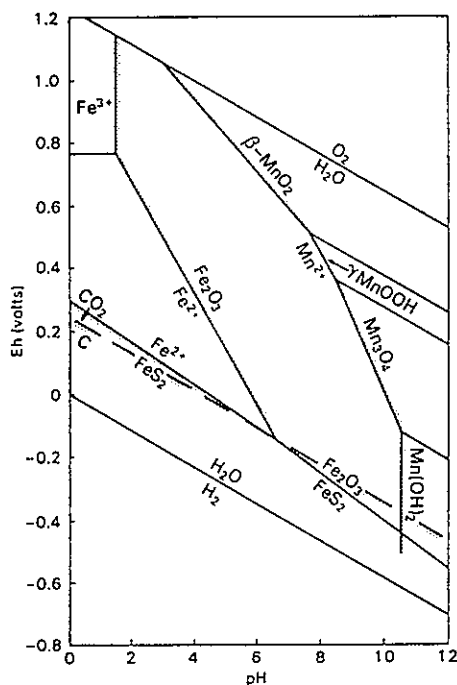


Fig. 6.7 - Diagrama pH/Eh para o ferro e o manganés (Alloway, 1990)

A água subterrânea é filtrada na área envolvente da captação, local onde ocorre o tratamento, sendo o ferro e o manganés retidos no solo.

Na prática, este processo é conseguido da seguinte forma, utilizando um ou mais captações de abastecimento (Hallberg e Martinell, 1976). Cada captação é rodeada de furos de aeração, cujo número depende das condições hidrogeológicas e hidrogeoquímicas. Os furos de aeração são responsáveis pela introdução de água rica em oxigénio e desprovida de dióxido de carbono, metano e outros gases. Esta aeração deve ser efectuada com um oxigenador próprio para o efeito, durante geralmente cerca de 20 horas consecutivas. O tempo de espera, durante o qual se produzem as reacções químicas necessárias, deve ser de cerca de 4 horas. Após esse período, a água tratada poderá ser captada. A água com baixo teor em ferro e manganés dura cerca de 2 semanas, dependendo de caso para caso. Quando se detecta novamente a sua presença, deve proceder-se a novo tratamento. Em regra, o volume de água a introduzir para um tratamento para cerca de 2 semanas deve ser equivalente ao volume de água bombeada nas captações durante um período de 24 horas.

Esta técnica foi desenvolvida na Finlândia e tem larga aplicação em diversos países europeus, nomeadamente na Suécia.

### ***6.7.7 Exemplos de utilização conjunta de tecnologias químicas/biológicas e químicas/físicas***

#### *6.7.7.1 Considerações gerais*

A utilização conjunta de processos físicos, químicos e biológicos tem por objectivo melhorar o desempenho global das técnicas. O movimento dos poluentes entre a água e a matriz porosa pode ser controlado por diferentes processos químicos e biológicos atrás mencionados. A manipulação desses processos pode ser conseguida pela adição de determinados reagentes ao meio através de furos de injeção e também por outro tipo de acções, de que é exemplo a electromigração.

Uma das áreas de grande interesse na reabilitação de aquíferos poluídos reside na utilização conjunta de processos químicos e biológicos. O subsolo, zona onde a matéria viva é abundante, é muito frequente verificar-se a ocorrência de reacções químicas desencadeadas por diferentes organismos capazes de alterar o estado de oxidação de diversos compostos e de, assim, alterar o seu comportamento e solubilidade na água. Esta matéria será explorada numa secção posterior. Não se quis contudo deixar de fazer referência a um dos mais importantes processos químicos de reabilitação desencadeado por acções biológicas para produzir a desnitrificação de águas subterrâneas.

#### *6.7.7.2 Processos químicos/biológicos*

### **Desnitrificação de águas subterrâneas**

A remoção *in situ* de nitratos de águas subterrâneas por processos de desnitrificação é essencialmente conseguida através da reacção química da redução dos nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) a

azoto gasoso (N<sub>2</sub>) por acção biológica (Rohmann e Sontheimer, 1985; Mariotti, 1986; van der Hoek e Klapwijk, 1987; van der Hoek *et al.*, 1988 e Hiscock *et al.*, 1991).

Numerosos casos de aplicação destes métodos são conhecidos nos Estados Unidos e na Europa, com a obtenção de resultados bastante satisfatórios (Mariotti, 1986; van der Hoek e Klapwijk, 1987; van der Hoek *et al.*, 1988; Dahab, 1991a; Dahab, 1991b; Hamon e Fustec, 1991; Hiscock *et al.* 1991 e Korom, 1992).

A desnitrificação é um processo de cariz biológico que resulta da acção de bactérias desnitrificadoras, heterotróficas e autotróficas. São as primeiras as mais activas. Os diferentes tipos de bactérias distinguem-se umas das outras pelo facto de as primeiras utilizarem a oxidação de compostos orgânicos como fonte de energia e as segundas utilizarem material inorgânico para o mesmo fim (Hamon e Fustec, 1991 e Hiscock *et al.*, 1991). As *Pseudomonas* são um tipo de bactérias que permite uma activa desnitrificação dos ambientes naturais. Outros importantes grupos são as *Alcaligenes* e as *Flavobacterium*. Uma bactéria autotrófica típica é a *Thiobacillus denitrificans* (Hiscock *et al.*, 1991). As reacções que traduzem os processos de desnitrificação encontram-se transcritas no quarto capítulo. A desnitrificação utilizando bactérias autotróficas põe alguns problemas a nível industrial, sendo um método pouco utilizado apesar de poder apresentar resultados satisfatórios.

Os processos de desnitrificação em aquíferos, *in situ*, baseiam-se na utilização da própria formação geológica do aquífero da área em torno de um determinado furo de captação, como um reactor natural da desnitrificação. As bactérias desnitrificadoras, naturalmente presentes no meio subterrâneo, são incrementadas pela injeção de uma fonte de energia capaz de acelerar o processo (Hamon e Fustec, 1991). A fonte de carbono é injectada a uma determinada distância do furo de captação por forma a permitir o processamento dos fenómenos de desnitrificação durante o seu percurso no subsolo. Numa primeira fase deve verificar-se apenas o consumo do oxigénio disponível, mas quando este valor desce abaixo dos 2 mg/l, torna-se possível o início do processo de transformação das diversas etapas da passagem de nitrato para azoto gasoso (Hamon e Fustec, 1991 e Hiscock *et al.*, 1991).

Os processos de remoção *in situ* do nitrato das águas subterrâneas consistem na estimulação artificial do processo de desnitrificação pela adição de substâncias capazes de acelerar as reacções. Estas tecnologias utilizam o aquífero como meio de suporte para a desnitrificação e ainda para o tratamento secundário como a filtração, a degradação de orgânicos residuais e a reaeração da água desnitrificada, antes da sua extracção (Hiscock *et al.*, 1991). Desta forma, o tratamento *in situ* possui a vantagem de, em relação aos processos de extracção e tratamento posterior da água, efectuar além da desnitrificação ainda o tratamento secundário da água. Uma outra vantagem do tratamento *in situ* é a fraca oscilação da temperatura no subsolo, mantendo a eficiência do tratamento.

Diversos estudos têm sido realizados no sentido de utilizar a desnitrificação de uma forma sistemática, através da instalação de furos adicionais em torno do furo de captação, para injectar uma fonte de energia orgânica de carbono. O sucesso deste tipo de processos é bastante satisfatório, dependendo contudo das condições geológicas presentes (Rogalla *et al.* 1991).

Hiscock *et al.* (1991) apresenta um conjunto diversas experiências levadas a cabo em diversos países onde foram utilizados diferentes processos para a desnitrificação *in situ*. Os métodos diferem entre si pelo número de furos de injeção utilizados, pelo tipo de orgânico introduzido no sistema e pela injeção de água no sistema de forma contínua ou intermitente. Os métodos podem dividir-se em dois grupos que utilizam: (1) dois furos e (2) um sistema de furos. No primeiro método é utilizado um furo onde é processada a injeção e outro furo onde é captada água. O método que utiliza um sistema de furos consiste no envolvimento da captação por um conjunto de furos de injeção.

"Daisy" é a designação geralmente utilizada para o processo de desnitrificação com um sistema de furos à volta do furo de captação. Os trabalhos realizados através deste sistema (Janda *et al.*, 1988 in Hishcock *et al.*, 1991) utilizaram metanol e sacarose como nutriente nos furos de injeção. Os resultados obtidos foram pouco satisfatórios, variando entre 10 e 75% de remoção, para condições de concentração de azoto iniciais de 22,6 mg N/l. A

sacarose revelou pouca aptidão para este tipo de processo.

Uma outra variante do processo descrito é o sistema "nitredox", semelhante ao "vyredox" descrito para a remoção de ferro e manganés (Halberg e Martinell, 1976). No "nitredox" a água contendo metanol é injectada através de um anel de furos exterior e a água sem gases é injectada num conjunto de furos interno. A desnitrificação ocorre no anel exterior redutor enquanto que a oxidação do nitrito residual e a remoção de azoto ocorre no anel interno. Os casos de aplicação desta metodologia, na Áustria (Hiscock *et al.*, 1991), apresentam bastante satisfatórios e sem fenómenos de colmatção dos poros do material envolvente. Foram utilizados 16 furos no total, onde se injectou metanol como fonte energética, obtendo-se uma redução de 75%.

Os principais factores que afectam o desempenho desta tecnologia são a concentração química natural da fonte de energia orgânica, a distância da injeção ao furo de captação e o regime hidráulico em presença. A desnitrificação por acção biológica implica a presença de uma fonte de carbono capaz de fornecer a energia necessária ao metabolismo biológico e em ambientes anóxicos.

A acção das bactérias desnitrificadoras é condicionada por um conjunto de factores que interferem no seu desempenho. Os factores que podem interferir positivamente nos processos de desnitrificação podem sintetizar-se em: (1) ambientes com pouca quantidade de oxigénio (segundo MacRae (1957) in Hiscock *et al.* (1991) e Hamon e Fustec (1991), acima dos 0,2 mg/l de concentração em oxigénio na água há inibição do processo de redução dos nitratos); (2) a presença de carbono orgânico, ou de material oxidável, em quantidade suficiente; (3) o pH entre 7,0 e 8,0 e (4) temperaturas elevadas, de preferência acima dos 25°C (no entanto, segundo Hiscock *et al.*, 1991 observa-se desnitrificação também entre os 0 e 5°C).

A remoção de nitratos através de desnitrificação *in situ* requer a adição de uma fonte de carbono capaz de manter as condições apropriadas para o desenvolvimento das bactérias.

Nos estudos efectuados até ao momento, o metanol (CH<sub>3</sub>OH) e o ácido acético têm sido as fontes orgânicas mais utilizadas. O hidrogénio e o sulfureto são as fontes inorgânicas mais utilizadas.

A possível formação de matéria orgânica insolúvel e de alguns produtos residuais solúveis com possibilidade de colmatção (*clogging*, em terminologia anglo-saxónica) dos poros das formações envolventes é o principal aspecto responsável pela não total comercialização desta tecnologia. O sucesso dos processos de desnitrificação *in situ* estão dependentes das restrições causadas pela acumulação de matéria biológica e de gases na matriz do aquífero (Hiscock *et al.*, 1991; Hamon e Fustec, 1991, Soares, 1988 e Soares *et al.* 1991). Soares *et al.* (1991) apresenta um estudo laboratorial em que são criados os fenómenos envolvidos na desnitrificação *in situ* de aquíferos. Neste trabalho conclui-se que o principal responsável pela colmatção é a libertação de gases durante a desnitrificação. Segundo o mesmo autor, a remoção dos gases acumulados permite aumentar significativamente a permeabilidade do meio; a acumulação de biomassa é um fenómeno menos relevante na diminuição de permeabilidade. No estudo referido os autores concluem ainda que em sistemas de aplicação *in situ* desta tecnologia, a aplicação intermitente da água com a fonte de carbono será vantajosa na medida em que permite evitar a formação de grandes concentrações de gases e a consequente alteração do regime de escoamento causada pelas pressões assim geradas.

Hiscock *et al.* (1991) apresenta a variação da quantidade de azoto que é possível retirar da água através de um tratamento por desnitrificação *in situ* que varia entre 0,7 g a 4 g N/h.

Segundo Korom (1992), para que ocorra a desnitrificação natural é necessário: (1) a presença de óxidos de azoto (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO e N<sub>2</sub>O); (2) a presença de bactérias com capacidade metabólica; (3) dadores de electrões e (4) condições anaeróbias ou baixa disponibilidade de oxigénio.

Do exposto, pode concluir-se que a desnitrificação natural das águas subterrâneas é um fenómeno que é passível de ocorrer em determinadas condições de pH, Eh e temperatura,



estando limitado pela disponibilidade de carbono orgânico. Actualmente existe ainda alguma controvérsia no que respeita à capacidade natural de desnitrificação da água do subsolo. Hiscock *et al.* (1991) defende que a desnitrificação natural é insuficiente para combater a contaminação em  $\text{NO}_3^-$  (valor potencial médio do subsolo até 3 mg N/l). Korom (1992), por seu lado, apresenta uma súpula de casos de estudo evidenciando o contrário; o mesmo autor defende a tese de que, em determinadas condições, a redução da contaminação por nitratos pode ser um processo suficiente para combater a poluição em aquíferos.

#### 6.7.7.3 Processos químicos/físicos

##### Electromigração

A electromigração é um método de reabilitação *in situ* que tem por objectivo concentrar os poluentes na água antes se proceder à sua bombagem. A sua aplicação é, assim, efectuada conjuntamente com as técnicas de bombagem e de tratamento, permitindo diminuir o volume de água a extrair, ao concentrar os sais muito solúveis que de outra forma dificilmente se poderiam extrair.

O método baseia-se na aplicação de um potencial eléctrico de baixa voltagem em eléctrodos de carbono, ou metálicos removíveis, colocados no interior de furos instalados num aquífero poluído (Runnells e Wahli, 1993). Sob a influência do campo eléctrico gerado, os catiões migram através da matriz porosa para o pólo negativo e os aniões para o pólo positivo (Fig. 6.8).

O método de electromigração proposto por Runnells e Larson (1986) é potencialmente aplicável a todos os poluentes com carga eléctrica, presentes nas águas subterrâneas. Contudo, são as espécies não reactivas e altamente solúveis como os sulfatos, os nitratos, os cloretos e o sódio, as que exibem melhores condições de aplicação. Também os metais, em especial quando presentes em quantidades elevadas, podem ser tratados por este método, nomeadamente o cobre, o zinco, o crómio, o chumbo, o cádmio e o mercúrio (Lageman, 1991).

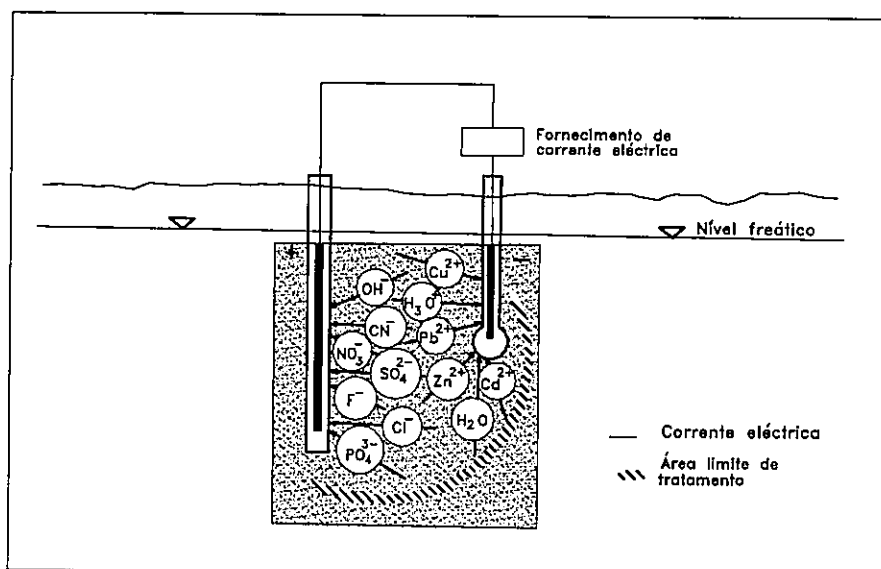


Fig. 6.8 - Representação esquemática da aplicação da electromigração na zona saturada

A capacidade de migração dos iões no seio do campo eléctrico depende de diversos factores que incluem o potencial entre os eléctrodos, a concentração dos iões na água e a mobilidade iónica das espécies dissolvidas.

O desempenho dos processos de electromigração depende, em grande parte, da relação entre a carga eléctrica das espécies que se pretendem remover e a corrente gerada por todas as outras espécies iónicas em solução (Runnells e Wahli, 1993). Quanto maior for a corrente eléctrica gerada pelas espécies iónicas maiores, menor é a eficácia de remoção de compostos pouco concentrados na água. Uma medida quantitativa da fracção de corrente gerada por uma espécie iónica em solução é o número de transferência  $t_i$  (Bard e Faulkner, 1981, in Runnells e Wahli, 1993):

$$t_i = \left[ (\mu_i Z_i C_i) / \sum_{j=1}^n \mu_j Z_j C_j \right]$$

onde  $\mu_i$  é a mobilidade iónica do ião  $i$  ( $\text{cm seg}^{-1} \text{V}^{-1}$ )

$Z_i$  é a carga iónica (coulombs)

$C_i$  é a concentração de  $i$  na água ( $\text{mol/L}$ )

O número de transferência descreve a fracção de corrente total gerada pela espécie *i*; a sua dependência da concentração evidencia o melhor desempenho destas tecnologias para os poluentes presentes em maiores quantidades. O número de transferência depende ainda da mobilidade iónica e da carga iónica.

As variáveis hidrogeológicas como a porosidade e a permeabilidade do aquífero condicionam igualmente o fluxo de iões (Runnells e Wahli, 1993). As condições hidrogeológicas mais favoráveis à aplicação deste tipo de metodologia são aquíferos livres pouco profundos e arenosos com escoamento da ordem dos 0,5 m/d, onde a zona poluída e as concentrações dos poluentes estejam claramente definidas (Runnells e Wahli, 1993).

Apesar do potencial oferecido por esta metodologia, a sua aplicação *in situ* e para a zona saturada, apenas é referida por Runnells e Larson (1986) e Runnells e Wahli (1993). Aqueles autores analisam, pela primeira vez, em ensaios laboratoriais, o desempenho da electromigração na zona saturada. Outros trabalhos haviam já sido desenvolvidos para a electromigração em solos, nomeadamente por Lageman (1991).

A aplicação *in situ* das tecnologias de electromigração apresentam alguns aspectos que podem inviabilizar ou condicionar a sua utilização (Runnells e Wahli, 1993): (1) possibilidade de corrosão e de dissolução do ânodo, como efeito da elevada corrente e dos valores extremos do pH; (2) número de eléctrodos necessários; (3) custos associados à electricidade necessária; (4) fluxo subterrâneo demasiado elevado (o ideal seria inferior a 1 m/d) é capaz de impedir a migração dos iões para os eléctrodos e (5) precipitação de metais de forma a provocar a colmatação das formações em torno do furo. Estes e outros factores devem ainda ser investigados no sentido de determinar se esta é uma técnica economicamente viável.

## 6.8 BIOTECNOLOGIAS DE REABILITAÇÃO *IN SITU*

### 6.8.1 Considerações gerais

As biotecnologias de reabilitação *in situ* constituem o terceiro e último ramo principal que, conjuntamente com as tecnologias físicas e químicas descritas nas secções precedentes, integram o conjunto das medidas globais de reabilitação de aquíferos poluídos.

A reabilitação de áreas poluídas através de tratamentos biológicos apresenta muitas vantagens e tem vindo a tornar-se uma alternativa com crescente popularidade em diversos países da Europa e dos Estados Unidos.

A biodegradação é um processo que ocorre naturalmente no subsolo. A utilização do potencial oferecido pelos sistemas biológicos (biomassa, enzimas, microrganismos, etc.) para a biodegradação controlada de diversos contaminantes orgânicos presentes nas águas subterrâneas, teve o seu início na década de 80, apesar de ter sido patenteada e utilizada para os hidrocarbonetos, por Raymond R.L., nos Estados Unidos, já na década de 70 (Thomas e Ward, 1989). Desde então, uma série de novas tecnologias e de conceitos foram desenvolvidos e são apresentados neste capítulo.

O objectivo básico das tecnologias de degradação biológica *in situ* é estimular os processos microbiológicos de degradação de compostos orgânicos, naturalmente em curso no subsolo, pela estimulação artificial da actividade dos microrganismos aí presentes e da criação das condições necessárias ao seu funcionamento, visando diminuir a poluição; algumas tecnologias consideram também a introdução no subsolo de novos microrganismos aclimatizados.

O objectivo principal da biodegradação é a conversão de poluentes orgânicos em biomassa ou em produtos inofensivos do metabolismo microbiano, como o dióxido de carbono, metano e sais inorgânicos. A redução dos efeitos tóxicos dos poluentes orgânicos é conseguida pela mineralização dos poluentes orgânicos, isto é a sua conversão em dióxido

de carbono e água. Contudo, em muitos sistemas não se atinge necessariamente a mineralização de todos os poluentes, mas a remoção dos poluentes mais móveis, incluindo solventes, deixando os de mais baixa solubilidade e de maior peso molecular que são geralmente menos tóxicos (Ellis, 1992).

A bioreabilitação depende da alteração das condições físicas, químicas e biológicas no subsolo, por forma a otimizar a actividade biológica. Deste modo, o sucesso na sua aplicação depende não apenas dos processos de degradação microbiológica, mas também da compreensão das complexas interacções entre os poluentes, a dinâmica do subsolo e a população microbiológica presente (Baker e Herson, 1990).

Ao contrário de diversas tecnologias de descontaminação que transferem desperdícios de um local para outro, a biodegradação é uma tecnologia que permite a descontaminação através da destruição parcial ou total dos contaminantes *in situ* (Thomas e Ward, 1989). O benefício mais significativo deste tipo de tecnologias é o de evitar o recurso à remoção física dos solos e/ou da água poluída, o que reduz os custos associados e o risco para a saúde pública resultante do transporte e do manuseamento de substâncias perigosas (Wilson *et al.*, 1986).

Nas secções seguintes são exclusivamente introduzidos os processos de bioreabilitação *in situ* de compostos orgânicos que presentemente se conhecem. Apresentam-se os aspectos principais dos diversos processos, as suas possíveis aplicações práticas e os potenciais problemas a elas associados. Importa realçar que grande parte das tecnologias que são referidas se encontram numa fase incipiente e emergente, por vezes com ensaios realizados apenas em laboratório e, ainda, não testados *in situ*. Por outro lado, muitas vezes nos casos em que há informação sobre diversas experiências *in situ*, os dados recolhidos não permitem mais que evidenciar os factores mais importantes em cada processo, sendo a sua quantificação ainda difícil.

A bioreabilitação *in situ* integra geralmente mais do que uma tecnologia. O tratamento engloba a recolha das águas subterrâneas poluídas e o seu tratamento à superfície (biológico,

químico e/ou físico) para posterior injeção e recirculação no subsolo.

No texto que se apresenta sobre metodologias de bioreabilitação *in situ*, pretende-se contribuir para compor as ideias e experiências efectuadas neste domínio, em diversas áreas em todo o mundo. O actual estado de conhecimentos e o próprio domínio heterogéneo e sujeito a fenómenos físicos, químicos e biológicos tão distintos como é o caso dos aquíferos, não permite, ainda, apresentar uma quantificação causa-efeito, isto é a quantificação das condições exactas capazes de desencadear determinada acção de reabilitação. Esta análise deverá ser efectuada com base num conhecimento muito profundo das variáveis mais importantes para as diversas técnicas - que são referidas no texto - e dos intervalos óptimos para o incremento dos processos e, ainda, na sensibilidade do responsável pelo processo.

Remete-se o leitor para os casos de estudo efectuados para as diversas técnicas que permitem dar algumas orientações mais específicas sobre os procedimentos a ter. É uma área extremamente promissora, com bastantes experiências de sucesso, mas que necessita de um claro investimento para a sua consolidação.

É expectável que, a curto prazo, haja um significativo incremento dos conhecimentos neste domínio e que seja dado um passo em frente no sentido de quantificar as variáveis e os processos de bioreabilitação.

### ***6.8.2 Aspectos globais sobre a aplicação de biotecnologias de reabilitação in situ***

#### ***6.8.2.1 Requisitos para a aplicação de biotecnologias de reabilitação in situ***

As condições necessárias à actividade microbiológica no subsolo relacionam-se com cinco parâmetros principais: a presença de microrganismos aclimatizados, o potencial redox, o pH, a presença dos aclimatizados receptores de electrões, a permeabilidade do meio e a

presença de uma fonte mínima de energia orgânica.

A presença de um elevado e diversificado número de microrganismos no subsolo é um dado recentemente adquirido. A densidade da população bacteriológica em aquíferos não contaminados pode ir até cerca de  $10^6$  organismos/g de solo seco (Ghiorse e Balkwill, 1983, in Wilson *et al.*, 1986). A presença de microrganismos aclimatizados não constitui, assim, geralmente um problema, apesar de para alguns poluentes persistentes poder não existir a microflora adequada à sua degradação.

O pH pode afectar a adsorção de compostos ionizáveis e limitar o tipo de microrganismos existentes no subsolo (cf. capítulo quarto). As condições de potencial redox e de pH devem estar dentro de intervalos específicos que permitam o crescimento das bactérias mas, por outro lado, impeça o aumento da concentração de agentes inibidores, como por exemplo os metais pesados, até níveis tóxicos. A maioria das bactérias do subsolo preferem valores de pH entre 6,5 e 8, apesar de se poderem adaptar a condições ligeiramente diferentes destes limites (Barbee, 1994).

A presença de oxigénio ou de outros receptores de electrões é essencial para que se processe a biodegradação dos poluentes orgânicos. Os principais são o ar, o oxigénio, o peróxido de hidrogénio e o nitrato. As concentrações indicadas para a biodegradação dependem do poluente e do meio em que se insere.

No que diz respeito às condições geológicas do meio, a permeabilidade é o parâmetro de maior relevância para o sucesso de um tratamento por biorecuperação *in situ*. A sua importância deve-se à necessidade de circulação dos diversos intervenientes - nutrientes, água, oxigénio e microrganismos - no processo de biodegradação no subsolo.

Diversas opiniões existem quanto à gama de variação dos valores de permeabilidade. Staps (1991) apresenta variações de permeabilidades das formações entre  $10^{-2}$  e  $10^{-5}$  m/s, sendo a maioria de uma ordem de magnitude entre  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$  m/s; o mesmo autor considera ser  $10^{-5}$

m/s, o valor mínimo de permeabilidade para não impedir o sucesso numa operação de biorecuperação. Thomas e Ward (1989), por seu lado, referem que para uma tecnologia de biorecuperação ser viável, o valor da condutividade hidráulica das formações deve ser superior a  $10^{-6}$  m/s; materiais com permeabilidades inferiores podem reter quantidades significativas de contaminantes, mas estão pouco em contacto com a solução injectada, pelo que dificilmente os degradam. Em termos gerais,  $10^{-5}$  m/s é o valor aceite para o limite mínimo de permeabilidade visando-se uma aplicação bem sucedida de biorecuperação *in situ*. Aplicações com melhores resultados são conseguidas em formações essencialmente arenosas ou em aquíferos muito fracturados, onde a permeabilidade é maior.

Quando o sistema considera a circulação de ar, a permeabilidade deverá ser superior a  $10^{-8}$  m/s (Kirkpatrick e Mckee, 1993).

Outra importante questão para a biodegradação é a existência de uma concentração de uma fonte de energia orgânica que permita a extracção da energia necessária à manutenção da actividade biológica dos organismos responsáveis pelo processo de biodegradação. A presença de uma concentração de uma fonte de energia orgânica abaixo dos valores mínimos exigidos pode provocar um significativo decréscimo da população e, conseqüentemente, da eficácia da reabilitação.

Os compostos orgânicos podem ser biodegradados quer como uma fonte primária de energia orgânica que simultaneamente é objecto de degradação, sob condições aeróbias ou anaeróbias, quer como um fonte secundária de energia orgânica cuja degradação depende da biotransformação de outros componentes (fonte primária de energia orgânica) que são a sua principal fonte de energia, fenómeno denominado co-metabolismo.

Bouwer *et al.* (1988) referem que a utilização da própria poluição como a fonte primária de energia orgânica para o metabolismo microbiano é aplicável nos casos de contaminação de águas subterrâneas onde se verifica a presença de compostos orgânicos muito degradáveis (glucose, acetona, fenóis, benzeno, tolueno, xilenos, cloreto de vinilo, clorobenzeno, etc.) e



em concentrações superiores a 10 mg/l. McCarty *et al.* (1981) prevêem que a concentração mínima necessária para a manutenção da actividade das bactérias é da ordem da fracção de mg/l a vários mg/l, dependendo do tipo de fonte de energia orgânica.

Nos casos em que os poluentes orgânicos existem em concentrações inferiores ao valor da fonte de energia orgânica mínima necessária, a biotransformação pode processar-se apenas se forem co-metabolizados como fonte secundária de energia orgânica, sendo necessário para o efeito, a presença de uma abundante fonte primária de energia orgânica e de bactérias capazes de transformar ambos os diferentes tipos de fontes de energia orgânica primária e secundária (Mackay *et al.*, 1985). A fonte primária de energia orgânica pode ser o metano ou o propano injectado na água. É assim, possível reduzir a concentração de um poluente orgânico cuja concentração inicial é da ordem de µg/l (McCarty *et al.*, 1981).

A bioreabilitação serve para melhorar o maior número possível destes factores que podem limitar os processos de biodegradação, através da optimização das condições ambientais.

#### 6.8.2.2 Limitações na aplicação de biotecnologias de reabilitação *in situ*

A aplicação de biotecnologias de reabilitação *in situ* a casos reais, apesar das reconhecidas e largamente aceites vantagens é, ainda, restrita. MacDonald e Kavanaugh (1994) atribuem esta relutância essencialmente às dificuldades levantadas pela heterogeneidade do meio onde se localizam as águas subterrâneas e à diversidade de poluentes, factores que estão na origem do sucesso condicionado, quando não mesmo da impossibilidade, de aplicação prática da teoria.

Diversos autores têm questionado recentemente se a completa reabilitação de águas subterrâneas, isto é para níveis de qualidade da água para consumo humano, é praticável através de sistemas de bombagem e de tratamento ou através de bioreabilitação (Travis e Doty, 1990; Olsen e Kavanaugh, 1993 e MacDonald e Kavanaugh, 1994).

Os principais problemas associados a este tipo de tecnologias prendem-se com: (1) a dificuldade de uma correcta avaliação da actividade microbiológica no subsolo; (2) as heterogeneidades físicas do meio e a dificuldade em caracterizá-lo; (3) a presença de líquidos com densidades diferentes da água e nela imiscíveis (LNAPLs e DNAPLs); (4) a difusão de poluentes para regiões de difícil acesso e (5) a adsorção de poluentes à matriz sólida.

A avaliação da actividade microbiológica em processos de bioreabilitação é usualmente efectuada através da análise dos níveis de contaminação e dos microrganismos presentes, em média, no local, verificando a sua potencial capacidade para os degradar. Esta análise pode conduzir a conclusões erróneas sendo o comportamento dos microrganismos no laboratório e no subsolo diferente, nomeadamente pelo facto de as condições *in situ* poderem ser menos favoráveis. Além disso, este tipo de procedimento não tem em conta os processos físicos como a volatilização e o transporte em solução. MacDonald e Rittmann (1993) apresentam uma síntese das possíveis dificuldades de avaliação da biodegradação *in situ*.

A heterogeneidade que caracteriza as formações geológicas no subsolo, na zona vadosa e na zona saturada torna extremamente vasto o tipo de processos de circulação e de transporte de poluentes. Este aspecto dificulta a concepção dos sistemas de reabilitação e implica a sua análise para cada situação, em função da caracterização do local.

O tipo e a fonte de poluentes são o segundo aspecto principal a considerar para a análise da reabilitação de uma área. As suas propriedades são as principais responsáveis pelo seu comportamento desde que são introduzidos no subsolo.

A biodegradação *in situ*, uma vez que é um processo que lida com a despoluição de contaminantes orgânicos é muitas vezes confrontada com a poluição de LNAPLs e DNAPLs (cf. capítulo quarto). A recuperação de LNAPLs e DNAPLs como produtos livres é importante, não só a nível dos aquíferos mas também do subsolo. Os contaminantes orgânicos que existem no subsolo podem aparecer sob três tipos de fases diferentes: (1) fase

líquida imiscível; (2) fase adsorvida e (3) fase dissolvida (cf. capítulo quarto). Deve ser examinada a sua distribuição em termos de volume afectado pela contaminação e pela quantidade de poluente em cada uma das fases.

A circulação das águas subterrâneas é o principal mecanismo de distribuição da poluição, uma vez atingida a zona saturada. A sua elevada mobilidade permite um maior alastramento da poluição quando comparado com a distribuição da poluição noutras fases. A dissolução na água apesar de atingir elevados volumes, contém, no entanto, apenas uma pequena fracção do produto total (1 a 5%) (Tabela 6.3). A maioria da poluição orgânica existe sob outras duas formas: na fase livre e adsorvido a partículas sólidas (cf. Tabela 6.3).

Tabela 6.3 - Exemplo da distribuição de um derrame de gasolina, nas diferentes fases<sup>a</sup>  
(adaptado de Wilson e Brown, 1989)

Fase	Volume poluído (%)	Poluente (%)
Fase livre	1	62
Adsorvido (solo)	20	33
Dissolvido (água)	79	1-5

<sup>a</sup> aquífero arenoso cuja profundidade média do nível freático é de 4,5 m

A presença deste tipo de poluentes na zona vadosa e numa fase livre sobre a superfície freática pode actuar como uma fonte de poluição contínua para as águas subterrâneas (Olsen e Kavanaugh, 1993), pelo que é essencial que se proceda à remoção dos produtos livres antes de dar início à biorecuperação.

Associada à utilização de processos de bombagem, surgem também algumas complicações pela alteração dos padrões iniciais de circulação das águas subterrâneas. A remoção de contaminantes com densidades diferentes das da água em formações heterogéneas, implica que a circulação de água se processe nas áreas onde a permeabilidade é mais elevada, causando paralelamente uma lenta difusão de água e de poluição das áreas menos permeáveis para as mais permeáveis. Deste movimento resultam novas fontes de contaminação de baixa concentração.

Outro tipo de processo que apresenta uma lenta desadsorção de poluentes é a difusão de zonas de água imóvel para zonas móveis que causam uma permanente libertação de poluição que devem ser considerados na aplicação de biotecnologias de reabilitação.

Além das limitações impostas pela inexistência das condições referidas nos requisitos para a aplicação deste tipo de biotecnologias, alguns outros factores podem funcionar como aspectos que limitam o sucesso dos resultados da aplicação de biotecnologias: a presença de metais pesados em concentrações elevadas dos quais se destaca o ferro e o manganés e a concentração em azoto.

A presença de metais pesados pode ser determinante não apenas por poder apresentar-se em níveis tóxicos, que inibem a actividade dos microrganismos, mas também porque a sua presença pode sofrer alterações, induzidas pelo próprio processo de bioreabilitação. Exemplo disso é a presença de ferro e de manganés em quantidades elevadas que, em condições aeróbias, precipitam, podendo causar a colmatação dos poros da matriz sólida e, assim, diminuir a permeabilidade do meio.

A ausência de nutrientes inorgânicos como o azoto e o fósforo podem constituir um factor limitativo ao interferir na relação carbono/azoto/fósforo (C:N:P) (Staps, 1991). Este facto deve-se à possível interferência no processo de transformação da poluição em biomassa.

Por outro lado, a actividade dos microrganismos pode ser inibida ou mesmo causar a sua morte quando as concentrações de poluentes são elevadas (Lee *et al.*, 1988), nomeadamente por efeitos de toxicidade. A biodegradação ocorre, portanto, essencialmente nas zonas poluídas onde a concentração de poluentes é mais diluída.

### 6.8.2.3 *Investigação preliminar à aplicação da bioreabilitação*

A decisão da aplicabilidade de uma metodologia de bioreabilitação *in situ* a um aquífero poluído deve ser efectuada após uma cuidada análise do local em termos de parâmetros

microbiológicos, hidrogeológicos e físico-químicos. Os parâmetros a considerar devem ser os seguintes (Staps, 1991):

- ◆ hidrogeologia - permeabilidade, dispersão de contaminantes, níveis freáticos e escoamento;
- ◆ microbiologia - número de microrganismos por volume, presença de bactérias nitrificadoras e desnitrificadoras e de degradadores de hidrocarbonetos;
- ◆ carência química e biológica de oxigénio;
- ◆ carência de nutrientes;
- ◆ grau de degradação de poluentes;
- ◆ biodisponibilidade.

Os parâmetros relacionados com a actividade biológica são muito importantes quando se perspectiva a utilização de tecnologias de bioreabilitação. O número de microrganismos activos são importantes indicadores da capacidade potencial de biodegradação do subsolo.

Um conjunto de parâmetros físicos e químicos como a permeabilidade, o pH, as condições redox, o oxigénio, a temperatura, o carbono orgânico total, o carbono orgânico dissolvido, a carência bioquímica de oxigénio, a concentração de ferro e de manganés, a concentração em metais pesados, o azoto total, a concentração em amónio, nitrato, nitrito e fosfato, devem ser determinados por forma a analisar a aplicabilidade da metodologia pretendida.

Alguns destes parâmetros são capazes de limitar a bioreabilitação, conforme houve oportunidade de referir e de quantificar anteriormente. Outros, como é o caso da temperatura e dos diferentes parâmetros que medem a quantidade de carbono orgânico disponível, são parâmetros úteis como indicadores gerais das condições existentes. No caso da temperatura permitem fornecer dados das condições em que se desenrolam os processos: mais favoráveis para condições de temperatura superiores. No caso dos parâmetros de carbono orgânico, o controlo da sua variação permite detectar a mineralização dos contaminantes orgânicos, através do decréscimo das concentrações em COT e COD.

### 6.8.3 Metodologias adoptadas

As secções seguintes, referentes às tecnologias de bioreabilitação *in situ*, encontram-se divididas em duas partes principais, classificadas consoante a biodegradação se baseia na alteração das condições físicas e químicas do meio (adição de nutrientes, receptores de electrões, etc.) para estimular a fauna autóctone ou, pelo contrário, se utiliza a introdução de novos organismos aclimatizados, ao subsolo, para os processos de biodegradação. No primeiro tipo de metodologia, a estimulação da população indígena é conseguida através da adição de nutrientes e de oxigénio ou outro tipo de receptor de electrões necessário à biodegradação. Não se verificam alterações fundamentais do ponto de vista biológico. O segundo tipo de metodologias referido considera a aplicação de novos organismos, inicialmente ausentes, que introduzem uma nova dinâmica no local, podendo ter efeitos secundários adversos.

A sistematização e a delimitação de tecnologias de bioreabilitação *in situ* é, na actual fase dos conhecimentos, uma tarefa difícil, quer pelo crescente número de tecnologias emergentes, quer pelas diferentes combinações possíveis de diversas técnicas que podem ser empregues - como é o caso da injeção simultânea de nutrientes e circulação de oxigénio aplicadas conjuntamente com a bombagem de NAPLs - quer ainda, pelas diferentes perspectivas com que pode ser encarada a sua análise.

Apresenta-se, neste subcapítulo, uma sistematização inovadora dos processos de bioreabilitação *in situ*. A análise é efectuada numa perspectiva hidrológica, isto é, em termos dos processos de circulação e de transporte de poluentes, analisando o seu comportamento no subsolo. A estrutura do texto assenta, assim, no tipo e na forma como os elementos são introduzidos no subsolo, por exemplo, a água para processos de recirculação e o ar para sistemas de injeção de ar. Os outros dois grupos principais dizem respeito à manipulação da superfície freática e à instalação de barreiras permeáveis. A distinção de tecnologias de biorecuperação com base nos processos microbiológicos teve importância secundária na estruturação do texto.

Os diversos aspectos relacionados com a identificação dos tipos de microrganismos capazes de degradar os diferentes contaminantes orgânicos referidos não serão apresentados neste texto. Esses dados podem ser encontrados nas referências bibliográficas dos casos de estudo sobre cada metodologia, referidos no final de cada método apresentado.

A introdução das técnicas actualmente mais utilizadas é apresentada através de uma descrição da tecnologia, a sua aplicabilidade e das vantagens e desvantagens que apresenta.

Para finalizar, sintetizam-se alguns conceitos básicos sobre as tecnologias de reabilitação *in situ*, a reter durante a análise das secções que se seguem:

- ◆ raramente são empregues isoladamente; são, sim, uma combinação de diversas tecnologias;
- ◆ para cada situação, não há apenas um único método de aplicação possível mas vários;
- ◆ o número de aplicações das biotecnologias de reabilitação *in situ* é ainda limitado;
- ◆ as aplicações são específicas para cada caso e, portanto, devem ser readaptadas para cada situação, com base nas condições existentes;
- ◆ as tecnologias de bioreabilitação *in situ* são um ramo promissor com diversos casos de sucesso, mas acerca do qual há, ainda, um elevado desconhecimento sobre todos os processos envolvidos e sobre as potencialidades que apresentam.

A população microbológica e a sua actividade podem manter-se elevadas na área onde se procedeu à bioreabilitação, até cerca de dois anos depois do tratamento ter cessado (Thomas *et al.*, 1990, in Alexander, 1994).

#### ***6.8.4 Campo de aplicação de biotecnologias***

Os compostos orgânicos apresentam diferentes capacidades para serem biodegradados e podem sê-lo por uma vasta gama de microrganismos ou apenas por um conjunto restrito. Estes motivos estão na base da existência de tecnologias de reabilitação bem estabelecidas

para alguns compostos, enquanto que para outros, as técnicas encontram-se numa fase emergente, isto é, com o conceito de base definido e testado em laboratório e, em alguns casos, com alguns casos de estudo bem sucedidos (NAP, 1993).

Os compostos orgânicos podem ser agrupados em classes com propriedades comuns e que reagem de forma semelhante à aplicação de determinada técnica de bioreabilitação. As principais classes que se podem individualizar são: (1) hidrocarbonetos e derivados; (2) hidrocarbonetos alifáticos halogenados; (3) hidrocarbonetos aromáticos halogenados e (4) bifenilos policlorados.

Na Tabela 6.4 apresenta-se uma síntese dos possíveis processos de bioreabilitação para cada classe de compostos orgânicos, a frequência da sua ocorrência no subsolo e a actual situação da bioreabilitação bem como as limitações que apresenta.

A tabela mostra que algumas tecnologias estão bem estabelecidas para algumas classes de hidrocarbonetos, mas a maioria são tecnologias emergentes. As observações que são efectuadas são genéricas, pelo que contêm excepções. A tabela permite, ainda, constatar que os compostos que exibem elevada capacidade em serem adsorvidos e em formarem fases não aquosas são os que apresentam maior dificuldade em serem bioreabilitados. Os compostos que apresentam maior adsorção podem ser sujeitos a técnicas para diminuição da tensão na interface água/polvente, apresentadas nas secções seguintes.

Os principais hidrocarbonetos e seus derivados são a gasolina, os óleos fuel, os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAHs), os álcoois, os éteres, as acetonas e os ésteres. As gasolinas, óleos, álcoois e ésteres são compostos facilmente biodegradáveis em condições aeróbias, considerando-se a sua bioreabilitação como estabelecida, isto é bem sucedida em diversos locais à escala pretendida. Os componentes da gasolina (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são facilmente biodegradáveis dada a sua relativa solubilidade (em comparação com outros compostos da gasolina) e a possibilidade de servirem de dadores de electrões para o metabolismo das bactérias (fonte primária de energia orgânica).



Tabela 6.4 - Síntese dos poluentes susceptíveis de serem bioreabilitados (Extraído de NAP, 1993)

	Frequência de ocorrência	Tipo de reabilitação aplicável	Situação da bioreabilitação	Limitações
<b><i>Hidrocarbonetos e derivados</i></b>				
Gasolina, óleos	Elevada	Biodegradação aeróbia	Estabelecida	Forma NAPLs
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares- PAHs	Média	Biodegradação aeróbia em condições restritas	Emergente	Forte adsorção à superfície do material sólido
Álcoois, acetonas, ésteres	Média	Biodegradação aeróbia	Estabelecida	
Éteres	Média	Biodegradação aeróbia ou anaeróbia em condições restritas	Emergente	
<b><i>Hidrocarbonetos alifáticos halogenados</i></b>				
Muito clorados	Elevada	Co-metabolismo por microrganismos anaeróbios	Emergente	Forma NAPLs
Pouco clorados	Elevada	Biodegradação aeróbia em condições restritas e Co-metabolismo por microrganismos aeróbios	Emergente	Forma NAPLs
<b><i>Hidrocarbonetos aromáticos halogenados</i></b>				
Muito clorados	Média	Biodegradação aeróbia em condições restritas e Co-metabolismo por microrganismos anaeróbios	Emergente	Forte adsorção à superfície do material sólido; forma fases não aquosas - sólidas ou líquidas
Pouco clorados	Média	Facilmente degradáveis em condições aeróbias	Emergente	Forma fases não aquosas - sólidas ou líquidas
<b><i>Bifenilos policlorados (PCBs)</i></b>				
Muito clorados	Fraca	Co-metabolismo por microrganismos anaeróbios	Emergente	Forte adsorção à superfície do material sólido
Pouco clorados	Fraca	Biodegradação aeróbia em condições restritas	Emergente	Forte adsorção à superfície do material sólido
<b><i>Metais (Cr, Cu, Ni, Pb, Hg, Cd, Zn, etc.)</i></b>	Média	Alteração da solubilidade	Possível	Disponibilidade variável: controlada pela química da solução e da matriz

Os PAHs, compostos de elevado peso molecular, são lentamente metabolizados em condições aeróbias como resultado da sua complexidade estrutural, baixa solubilidade e forte adsorção à matriz sólida. São exemplos o naftaleno, o metilnaftaleno, os fluorenos, o dibenzofureno.

Os éteres apresentam uma estabilidade química nas suas ligações que lhes permite resistir ao ataque dos microrganismos; não obstante, em determinadas condições restritas podem ser degradados, por processos aeróbios e anaeróbios.

Os hidrocarbonetos alifáticos halogenados são constituídos por cadeias de átomos de carbono e de hidrogénio, sendo alguns átomos de hidrogénio substituídos por cloro ou, menos frequentemente, por bromo e flúor. Os principais compostos deste grupo são o diclorometano, dicloroetileno, clorofórmio, tricloroetano, dicloroetano, cloreto de vinilo, tetracloreto de carbono e tricloroetileno.

Os compostos mais clorados, de que é exemplo o tetracloroetileno, apresentam-se muito resistentes ao ataque por microrganismos aeróbios, mas são susceptíveis de degradação por bactérias anaeróbias.

À medida que o grau de substituição de átomos de hidrogénio diminui, a susceptibilidade ao metabolismo aeróbio aumenta. Os compostos menos clorados podem ser destruídos por co-metabolismo anaeróbio se for fornecido ao meio metano, tolueno ou fenol. Assim, um tratamento usual para os compostos alifáticos mais clorados é a remoção de átomos de cloreto por processos anaeróbios, com bactérias metanogénicas, e finalização da biodegradação por processos de co-metabolismo aeróbio.

Os compostos aromáticos halogenados são constituídos por um ou mais anéis de benzeno com substituições dos átomos de hidrogénio por átomos halogéneos. Exemplos de compostos pertencentes a este grupo são os benzenos clorados, o pentaclorofenol e os bifenilos policlorados. De uma forma geral, os compostos aromáticos podem ser degradados

por processos aeróbios e anaeróbios, sendo os segundos mais lentos. A presença de átomos de compostos halogéneos em elevada quantidade pode impedir a degradação aeróbia. No entanto, a degradação por processos anaeróbios pode, à medida que os átomos de compostos halogéneos vão sendo substituídos, destruir os componentes residuais.

No que diz respeito aos metais, os microrganismos não os podem destruir mas podem alterar a sua reactividade e mobilidade. Um dos processos mais utilizados é a mobilização dos metais pela sua precipitação.

Nas secções seguintes são apresentadas as diversas metodologias possíveis para estimular a biodegradação aeróbia e anaeróbia, utilizando diferentes processos de circulação de fluidos, de injeção de ar, de alternância da superfície freática para exposição alternada ao ar e à água. As classes de poluentes descritas podem ser degradadas utilizando diferentes métodos, dependendo a sua selecção das condições do local, da reabilitação se processar na zona vadosa ou na zona saturada. A decisão da tecnologia mais indicada deve ser realizada em função da análise das condições físicas, químicas e biológicas do local que determinam a necessidade de oxigénio, de nutrientes e a adequabilidade das condições hidrogeológicas para o suporte dos processos.

## **BIOREABILITAÇÃO POR ESTIMULAÇÃO DA POPULAÇÃO AUTÓCTONE**

### ***6.8.5 Bioreabilitação in situ por processos de circulação de fluidos***

#### ***6.8.5.1 Aspectos gerais***

O princípio das tecnologias de bioreabilitação *in situ* que utilizam processos de circulação de fluidos, e a sua eventual recuperação, é estimular o desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela biodegradação de contaminantes (MacDonald e Kavanaugh, 1994). Este tipo de processos permite a reabilitação de aquíferos poluídos em hidrocarbonetos quer estes estejam dissolvidos na água ou adsorvidos na matriz porosa (Ram *et al.*, 1993).

Um sistema de bioreabilitação *in situ* envolve a estimulação da biodegradação dos contaminantes sem que haja escavação ou extracção do subsolo. Neste processo, o subsolo do local contaminado é utilizado como um reactor da actividade biológica (Staps, 1991).

Em geral, um sistema de bioreabilitação *in situ* por processos de circulação tem uma configuração de sistema semicerrado de forma a que o local contaminado é isolado e controlado; a água subterrânea não poluída pode entrar no local contaminado mas a água subterrânea contaminada não se pode deslocar para as áreas não poluídas. O local pode ser isolado por tecnologias hidráulicas ou pode ser isolado com recursos a técnicas de engenharia. Mais frequentemente, é utilizado um sistema hidráulico onde a água é rebaixada na zona central, tratada e de novo injectada em diversos pontos da periferia do local (Fig. 6.9). A água é extraída, geralmente, em maior proporção relativamente à que é injectada; o excedente é geralmente lançado numa conduta de águas residuais (Staps, 1991).

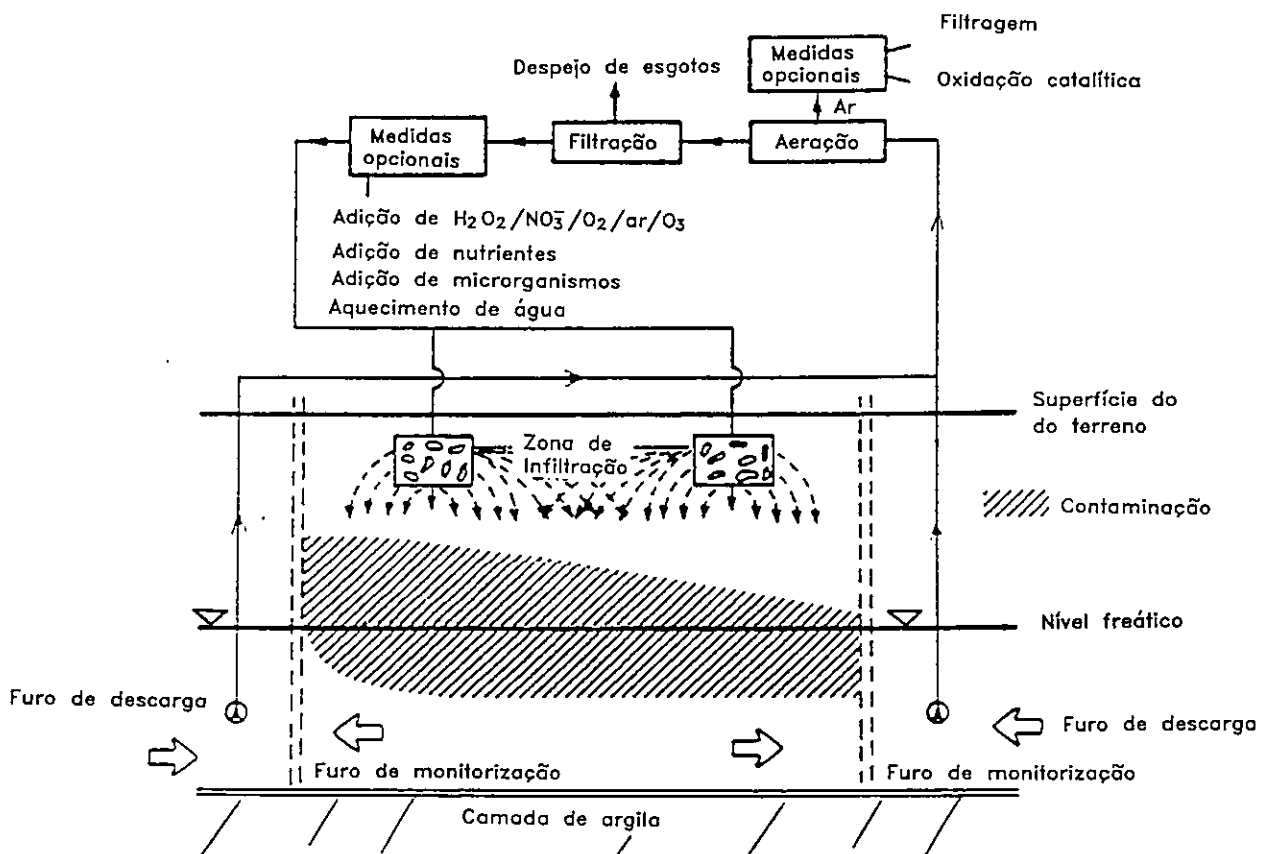


Fig. 6.9 - Esquema geral de um processo de bioreabilitação *in situ* (extraído de Staps, 1991)

São diversos os processos utilizados para a introdução artificial dos elementos necessários à degradação aeróbia de compostos orgânicos num aquífero poluído: (1) através de furos de injeção que permitem a recirculação de oxigénio e de nutrientes na zona saturada (Fig. 6.10) (Lee *et al.*, 1988, Staps, 1991 e Alexander, 1994); (2) através de galerias de infiltração (Fig. 6.11) que permitem o tratamento simultâneo da zona vadosa e (3) sistemas de aplicação de superfície que também podem ser utilizados para a circulação de água através da zona vadosa do solo (Lee e Swindoll, 1993).

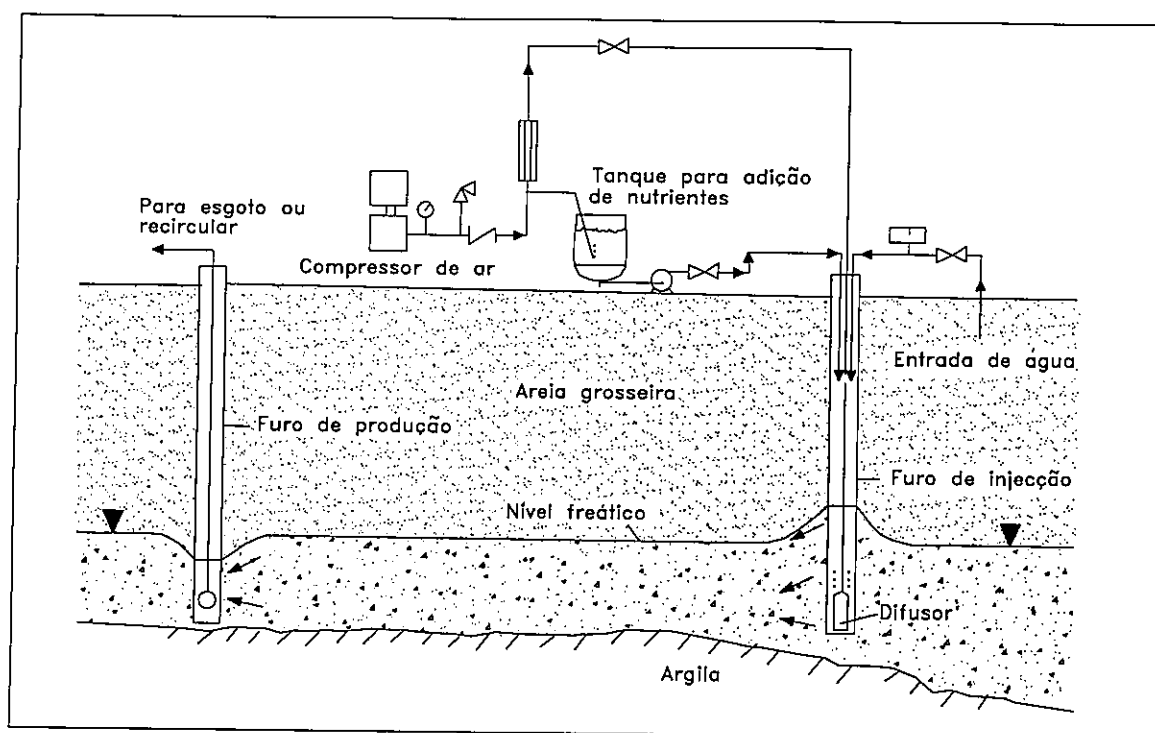


Fig. 6.10 - Representação de um processo de bioreabilitação aeróbia (extraído de Lee *et al.*, 1988)

A injeção de fluidos através de furos instalados na zona saturada é o método mais directo. Possui, contudo, algumas desvantagens: (1) o oxigénio e os nutrientes atingem de uma forma muito atenuada a zona vadosa e (2) as áreas de difusão do fluido são relativamente pequenas podendo colmatar as formações na área envolvente (Staps, 1991).

Dos projectos *in situ* até hoje realizados, as galerias de infiltração são duas vezes mais utilizadas que os furos de injeção (Staps, 1991). A utilização de infiltração de superfície é um método que é muito pouco utilizado. Os custos de instalação decrescem na seguinte

ordem: furos de injeção; galerias de infiltração e aplicação de superfície.

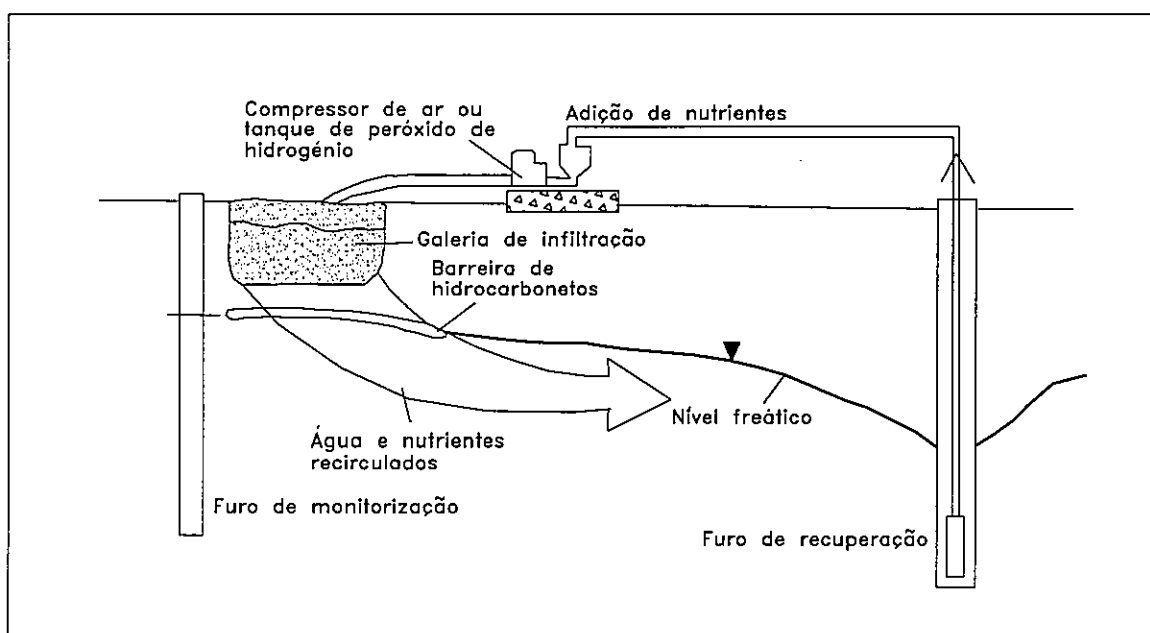


Fig. 6.11 - Representação de uma galeria de infiltração para recirculação de água e de nutrientes (extraído de Lee *et al.*, 1988)

Os processos de bioreabilitação pela circulação de fluidos introduzidos através de furos, por diferentes métodos, pode ser conseguido por dois processos distintos: (1) através de um *sistema passivo* - pela simples injeção, em furos, de água rica em oxigénio e em nutrientes, na área poluída (Fig. 6.12) e (2) através de um *sistema dinâmico* - que inclui a recuperação da água subterrânea através de furos de bombagem, processo que aumenta a circulação de água e, assim, o desempenho do método (Fig. 6.13). A vantagem do sistema dinâmico é a criação de um gradiente hidráulico que permite, por um lado, controlar o escoamento e assim o movimento do suplemento de oxigénio e de nutrientes e, por outro lado, o movimento dos poluentes (Wilson e Brown, 1989).

Introduzem-se, primeiramente, os aspectos relacionados com a utilização de oxigénio dissolvido na água. A parte referente ao fornecimento de nutrientes será analisada em separado na secção seguinte, apesar de serem tecidas algumas considerações quanto à utilização conjunta.

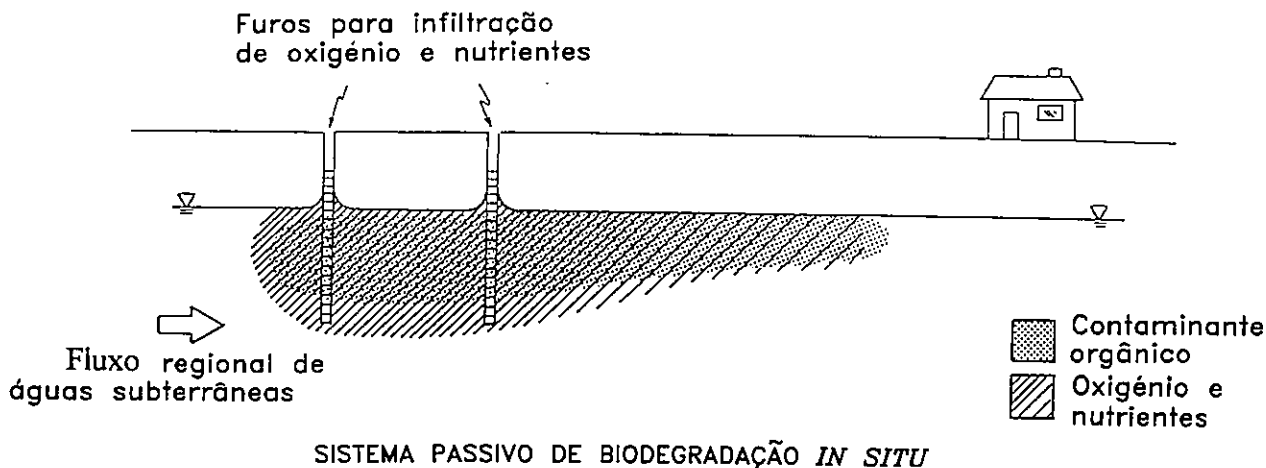


Fig. 6.12 - Sistema passivo de bioreabilitação *in situ* (extraído de Wilson e Brown, 1989)

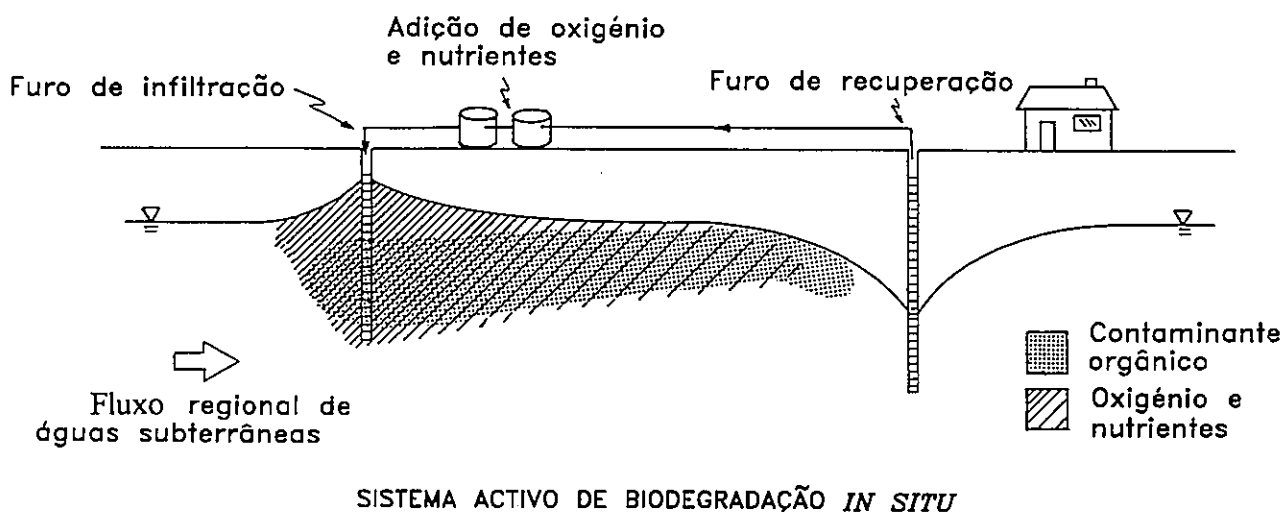


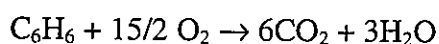
Fig. 6.13 - Sistema activo de bioreabilitação *in situ* (extraído de Wilson e Brown, 1989)

#### 6.8.5.2 Injecção de oxigénio

A utilização de biotecnologias de reabilitação através da injecção e da recirculação de oxigénio e de nutrientes dissolvidos na água é um processo que tem sido alvo de investigação e de aplicação desde meados da década de 70. Presentemente, a maioria dos processos de bioreabilitação *in situ* são variações das técnicas cujos pioneiros foram Raymond, Jameson e colaboradores, durante 1974-1978. O processo inventado, reduz os hidrocarbonetos na zona saturada do solo, através do incremento dos microrganismos

responsáveis pela sua degradação, foi patenteado com o título "Reclamation of Hydrocarbon Contaminated Ground Waters". No referido processo, os nutrientes e o oxigénio são introduzidos através de furos de injeção e circulam através da zona poluída pela acção da bombagem de um ou mais furos de extracção. O aumento dos nutrientes e do oxigénio estimula a biodegradação dos hidrocarbonetos. Este processo tem tido larga utilização na reabilitação de aquíferos poluídos em áreas de abastecimento de combustível (Wilson *et al.*, 1986).

A contaminação por compostos orgânicos tem como consequência a redução da concentração em oxigénio que pode resultar no aparecimento de condições anaeróbias. Para dar início à oxidação dos compostos orgânicos, é necessário que seja fornecido oxigénio ao meio por forma a desencadear uma reacção do tipo da que se apresenta para o benzeno:



A utilização conjunta de oxigénio e de nutrientes implica que se tenham em consideração alguns aspectos. Os nutrientes inorgânicos são usualmente adicionados primeiro, seguidos da fonte de energia. A adição simultânea destes elementos pode resultar num crescimento excessivo de microrganismos à volta do local de injeção e consequentemente colmatar o furo. Os nutrientes inorgânicos podem ser adicionados de forma contínua ou em intervalos espaçados. Contudo, a adição de oxigénio é efectuada continuamente na medida em que a ausência de oxigénio é um factor limitativo do próprio processo de biodegradação (Thomas e Ward, 1989).

A bioreabilitação *in situ* através da introdução de oxigénio dissolvido no subsolo apresenta uma série de variantes, nomeadamente no que respeita o tipo de fonte de oxigénio utilizado. A introdução do oxigénio na água a injectar pode ser efectuada utilizando a saturação em ar, em oxigénio - o que aumenta a concentração em oxigénio em cerca de cinco vezes (Wilson *et al.*, 1986) - e, ainda, em peróxido de hidrogénio e em ozono, referidos nas secções seguintes.



Na fase inicial da bioreabilitação, o oxigénio fornecido é utilizado pelos microrganismos na vizinhança do ponto de infiltração. Quando os poluentes nessa área são degradados, o oxigénio pode ser transportado para maiores distâncias e a biodegradação ocorre em áreas mais afastadas do ponto de infiltração. Este processo continua até se esgotar o oxigénio no local de injeção.

A bioreabilitação *in situ* é um processo utilizado conjuntamente com técnicas de bombagem e de tratamento de água. A utilização paralela destas duas técnicas apresenta duas vantagens: (1) a recirculação da água e, assim, o controlo hidráulico e (2) o tratamento da água à superfície.

O sistemas de galerias são geralmente utilizados para recircular água que tenha sido tratada, novamente para a zona vadosa poluída. O oxigénio é adicionado à água infiltrada por um processo de infiltração forçada, no caso de contaminantes orgânicos voláteis ou através de dispositivos de aeração localizados nas galerias de infiltração. O factor mais crítico da utilização de galerias de infiltração prende-se exactamente com o grau de infiltração da água. As zonas com materiais mais argilosos têm uma taxa de infiltração muito baixa, pelo que deve ser evitada a utilização desta tecnologias nesses casos.

A degradação de plumas contendo poluentes orgânicos tóxicos só é possível através de processos aeróbios após a dispersão ou outro processo capaz de diluir a pluma com água oxigenada (Wilson *et al.*, 1986).

Quando o conteúdo em oxigénio é deficitário, podem ser utilizadas outras fontes alternativas de receptores de electrões, tais como: o ar; o peróxido de hidrogénio; o ozono e os nitratos.

### Aplicabilidade

Os microrganismos aeróbios permitem degradar uma vasta gama de contaminantes orgânicos. Os exemplos mais frequentes incluem o benzeno, o tolueno, os xilenos e outros

alcalibenzenos, cuja principal origem se deve a infiltrações em áreas de serviço de abastecimento de combustível. O naftaleno, o metilnaftaleno, os fluorenos, o dibenzofureno e uma variedade de outros hidrocarbonetos aromáticos polinucleares provenientes de derrames de gásóleo ou óleo quente; acetona, isopropanol, metanol, etanol e t-butanol de derrames de solventes e de gasolina e diversos compostos de fenóis e compostos heterocíclicos encontrados nas águas residuais de diversas indústrias.

Outros compostos orgânicos sintéticos podem também ser degradados. Os exemplos mais comuns são o diclorobenzeno, os mono, di e triclorofenóis e também alguns compostos clorados como o diclorometano (Wilson *et al.*, 1986).

No entanto, muitos outros solventes alifáticos clorados que se podem encontrar como poluentes nas águas subterrâneas são persistentes em condições aeróbias (McCarty e Semprini, 1993).

### Vantagens

É uma tecnologia *in situ* largamente demonstrada; tem sido aplicada em diversos locais contaminados por hidrocarbonetos apresentando, em condições adequadas, um notável desempenho.

Este tipo de metodologias tem a vantagem de utilizar apenas oxigénio dissolvido e nutrientes, ambos inofensivos para a qualidade do ambiente, desde que os nutrientes não sejam utilizados em excesso.

A bioreabilitação *in situ* apresenta a vantagem de tratar os poluentes adsorvidos na zona vadosa e, ainda, os dissolvidos na água. A recuperação pode ser conseguida em solos com condutividades relativamente baixas e para índices de contaminação não muito elevados e que dificilmente poderiam ser tratados com o recurso a outras metodologias, nomeadamente bombagem e tratamento.

Uma análise comparativa entre a reabilitação por bombagem e tratamento, bioreabilitação e uma combinação de ambas as técnicas conduzida por Marquis e Dineen (1994), conclui que quando o oxigénio dissolvido é da ordem de 50 mg/l, a bioreabilitação por si só é quase tão eficaz como a utilização deste método conjuntamente com a bombagem e tratamento, por menos capital despendido.

### Desvantagens

Uma importante desvantagem deste método é não permitir a degradação de alguns solventes orgânicos sintéticos, como o tetracloroetileno, que são poluentes orgânicos frequentemente encontrados em aquíferos e que apresentam elevada persistência em águas oxigenadas.

A forte dependência desta metodologia da permeabilidade do meio condiciona o seu campo de aplicação. Por este motivo, a bioreabilitação da zona vadosa utilizando, por exemplo, galerias de infiltração, pode não ser eficaz quando as quantidades de oxigénio fornecidas não o são de forma atempada para o normal andamento da biodegradação dos compostos orgânicos.

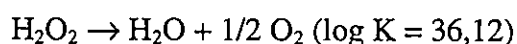
A capacidade de dissolução de oxigénio na água é limitada (cerca de 9 mg/l, a 20 °C); quando se efectua a dissolução de ar podem ser transportados 8 a 12 mg/l de oxigénio, valor que aumenta para 40 a 50 mg/l quando é utilizado oxigénio puro. Estes aspectos implicam a utilização e circulação de grandes quantidades de água para que seja conseguida a biodegradação. A utilização de oxigénio puro apresenta, não obstante, algumas desvantagens como o seu custo, a possibilidade de se escapar antes de ser consumido pelos microrganismos e, ainda, o perigo de explosão quando não é adequadamente manejado (Marquis e Dineen, 1994).

Finalmente, a degradação incompleta dos compostos orgânicos pode por vezes produzir subprodutos que são mais tóxicos que os produtos que lhe deram origem.

### 6.8.5.3 Injecção de peróxido de hidrogénio

A reabilitação de águas subterrâneas poluídas com compostos orgânicos, por processos aeróbios, requer a utilização de grandes quantidades de oxigénio como resultado da carência bioquímica de oxigénio gerada durante o metabolismo aeróbio. Até ao momento foram descritas as tecnologias que utilizam a injecção de oxigénio dissolvidos na água, ambos apresentando uma solubilidade relativamente baixa na água. O peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) constitui uma fonte alternativa de oxigénio que proporciona um aumento significativo da percentagem de oxigénio dissolvido na água. Podem ser atingidas concentrações muito elevadas de peróxido de hidrogénio em dissolução na água. Devido à toxicidade que apresenta para os microrganismos, a sua concentração inicial no fluido injectado não deve exceder os 50 mg/l de oxigénio dissolvido, a incrementar progressivamente para níveis que podem atingir os 1000 mg/l (Thomas e Ward, 1989). Níveis de tolerância até 2000 mg/l foram também citados por Pardieck *et al.* (1992). Esta técnica tornou-se crescentemente popular durante a última década.

A injecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no subsolo, utiliza os mesmos métodos que os descritos para o oxigénio dissolvido, isto é a introdução é basicamente efectuada através ou de furos de injecção ou de galerias de infiltração e a recuperação, quando utilizada, é processada por furos de bombagem. A reacção de dissociação do peróxido de hidrogénio para formar uma molécula de água e meia molécula de oxigénio é a seguinte (Pardieck *et al.*, 1992):



O oxigénio que resulta desta reacção fica disponível como receptor de electrões, para o metabolismo dos microrganismos e, ainda, para a degradação aeróbia. A enzima catalase, uma hemoproteína, é a responsável por aquela reacção. Se a reacção for demasiado rápida, o oxigénio gasoso pode formar bolhas que diminuem a permeabilidade do aquífero. A actividade da catalase é uma das mais elevadas dentro das enzimas; até 1 a 2% do resíduo seco pode ser composto por esta enzima. Assim, a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser muito

rápida e exceder mesmo a capacidade de utilização de oxigénio livre das bactérias biodegradadoras. O inverso da situação pode também ocorrer, isto é a produção diminuta de oxigénio, nomeadamente como resultado do seu consumo em processos abióticos que não envolvem a produção de oxigénio molecular.

Sob condições óptimas, a desintegração de  $H_2O_2$  com vista à biodegradação deverá ocorrer a uma velocidade que permita fornecer continuamente o oxigénio necessário para as bactérias. Diversos factores são capazes de reduzir a capacidade de oxidante, pelo que devem ser tidos em conta os seguintes aspectos quando se avalia um sistema de reabilitação utilizando  $H_2O_2$  (Pardieck *et al.*, 1992): (1) taxa de desintegração de  $H_2O_2$  no subsolo; (2) a disponibilidade do oxigénio para ser utilizado pelos microrganismos aeróbios responsáveis pela degradação; (3) o grau de toxicidade do  $H_2O_2$  para os microrganismos presentes no solo e (4) o grau de oxidação abiótica directa dos contaminantes orgânicos pelo  $H_2O_2$ .

Os dois factores que causam uma excessiva desintegração do  $H_2O_2$  são a presença de metais catalisadores, como o ferro e o manganés, e a elevada densidade populacional de microrganismos. Para evitar perdas de oxigénio é necessário evitar a decomposição excessiva através, por exemplo, da adição de fosfatos que se combinem com o ferro dissolvido. A adição de inibidores orgânicos deve ser capaz de estabilizar o peróxido de uma forma proporcional à taxa de infiltração, de forma que a carência de oxigénio das bactérias seja equilibrada com o fornecimento de oxigénio pela decomposição do peróxido na água de circulação (Wilson *et al.*, 1986).

A inibição do crescimento excessivo de microrganismos na área envolvente do local de injeção pode ser conseguida pela redução do conteúdo em nutrientes ou através da alternância de concentrações baixas e elevadas. A utilização de quantidades tóxicas tem a vantagem de evitar a colmatção dos poros da matriz sólida à volta do furo e a penetração da solução injectada a maior distância onde a diluição diminui os efeitos tóxicos.

Finalmente, o movimento do  $H_2O_2$  através das formações pode ser controlado por materiais

poliméricos hidratáveis, por modificadores da interface e por densificadores. Os primeiros tais como as polissacarinas, aumentam a viscosidade da solução reduzindo o grau de difusão e retardam o movimento da solução. A adição de tensioactivos diminui a tensão na interface água/polvente.

Apesar da metodologia ser idêntica à dos métodos previamente descritos, existem algumas diferenças resultantes das propriedades do  $H_2O_2$ . É recomendada a adição do  $H_2O_2$  o mais próximo possível da fonte de contaminação ou mesmo directamente através de furos, dada a sua rápida desintegração impedir que fique no subsolo mais do que algumas horas a alguns dias. Os diversos processos biológicos de desintegração do  $H_2O_2$  devem ser tidos em consideração para a gestão de um processo de bioreabilitação. O  $H_2O_2$  pode também ser adicionado através de galerias de infiltração (Pardieck *et al.*, 1992).

Além deste processo aeróbio de degradação, algumas enzimas são capazes de utilizar o  $H_2O_2$  para oxidar uma vasta variedade de compostos orgânicos sem a libertação de oxigénio (Pardieck *et al.*, 1992).

Lee *et al.* (1988) e Pardieck *et al.* (1992) apresentam casos de aplicação de peróxido de hidrogénio.

### Aplicabilidade

À semelhança dos outros métodos descritos, esta técnica pode ser aplicada em todas as situações de poluição que requerem oxigénio para a degradação aeróbia. A sua utilização é contudo restrita quando em presença de elevadas concentrações de catalisadores como o ferro e o manganés (Pardieck *et al.*, 1992).

A utilização de  $H_2O_2$  é particularmente recomendada em situações de poluição onde a carência bioquímica de oxigénio é elevada. Em ensaios de laboratório, a utilização de  $H_2O_2$  apresenta maior grau de degradação dos hidrocarbonetos aromáticos voláteis como o

benzeno, o tolueno, os xilenos e os etilbenzenos e também um melhor crescimento os micróbios por comparação com a utilização de oxigénio ou ar, na medida em que o  $H_2O_2$  fornece concentrações maiores de oxigénio dissolvido.

A utilização de  $H_2O_2$  requer uma aplicação apropriada para a adequada oxigenação das águas subterrâneas contaminadas e para o controlo da colmatação causada pelo crescimento de biomassa nos pontos de infiltração.

Raymond e colaboradores (cf. Lee *et al.*, 1988) receberam uma patente num processo que envolve o estímulo da biodegradação de contaminantes orgânicos no subsolo. Nessa metodologia são descritos vários tipos de nutrientes e de soluções de  $H_2O_2$  e de processos que permitem estabilizar a decomposição de  $H_2O_2$ , controlar o movimento da solução através do aquífero, remover os iões metálicos do subsolo e quebrar os biofilmes eventualmente formados no local de injeção.

### Vantagens

Além das vantagens referidas para os métodos anteriormente descritos serem também válidas para a utilização de  $H_2O_2$ , a sua aplicação apresenta outras vantagens que a seguir se referem.

A maior vantagem da utilização do  $H_2O_2$  deve-se ao incremento de oxigénio disponível no subsolo para os microrganismos ser muito superior (cerca de 200 mg/l) ao conseguido para a saturação da água com ar e oxigénio, de 12 e 50 mg/l, respectivamente, dependendo da temperatura do fluido injectado (Pardieck *et al.*, 1992).

O  $H_2O_2$  é barato e encontra-se facilmente disponível. Em termos de custo-eficácia, o  $H_2O_2$  é a fonte de oxigénio que apresenta os melhores resultados. O  $H_2O_2$  apresenta, ainda, a melhor eficácia de tratamento.

Outra importante vantagem deste método é o facto do  $H_2O_2$  não ser persistente no ambiente (Pardieck *et al.*, 1992).

### Desvantagens

A estabilidade da solução de  $H_2O_2$  nas formações não está ainda bem compreendida nem controlada.

A possível toxicidade para os microrganismos e a anulação das bactérias anaeróbias e outros tipos fisiológicos que não têm a enzima catalase (Rainwater *et al.*, 1993), constituem também potenciais inconvenientes.

Quando deficientemente aplicado, o  $H_2O_2$  pode ser sujeito a uma rápida desintegração resultando na perda do oxigénio e num possível decréscimo da permeabilidade das formações onde foi injectado (Spain *et al.*, 1989, in Pardieck *et al.*, 1992).

O  $H_2O_2$  é também um poderoso oxidante capaz de oxidar o  $Fe^{2+}$ , o  $Mn^{2+}$ , o  $H_2S$ , bem como outros redutores inorgânicos e orgânicos. Também pode mobilizar outros metais como o chumbo e o antimónio e, se a água é dura, pode haver precipitação de fosfatos de cálcio e de magnésio. Todos estes processos, para além de evitarem a formação de oxigénio, podem causar a colmatção dos poros das formações na área envolvente dos furos ou das galerias de infiltração (Wilson *et al.*, 1986).

O  $H_2O_2$  pode dar origem a moléculas persistentes por reacção inicial com os contaminantes, como é o caso da reacção com o benzeno que pode dar origem a bifenil que é menos biodisponível.

#### 6.8.5.4 Outras fontes alternativas de oxigénio: ozono e microdispersão de ar

Dois outros tipos de fontes de oxigénio são utilizadas para a biodegradação aeróbia: o ozono



e a microdispersão de ar (*colloidal gas aphrons*, em terminologia anglo-saxónica, cf. Lee *et al.*, 1988).

A aplicação do ozono (O<sub>3</sub>) como uma fonte alternativa de oxigénio é um método que apesar de pouco divulgado, pode apresentar um excelente desempenho. Um caso bastante conhecido deste tipo de aplicação *in situ* é o caso do derrame de hidrocarbonetos na vizinhança de Karlsruhe (Alemanha). A presença de hidrocarbonetos nas captações de águas subterrâneas que abastecem a referida cidade obrigou ao seu rápido tratamento. O processo consistiu na extracção da água, tratamento com 1 g de O<sub>3</sub> por grama de carbono dissolvido e posterior reinjecção na formação, através de cinco furos de infiltração, à razão de 80 a 120 m<sup>3</sup>/h. A água purificada formou uma barreira para impedir a continuação da contaminação dos furos. A máxima eficácia de introdução de oxigénio nas águas subterrâneas foi de 80% da concentração inicial de ozono. O consumo de oxigénio pelos microrganismos atingiu aproximadamente 40 kg/dia. O carbono orgânico dissolvido passou de 2,5 a 5,5 g/m<sup>3</sup> para pouco mais de 1 g/m<sup>3</sup>. Os níveis de ferro e de manganés também diminuíram. Um ano e meio após o tratamento não eram detectados hidrocarbonetos na área reabilitada (Nagel *et al.*, 1982, in Lee *et al.*, 1988).

A utilização da microdispersão de ar está ainda numa fase de experimentação laboratorial. O processo consiste na passagem de ar ou de oxigénio puro através de um difusor com uma pequena entrada de gás numa solução tensioactiva. O material coloidal resultante é basicamente uma suspensão de finas bolhas com diâmetros de 25 a 50 µm que contém até 65% de gás. Cerca de 55% dos poros de formações arenosas podem ser preenchidos com o gás coloidal. Não foram encontradas aplicações em larga escala a casos reais. A biodegradação dos tensioactivos usados na preparação dos colóides não foi ainda objecto de análise e podem constituir uma desvantagem da aplicação do método.

#### 6.8.5.5 Tecnologias de degradação anaeróbia

Os processos anaeróbios apresentam um importante potencial em processos de

bioreabilitação *in situ* de compostos orgânicos, particularmente de hidrocarbonetos alifáticos halogenados, como o tetracloroetileno. De facto, na ausência de oxigénio, outras fontes podem actuar como receptores de electrões e, assim, as biotransformações podem ser activadas por uma variedade de processos desencadeados por bactérias anaeróbias. Apesar de o oxigénio ser necessário para a maioria dos processos de degradação, especialmente de poluentes orgânicos, quando a concentração em compostos orgânicos é elevada e o oxigénio não é suficiente para satisfazer os consumos dos processos de biodegradação aeróbia, o metabolismo aeróbio pára. As transformações bioquímicas prosseguem, contudo, pela acção de bactérias anaeróbias que utilizam outro tipo de receptores de electrões (nitratos, sulfatos etc.).

Nesta secção são descritos os processos envolvidos nas transformações anaeróbias. Dos diversos processos anaeróbios, os dois tipos dominantes são a desnitrificação e a metanogénese.

A sequência de processos microbiológicos que ocorrem nos aquíferos à medida que as condições se alteram de aeróbias para anaeróbias, segue a seguinte ordem: respiração aeróbia; desnitrificação; redução do manganés e do ferro; redução de sulfatos e, por fim, a formação de metano ou metanogénese (cf. capítulo quarto).

As tecnologias de degradação anaeróbia podem ser aplicadas utilizando meios idênticos aos da degradação aeróbia: os furos de injeção e as galerias de infiltração.

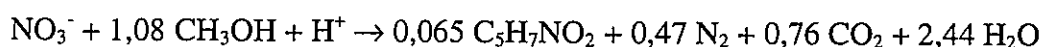
Como se referiu anteriormente, as bactérias necessitam para o processo de degradação de compostos orgânicos de um receptor de electrões, como fonte de energia. Do ponto de vista termodinâmico, os compostos orgânicos são preferencialmente oxidados pelo receptor de electrões que forneça mais energia às bactérias (Korom, 1992). Na Fig. 4.6 do capítulo quarto, encontra-se uma representação esquemática do destino dos compostos orgânicos e dos receptores de electrões mais comuns na natureza. Da figura pode observar-se que, na zona saturada, até que os níveis de oxigénio se tornem limitativos, as bactérias utilizam

preferencialmente o oxigénio. Uma vez este esgotado, as bactérias anaeróbias começam a utilizar o  $\text{NO}_3^-$  que é substituído sucessivamente pelos outros receptores de electrões à medida que os mais energéticos vão escasseando.

A actividade das bactérias anaeróbias é interrompida quando os níveis de  $\text{O}_2$  aumentam voltando a respiração aeróbia a dominar como resultado da maior economia de energia (Korom, 1992). O ponto de inversão a partir do qual a concentração de  $\text{O}_2$  é suficientemente elevada para cessar a desnitrificação é variável, dependendo dos organismos presentes.

O processo de desnitrificação como forma de bioreabilitação é efectuado pela utilização do nitrato como um receptor de electrões, essencialmente, sob condições anaeróbias. O óxido de azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) pode ter função idêntica na biodegradação do m-xileno. Esta alternativa revela-se muito favorável por evitar a formação de produtos intermédios tóxicos como os nitritos, durante a redução (Thomas e Ward, 1989).

A aplicação do nitrato, por exemplo para a degradação do metanol, pode ser traduzida pela seguinte expressão (Staps, 1991):



As condições redox para a redução de nitratos são frequentes na zona de transição entre a zona aeróbia e a zona anaeróbia dos aquíferos poluídos (Flyvbjerg *et al.*, 1993).

A bioreabilitação através da utilização de nitratos é uma matéria pouco consensual; o seu principal campo de aplicação é na degradação de benzeno, de tolueno e de xilenos e pode ser influenciada por diversos factores ainda mal definidos.

A utilização de sulfato como receptor de electrões é uma outra alternativa sugerida por Frederickson *et al.* (1993).

As condições de potencial redox e de pH podem ser ajustadas de forma selectiva para favorecer a degradação de um determinado poluente. Lee *et al.* (1988) descrevem que o Eh mais favorável para o crescimento máximo de bactérias sulfato-redutoras e metanogénicas é entre - 100 e - 150 mV e - 250 e - 350 mV, respectivamente.

A actividade das bactérias metanogénicas integra conjuntamente com a desnitrificação, os processos de degradação anaeróbia mais importantes. As bactérias que produzem o metano apenas são activas em ambientes muito redutores. O oxigénio molecular é-lhes tóxico. O metano pode ser produzido pela fermentação de compostos simples tais como o dióxido de carbono, acetato, metanol, etc. Apesar de os microrganismos que produzem o metano poderem apenas utilizar um conjunto de compostos orgânicos muito limitado, podem, no entanto, associar-se a outros microrganismos capazes de quebrar compostos orgânicos mais complexos para substâncias que as bactérias metanogénicas conseguem utilizar. Estas associações permitem uma degradação total de uma variedade surpreendente de compostos orgânicos naturais e sintéticos, o mesmo se passando com as bactérias sulfato-redutoras (Wilson *et al.*, 1986).

As bactérias metanogénicas podem degradar hidrocarbonetos clorados. Estes compostos aceitam electrões e são reduzidos para o correspondente composto hidroalogenado. Os microrganismos têm que ter uma fonte de hidrogénio e de compostos orgânicos que lhes permitam a obtenção de electrões para a redução dos compostos clorados (Wilson *et al.*, 1986). A adição de uma fonte de carbono orgânico simples, tal como o acetato (Lee *et al.*, 1988) é frequentemente necessária para tornar as condições anóxicas e fornecer electrões para a redução.

Quando o oxigénio é insuficiente, mas as condições não favorecem os organismos metanogénicos, algumas classes de compostos orgânicos podem ser degradados por bactérias que respiram nitratos ou sulfatos (Wilson *et al.*, 1986).

A degradação anaeróbia de compostos orgânicos necessita provavelmente de um menor

suplemento de nutrientes inorgânicos porque é produzida menos energia e, portanto, biomassa (Lee *et al.*, 1988).

São escassas as aplicações de bioreabilitação em condições anaeróbias; a maioria são aplicações de nitratos. Staps (1991) refere apenas existirem algumas aplicações na Alemanha e nos Estados Unidos. Lee *et al.* (1988), Major *et al.* (1988) e Staps (1991) apresentam alguns casos de estudo.

### Aplicabilidade

A transformação de alguns poluentes importantes como os hidrocarbonetos alifáticos halogenados de baixo peso molecular e alguns pesticidas parece ser favorecida em condições anaeróbias (Pardieck *et al.*, 1992). Os compostos clorados que são persistentes em águas subterrâneas oxigenadas podem ser transformados por processos anaeróbios de biodegradação. Os exemplos incluem o tetracloroetileno, o dicloroetileno, o dicloroetano, o cloreto de vinilo, o tetracloreto de carbono e o clorofórmio.

### Vantagens

Os métodos anaeróbios descritos apresentam a virtude de permitirem degradar solventes clorados que são persistentes em condições aeróbias.

Dos diversos métodos anaeróbios referidos, a utilização de nitratos apresenta-se um método promissor por possuir um considerável número de vantagens, como não ser tóxico para os microrganismos, ser barato e ser muito solúvel na água (cerca de 660 mg/l) (Wilson *et al.*, 1986). Os nitratos têm ainda a vantagem de não reagir com a forma reduzida do ferro (Barbaro *et al.*, 1992). Os nitratos têm um comportamento basicamente conservativo, pelo que migram à velocidade das águas subterrâneas.

Os receptores de electrões são solúveis e movem-se rapidamente nas águas subterrâneas, já

que não são adsorvidos.

A inferior necessidade de nutrientes e a menor criação de biomassa constituem também vantagens da utilização de métodos anaeróbios.

As concentrações finais de poluentes podem atingir níveis muito baixos.

### Desvantagens

Na degradação anaeróbia alguns solventes clorados podem levar à formação de compostos mais tóxicos que os poluentes iniciais. Os etilenos clorados sofrem uma redução sequencial de tetracloroetilenos para tricloroetilenos, para dicloroetilenos e finalmente para cloreto de vinilo. Este último apresenta-se mais tóxico e carcinogénico que os compostos que lhe dão origem, pelo que quando o cloreto de vinilo não sofre mais metabolização, o processo é desfavorável. Os cloroalcalinos seguem uma sequência similar (Wilson *et al.*, 1986).

As taxas de degradação em condições anaeróbias são tipicamente inferiores às de condições aeróbias (Lee *et al.*, 1988).

A utilização do nitrato, cujas aplicações são maioritárias, como receptor de electrões pode conduzir a sérios problemas de saúde causados pelo consumo de águas com elevadas concentrações em nitratos (cf. capítulo quarto).

#### *6.8.5.6 Bioreabilitação in situ por co-metabolismo*

O co-metabolismo define-se como a biodegradação de compostos orgânicos por um microrganismo que não pode utilizar o próprio composto para o seu metabolismo, pelo que a sua acção depende da presença simultânea de outros elementos que lhe forneçam o carbono e a energia que necessita (Thomas e Ward, 1989). A necessidade de uma fonte primária de carbono e de energia constitui a diferença fundamental entre a bioreabilitação por processos

que usam o co-metabolismo e outros processos pela qual é tratado à parte.

Nesta secção é focado o metabolismo de poluentes por microrganismos enriquecidos com outro fonte primária de energia orgânica. A bioreabilitação *in situ* por co-metabolismo é indicada para o tratamento de aquíferos poluídos por hidrocarbonetos alifáticos halogenados.

É frequente encontrar em aquíferos com moderada oxigenação compostos orgânicos clorados como o tricloroetileno, que apresentam uma elevada persistência. Este facto resulta da sua resistência ao ataque dos microrganismos em condições aeróbias no subsolo. Recentes trabalhos indicam que, no entanto, a adição de metano, propano ou gás natural enriquece os microrganismos capazes de oxidar o tricloroetileno e uma variedade de outros hidrocarbonetos alifáticos halogenados.

A utilização de bactérias metanotróficas são um exemplo típico de co-metabolismo, onde o metano é usado como fonte de carbono (Taylor *et al.*, 1993). Durante a sua actuação, as bactérias metanotróficas não utilizam directamente os hidrocarbonetos clorados como fonte de energia mas, sim, o metano (fonte primária de energia orgânica). A utilização desta fonte de energia primária causa a libertação de enzimas que por sua vez transformam os hidrocarbonetos clorados (fonte secundária de energia orgânica).

A bioreabilitação *in situ* por co-metabolismo com bactérias metanotróficas, consiste em estimular a actividade da população microrgânica susceptível de co-metabolizar moléculas biologicamente persistentes na presença de oxigénio, tais como alguns hidrocarbonetos clorados (Thomas e Ward, 1989). Para este fim, são injectados metano e oxigénio. A baixa solubilidade do metano, do propano e do oxigénio na água, 24, 62 e 50 mg/l, respectivamente (Lee *et al.*, 1988) justifica a sua introdução no aquífero directamente como gases. Este tipo de tecnologias pertencem a tecnologias de sistemas de injeção de ar discutidos nas secções anteriores.

Lee *et al.* (1988) apresentam uma série de experiências realizadas em diversos locais onde foi aplicado o co-metabolismo. Thomas e Ward (1989) apresentam um estudo realizado na Califórnia.

### Aplicabilidade

A utilização de processos de co-metabolismo apresenta especial interesse para a degradação de hidrocarbonetos alifáticos halogenados em águas subterrâneas que são persistentes em condições aeróbias.

Os hidrocarbonetos alifáticos halogenados que podem ser co-metabolizados na presença nomeadamente de metano e ar são os seguintes: tetracloroetileno, tricloroetileno, tricloroetano, dicloroetileno, cloreto de vinilo, diclorometano, tetracloroeto de carbono e clorofórmio. Contudo, os compostos clorados mais pesados como o tetracloroetileno, o tricloroetano e o clorofórmio são mais lentamente degradados que os seus análogos menos clorados, ou mesmo não degradados em alguns amostras (Thomas e Ward, 1989).

### Vantagens

A biodegradação por co-metabolismo pode ser utilizada para a reabilitação de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos alifáticos halogenados que são persistentes em condições aeróbias.

Uma importante vantagem de utilizar os poluentes como uma fonte secundária de energia orgânica, isto é co-metabolizar os poluentes, é conseguir-se concentrações inferiores após a reabilitação. De acordo com Bouwer *et al.* (1988), diversas investigações indicam que os processos de co-metabolismo podem atingir níveis de remoção que tornam indetectáveis os valores de hidrocarbonetos que permanecem após o tratamento.



A utilização de hidrocarbonetos alifáticos gasosos como fonte de uma co-oxidação forçada é vantajoso porque não são tóxicos, são relativamente baratos e disponíveis, nomeadamente sob a forma de gases naturais e de propano (Lee *et al.*, 1988).

### Desvantagens

A bioreabilitação por processos de co-metabolismo é uma tecnologia relativamente recente; apenas alguns estudos de campo se encontram descritos. Mais uma vez, este aspecto limita o estado de conhecimentos em relação à aplicação prática desta metodologia.

Nos casos em que os gases são inadvertidamente fornecidos em concentrações que resultam num esgotamento do oxigénio disponível pelos microrganismos, subprodutos como os cheiros de gases orgânicos, ferro solúvel ou sulfureto de hidrogénio são habitualmente produzidos (Lee *et al.*, 1988).

A desvantagem em enriquecer determinadas populações utilizando hidrocarbonetos alifáticos gasosos é o perigo de explosão dos hidrocarbonetos na atmosfera quando em concentrações pouco seguras.

#### *6.8.5.7 Injecção de nutrientes*

A presença de nutrientes e de uma fonte receptora de electrões são os dois elementos básicos para permitir estimular os processos de biodegradação *in situ*. Em diversos casos, a aplicação dos nutrientes adequados é mais importante que a adição de determinado tipo de microrganismos, em termos da degradação global, mas são escassas as publicações onde se comparam os efeitos de uma determinada aplicação de nutrientes. Os nutrientes geralmente introduzidos para incrementar os processo de bioreabilitação são compostos fosfatados (ortofosfatos e sais polifosfatados) e azotados (sais de amónio). A adição de nutrientes tem sido aplicada desde os primeiros ensaios *in situ* de bioreabilitação efectuados por Raymond, Jameson e colaboradores, nos anos 70, referidos no início deste capítulo.

A necessidade de adição de nutrientes para estimular o processo de bioreabilitação depende das características do local. Em determinadas situações a adição de nutrientes pode ser dispensável (Staps, 1991).

As formas de introdução dos nutrientes no subsolo são as mesmas que referidas para os processos anteriores: furos de injeção, galerias de infiltração e aplicações à superfície do solo (Staps, 1991).

O fósforo pode ser fornecido sob diversas formas; as mais comuns são os ortofosfatos e os sais polifosfatados. A adição de fosfatos deve ser efectuada por forma a evitar a sua precipitação como sais metálicos, pois estes podem afectar a condutividade hidráulica do meio envolvente (Wilson e Brown, 1989). Este tipo de fenómenos não só aumentaria os custos do suplemento de fosfatos, mas também inibiria o processo de reabilitação pela colmatação dos poros das formações envolventes.

O azoto, por sua vez, é geralmente adicionado sob a forma de sais de amónio que são baratos, fáceis de manusear e facilmente assimiláveis pelas bactérias. Contudo, os iões de amónio podem ligar-se às superfícies dos minerais por reacções de troca cationica (cf. capítulo quarto). Quando se processa a adição de fontes de azoto às águas subterrâneas - particularmente em condições aeróbias - é importante analisar os níveis de espécies inorgânicas de azoto, incluindo o amónio, nitrato e nitrito. Esta análise permite compreender a quantidade total de azoto inorgânico disponível (Wilson e Brown, 1989).

A adição dos nutrientes de fósforo e de azoto para a bioreabilitação deve ser determinada em função da concentração de carbono dos contaminantes. Um solo com a relação C:N:P de 250:10:3 apresenta as condições óptimas para a biodegradação. Staps (1991) e NAP (1993) apresentam proporções de C:N:P de 100:10:2 como as mais indicadas. Bewley (1992) refere um caso de estudo onde foram utilizadas relações de C:N:P de 70:5:1 num sistema de tratamento *in situ*, onde hidrocarbonetos foram reduzidos de 185 para 26 mg/kg, em quinze semanas.

Os nutrientes necessários para estimular uma adequada degradação das bactérias no subsolo devem ser determinados em ensaios de laboratório, com base nas condições óptimas de crescimento da fauna indígena, à temperatura ambiental das águas subterrâneas (Wilson *et al.*, 1986). Devem ser evitadas tanto as situações de deficiente adição de nutrientes - o que resulta numa lenta degradação - como a excessiva adição de nutrientes que provoca a acumulação de biomassa e a diminuição ou paragem do processo de reabilitação por colmatação das formações (Alexander, 1994).

Não apenas as quantidades de nutrientes são importantes mas também os processos utilizados para a sua introdução devem ser analisados. A infiltração através de furos, apesar de ser o método mais directo, não permite alimentar a zona vadosa e está confinada a pequenas áreas, portanto sujeitas à colmatação local das formações. As galerias de infiltração e a aplicação de superfície permitem uma distribuição mais uniforme, nomeadamente na zona vadosa, mas de mais difícil acesso à zona saturada (Downey *et al.*, 1991). Este processo não é aplicável em situações onde há estratos impermeáveis que possam limitar ou mesmo impedir a percolação.

Os nutrientes podem ser adicionados de forma contínua ou discreta. Normalmente, a injeção discreta apresenta uma melhor relação custo-eficácia. Contudo, a adição de elevadas concentrações de nutrientes podem provocar um choque osmótico nas bactérias, podendo nesses casos a injeção contínua ser preferível (Lee *et al.*, 1988).

### Aplicabilidade

Este processo é aplicável em todas as situações onde o conteúdo inicial de nutrientes nas águas subterrâneas, em especial de compostos fosfatados e azotados, é insuficiente para uma adequada reabilitação.

### Vantagens

A vantagem principal deste método é permitir estimular a actividade microbiológica e, assim, a biodegradação dos compostos orgânicos.

Quando a injeção de nutrientes é efectuada nas correctas proporções, não se conhecem efeitos secundários negativos.

### Desvantagens

Apesar de ser indispensável a presença de nutrientes em quantidades adequadas para a bioreabilitação *in situ*, surgem algumas dificuldades na sua aplicação que a seguir se descrevem.

A aplicação de nutrientes pode estimular, inibir ou não ter qualquer efeito no processo de biodegradação, dependendo da forma como é aplicado e das quantidades associadas (Morgan e Watkinson, 1992).

A principal desvantagem decorre da interacção dos compostos fosfatados com o meio envolvente e com a água, podendo originar precipitados que impedem o prosseguimento do processo por colmatação das formações envolventes.

Quando os nutrientes são injectados em galerias, os materiais de menor permeabilidade, podem reter níveis de significativos de contaminantes mas recebem e deixam infiltrar pouco da solução injectada pelo que a degradação de compostos orgânicos é diminuta.

Por causa das propriedades de troca iónica de alguns solos, a convecção e difusão previstas para a migração de compostos azotados, especialmente o ião amónio, pode ficar muito aquém das reais (Irvine *et al.*, 1993).

#### 6.8.5.8 Técnicas para reduzir a tensão na interface água/polvente

Esta secção completa o conjunto de tecnologias que utilizam processos de circulação de fluidos para a bioreabilitação *in situ*, através da apresentação de um processo muito específico: a redução da tensão na interface água/polvente *in situ*. Esta técnica tem por objectivo incrementar a recuperação de poluentes fortemente adsorvidos à matriz sólida das formações geológicas do aquífero, através da utilização de reagentes que diminuem a tensão na interface água/polvente entre os compostos e a água, permitindo mobilizar os compostos orgânicos insolúveis que se encontram adsorvidos e torná-los mais disponíveis para o ataque dos microrganismos.

A tensão na interface água/polvente pode ser diminuída com o recurso a dispersantes, a tensioactivos, a extractantes ou a emulsionantes (Lee *et al.*, 1988).

Os tensioactivos podem ser utilizados em combinação com os processos de bioreabilitação descritos. A sua principal função é a de mobilizar os hidrocarbonetos residuais na zona vadosa e torná-los disponíveis para a biodegradação na zona saturada.

Os emulsionantes podem ser utilizados para aumentar a área superficial dos poluentes e torná-los mais degradáveis. Os emulsionantes podem ser aditivos químicos ou agentes biológicos.

Lee *et al.* (1988) apresentam algumas aplicações realizadas para a diminuição da tensão superficial em formações aquíferas.

#### Aplicabilidade

Esta técnica é aplicável em aquíferos onde uma importante parte da poluição esteja retida por adsorção à superfície das formações envolventes. Os compostos onde a adsorção é particularmente importante são os compostos hidrófobos como os bifenilos policlorados

(PCBs) e alguns compostos alifáticos halogenados.

### Vantagens

Permitir tratar solos onde existam poluentes orgânicos fortemente adsorvidos à matriz porosa.

### Desvantagens

Muitas das aplicações estão apenas numa fase de desenvolvimento em laboratório.

A aplicação de tensioactivos pode ter o inconveniente de transportar poluentes para áreas do aquífero que não estavam contaminadas. Há, também, o inconveniente de alguns tensioactivos não serem biodegradáveis e, portanto, não poderem ser aplicados *in situ* (Lee *et al.*, 1988).

## **6.8.6 Bioreabilitação *in situ* por processos de injeção de ar**

### **6.8.6.1 Aspectos gerais**

Esta secção descreve as tecnologias de bioreabilitação que utilizam sistemas de injeção de ar para incrementar os processos de biodegradação. Estas tecnologias diferem dos sistemas de circulação anteriormente descritos pelo método empregue. Existem dois processos principais de introdução de ar no sistema: (1) na zona vadosa, por um processo de ventilação visando a biodegradação (*bioventing*, em terminologia anglo-saxónica) e (2) na zona saturada, por um processo de introdução directa *in situ* de ar na água (*biosparging*, em terminologia anglo-saxónica). Apesar das tecnologias de injeção de fluidos e de ar diferirem radicalmente, os processos microbiológicos que ocorrem no subsolo são essencialmente os mesmos: a estimulação dos processos de biodegradação pelos microrganismos nativos, pelo aumento de oxigénio no meio.

A ventilação da zona vadosa para a biodegradação (*bioventing*) é presentemente uma tecnologia bem estabelecida e de sucesso, apesar de ainda em 1991 ter sido classificada como uma tecnologia emergente (Fredrickson *et al.*, 1993). Por contraste, a introdução directa de ar na zona saturada é, ainda, uma tecnologia muito recente e em fase de ensaio (Johnson *et al.*, 1993).

#### 6.8.6.2 Ventilação da zona vadosa visando a biodegradação

Esta tecnologia visa incrementar a biodegradação de contaminantes orgânicos presentes na zona vadosa através da introdução de ar na zona acima da superfície saturada (*bioventing*), de modo a provocar o movimento forçado do ar através do meio (Fig. 6.14).

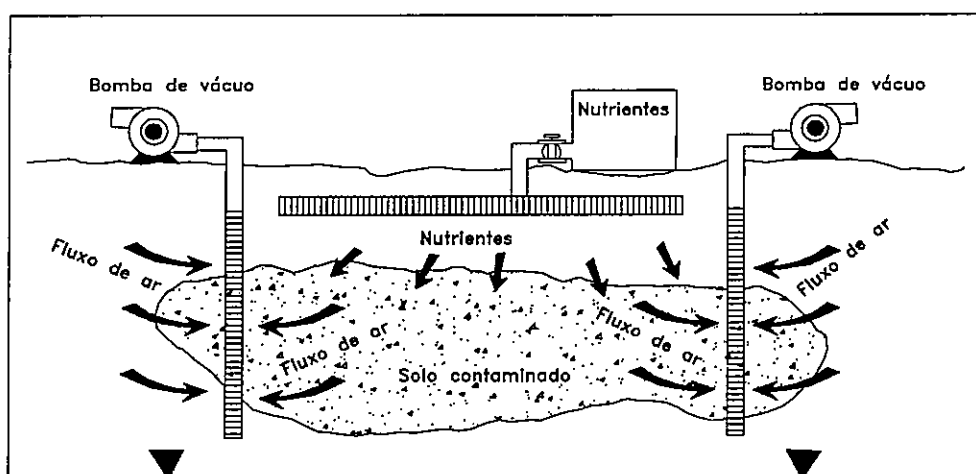


Fig. 6.14 - Biodegradação de contaminantes orgânicos da zona vadosa através da introdução de ar na zona acima da superfície saturada - *bioventing* (extraído de MacDonald e Rittmann, 1993)

Neste processo são maximizadas as reacções de biodegradação dos compostos degradáveis em condições aeróbias, independentemente do seu peso molecular e minimizados os processos de volatilização (Leeson *et al.*, 1993). Este processo está relacionado com os processos de volatilização dos solos clássicos (*soil venting*), tais como a extracção por vácuo (*soil vacuum extraction*) e extracção de gás do solo (*soil-gas extraction e in situ soil stripping*), em termos de execução. Contudo, apesar das diferentes tecnologias envolverem processos de ventilação de ar no subsolo, os objectivos a atingir implicam a concepção de

diferentes sistemas de operação. Enquanto que os processos de migração dos gases do solo (*soil venting*) são utilizados para maximizar a volatilização de compostos com baixo peso molecular, onde a biodegradação é um processo paralelo que pode ocorrer, mas que não é activamente incentivado, o processo descrito nesta secção tem por objectivo a bioreabilitação.

Apesar das diferenças entre estes dois métodos, o que sucede geralmente neste tipo de processos é a remoção inicial dos hidrocarbonetos voláteis, pela acção física da ventilação, seguida da biodegradação dos compostos orgânicos mais pesados ou dos que se encontram adsorvidos, denominando-se o processo de ventilação para volatilização ou de ventilação para biodegradação, em função do método utilizado (Ram *et al.*, 1993)

Para uma melhor biodegradação, podem-se maximizar os resultados, utilizando baixos fluxos de ar, maiores áreas de escoamento e optimizando as condições de crescimento de microrganismos através da adição de nutrientes inorgânicos (Lee e Swindoll, 1993). Durante este processo é necessário manter as condições óptimas para se maximizar a biodegradação e não a volatilização.

Um sistema de ventilação da zona vadosa visando a bioreabilitação é composto por um conjunto de indutores do ar e de furos efluentes (Hinchee *et al.*, 1991, in Lee e Swindoll, 1993). A localização dos furos depende das condições do local.

Este tipo de tecnologia pode também ser aplicada à zona habitualmente saturada, de duas formas distintas: (1) através do rebaixamento induzido do nível freático e da posterior injeção de ar e (2) através da injeção forçada de ar no subsolo por forma a provocar a deslocação da superfície freática (Lee e Swindoll, 1993).

Resultados de um estudo conduzido por Lee e Swindoll (1993) sugerem que em determinados locais atingem-se melhores resultados pela utilização de ventilação do solo para a remoção dos constituintes voláteis, seguida da ventilação para bioreabilitação para



retirar os restantes compostos.

Frederickson *et al.* (1993), Lee e Swindoll (1993), entre outros, apresentam casos de aplicações das tecnologias descritas.

### Aplicabilidade

O campo de aplicação das tecnologias de ventilação, visando a bioreabilitação, é a zona vadosa.

A gasolina, o gasóleo e os óleos são os principais tipos de poluentes já reabilitados (Hoeppel *et al.*, 1991, in Lee e Swindoll, 1993). Para os hidrocarbonetos, e em 28 locais, os graus de degradação variam de 480 a 7300 mg/kg solo/ano, para áreas de tratamento entre 6-18 m (Fredrickson *et al.*, 1993).

### Vantagens

Wilson e Ward, 1986, in Lee e Swindoll, 1993) advogam a utilização de ar como fonte de oxigénio para a reabilitação *in situ* (o ar contém 20% de oxigénio); além disso, o ar tem um conteúdo em oxigénio vinte vezes superior ao da água, para um mesmo volume (Lee e Swindoll, 1993). Deste modo, em termos de necessidade de introdução de substâncias, as quantidades requeridas para degradar o mesmo volume de hidrocarbonetos é muito inferior quando se injecta ar do que quando se utiliza água.

Não apenas em termos de quantidades é a utilização de ar é preferível, mas também a transferência de oxigénio no subsolo é cerca de 1000 vezes mais efectiva que a utilização de água (Lee e Swindoll, 1993). O produto da injeção de ar tem a vantagem de ser muito menos viscoso do que o da água ( $1,8 \times 10^2$  e  $1,0 \times 10^4$   $\mu$ poise, respectivamente) (Wilson *et al.*, 1986). Esta capacidade permite o seu movimento em formações menos permeáveis, como é o caso das argilas (McGinnis *et al.*, 1994). A difusão é, assim, mais provável num

sistema gasoso do que num sistema líquido (Leeson *et al.*, 1993).

### Desvantagens

As tecnologias descritas apenas podem ser empregues na bioreabilitação da zona vadosa, i.e. acima da superfície freática.

A tecnologia apresenta, não obstante, algumas dificuldades na reabilitação de áreas de baixa permeabilidade e, também, na remoção de contaminantes adsorvidos pelos solos.

#### 6.8.6.3 Injecção de ar na zona saturada

Recentemente, uma outra tecnologia que utiliza sistemas de injecção de ar na zona saturada (*biosparging*) tem conhecido forte incremento na sua aplicação. Nesta tecnologia, ao contrário da previamente descrita, o ar é directamente injectado na zona saturada (Fig. 6.15).

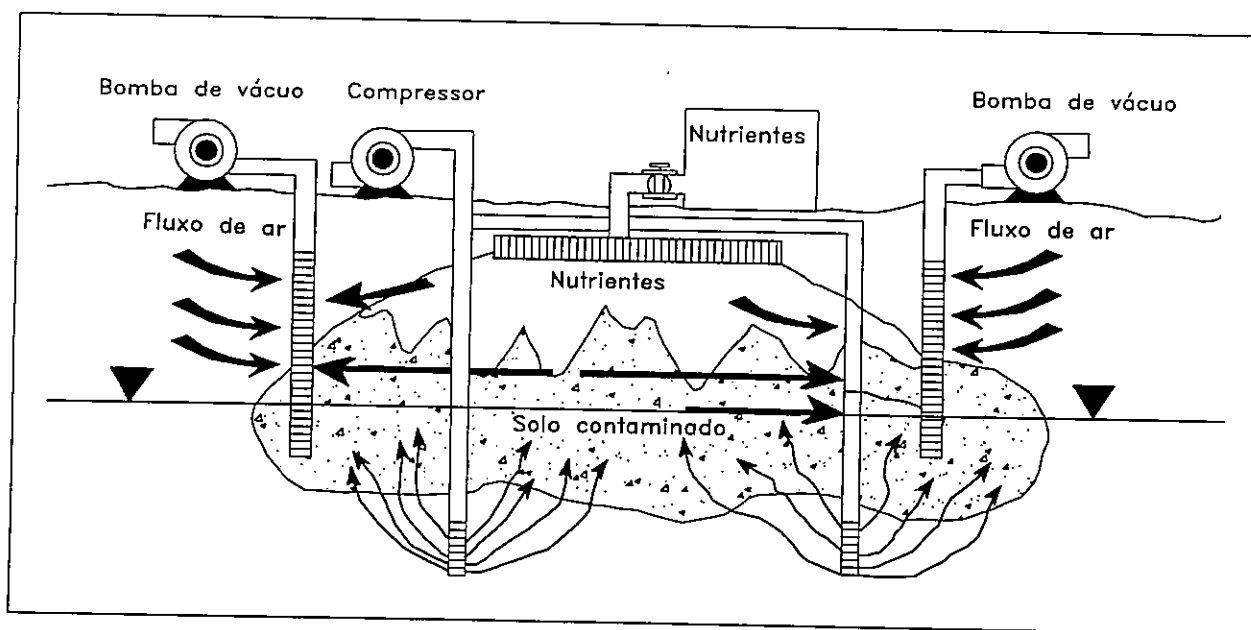


Fig. 6.15 - Biodegradação de contaminantes orgânicos por sistemas de injecção de ar na zona saturada - *biosparging* (extraído de MacDonald e Rittmann, 1993)

Esta tecnologia consiste na introdução de ar na zona saturada com o objectivo de remover os contaminantes orgânicos, através de uma combinação de processos de volatilização e de

biodegradação. A introdução do ar é efectuada em furos colocados um pouco abaixo da superfície saturada, de forma a provocar a dispersão lateral do ar a partir dos furos. O caudal a injectar varia de alguns a vários m<sup>3</sup>/h, por furo. À medida que o ar ascende no seio da água, alguns contaminantes são volatilizados e escapam para a zona vadosa. Ao mesmo tempo, o oxigénio do ar serve para estimular a degradação aeróbia dos poluentes (Johnson *et al.*, 1993).

Esta técnica permite remover os voláteis e os hidrocarbonetos biodegradáveis em condições aeróbias, quer da zona saturada quer da zona vadosa. Os contaminantes que se pretende degradar podem encontrar-se dissolvidos nas águas subterrâneas, estar adsorvidos no solo ou ocorrer como líquidos menos densos que a água e imiscíveis (NAPLs) (Johnson *et al.*, 1993).

O processo não está actualmente bem entendido, nomeadamente no que diz respeito à forma como se desencadeiam os processos. Não se conhece, por exemplo, se uma quantidade significativa da biodegradação ocorre nas águas subterrâneas ou se, pelo contrário, se processa na zona vadosa como resultado da volatilização e do movimento dos poluentes para essas áreas. Por outro lado, a introdução de ar na zona saturada cria pequenos canais e não bolhas individuais. Este tipo de fenómeno diminui a eficácia na transferência e difusão de ar na água; contudo, a heterogeneidade do meio contrapõe-se a este efeito e contribui para a distribuição de ar lateralmente e para a formação de bolsas de ar.

As heterogeneidades, a grande escala, como a estratificação, afectam o padrão de escoamento. Por exemplo, se o ar é injectado num estrato localizado sob outro estrato que se encontra saturado, o ar injectado ficará acumulado sob esse estrato saturado, formando uma bolha mais ou menos contínua .

Os furos de injeção de ar utilizados neste tipo de método devem ter a zona dos ralos inteiramente localizada na zona saturada. O material mais referido para este tipo de utilização é o PVC, apesar de poderem ser necessários materiais mais resistentes, se o ar

injectado for quente (Johnson *et al.*, 1993).

A pressão de injeção do ar deve causar pressões inferiores à pressão litostática da coluna de solo sobre o furo de modo a evitar fenómenos de fluidificação. Os melhores desempenhos são geralmente conseguidos para solos arenosos de granulometria média a grosseira. À formação de canalículos e à pior distribuição de ar estão associadas diminuições da permeabilidade resultante de uma maior heterogeneidade do solo (Johnson *et al.*, 1993).

### Aplicabilidade

Esta técnica destina-se à remoção de compostos orgânicos voláteis e/ou hidrocarbonetos biodegradáveis em condições aeróbias, presentes nas zonas saturada e vadosa. A sua utilização para a reabilitação de locais contaminados por gasolinas e solventes clorados foi também aconselhada.

### Vantagens

As vantagens de utilização de ar em vez de oxigénio dissolvido na água são as mesmas referidas para a tecnologia anterior.

Esta tecnologia é de fácil implementação e de custos reduzidos (Johnson *et al.*, 1993).

Este processo tem ainda a vantagem de formar células de convecção que provocam a circulação do ar vindo de zonas mais afastadas, aumentando a eficiência da difusão de ar na água (Fredrickson *et al.*, 1993).

### Desvantagens

As desvantagens ocorrem a três níveis diferentes: (1) dificuldades de percolação nas zonas de menor permeabilidade; (2) dificuldades de execução a profundidades maiores que 9 m e

(3) dificuldades de extracção de eventuais misturas de diferentes compostos (MacDonald e Kavanaugh, 1994).

A utilização desta tecnologia coloca os seguintes riscos, geralmente não associados à maioria das técnicas de reabilitação: (1) pode incrementar a migração indesejada de vapores e de águas subterrâneas contaminadas e (2) a migração de hidrocarbonetos líquidos previamente imobilizados (Johnson *et al.*, 1993).

Quando se injecta directamente ar ou oxigénio nos ralos do furo, as bolhas e gás podem alojar-se na formação envolvente e impedir o fluxo. A saturação da solução a injectar antes de se proceder à injeção tem tido melhores resultados (Rainwater *et al.*, 1993).

Novas técnicas de monitorização deverão ser desenvolvidas para permitir a correcta monitorização do desempenho desta tecnologia.

#### ***6.8.7 Bioreabilitação por alternância cíclica da superfície freática***

O movimento cíclico vertical da superfície freática é um processo que surge associado às metodologias de introdução de nutrientes e de oxigénio previamente descritas e que visa incrementar a biodegradação aeróbia de poluentes. A sua aplicação implica a combinação com outras tecnologias, como sistemas de injeção de ar.

O princípio desta metodologia é a movimentação cíclica da superfície freática através da injeção de ar ou de água na zona contaminada, por forma a provocar, através do movimento vertical da água, a exposição alternada dos microrganismos na zona contaminada, à água - quando a superfície freática está mais elevada - e ao ar - quando a superfície freática está deprimida e os poros contêm algum ar.

É frequente que em casos de poluição por líquidos menos densos do que a água, após serem retirados os produtos livres que se encontram sobre a superfície freática, grandes

quantidades de contaminantes fiquem retidos na zona capilar. Como a biodegradação ocorre essencialmente na interface entre a superfície freática e os compostos orgânicos na fase líquida que sobre ela se encontram, seria benéfico aumentar a superfície específica exposta ao oxigénio, por forma a promover a biodegradação (Rainwater *et al.*, 1993).

A filosofia de base da utilização desta tecnologia, cujas aplicações são muito recentes e escassas, resultou da limitação, verificada em diversos ensaios de campo, causada pela permeabilidade das formações no desempenho das técnicas de biodegradação; isto é, verifica-se que o sucesso dos processos de biodegradação está, em grande parte, condicionado pelo efectivo transporte das substâncias injectadas através da zona contaminada que é muitas vezes deficiente. O método do movimento cíclico vertical das águas vem permitir assegurar uma distribuição uniforme da humidade e dos microrganismos na zona vadosa e aumentar a superfície de contacto com os líquidos orgânicos residuais e, assim, permitir uma melhor interacção entre aqueles elementos e aumentar significativamente a eficácia de diversas metodologias e o seu campo de aplicabilidade, sem introdução de custos suplementares de oxigénio e de nutrientes.

Este método pode, como se referiu anteriormente, ser melhorado quando combinado com outros métodos. Um exemplo é a utilização da injeção de ar que permite a introdução adicional de oxigénio na zona saturada, aumentando a degradação aeróbia no local e próximo da interface entre a superfície freática e a camada de líquido imiscível sobrenadante.

A injeção de ar na zona vadosa, referida anteriormente, pode ter um importante papel no movimento de água capilar contaminada para a superfície freática onde é mais facilmente recuperada; este papel só pode ser atribuído para os casos em que haja uma camada impermeável sobre a área a tratar de modo a evitar a libertação do ar para a atmosfera. A injeção de ar pode, ainda, provocar a elevação da superfície freática numa zona contígua ao ponto de injeção (Fig. 6.16). Uma vez interrompida a injeção de ar a superfície freática retorna à sua posição original.

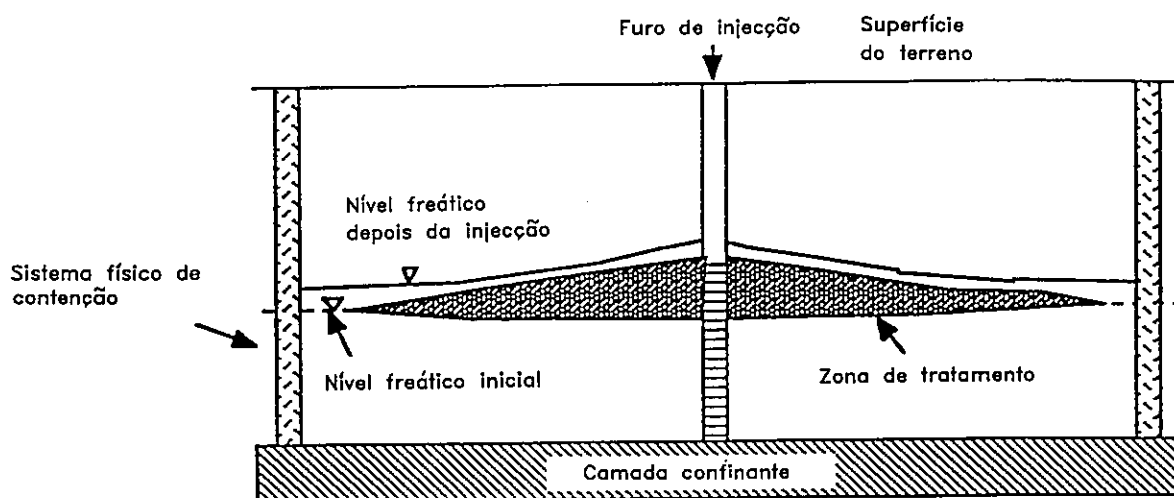


Fig. 6.16 - Exemplos da manipulação do nível freático pela injeção de água no subsolo (extraído de Rainwater *et al.*, 1993)

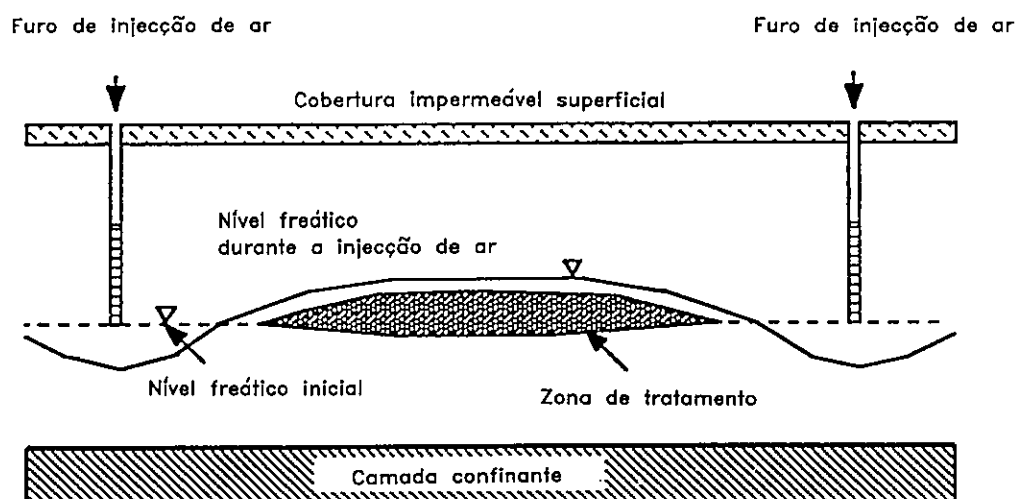


Fig. 6.17 - Exemplos da manipulação do nível freático pela injeção de ar no subsolo (extraído de Rainwater *et al.*, 1993)

As Figs. 6.16 e 6.17, apresentam exemplos da manipulação da interface pela injeção de ar e de água. Na Fig. 6.16 a área contaminada foi envolvida por um sistema físico de contenção. A injeção de água pode ser efectuada utilizando a introdução suplementar de nutrientes e de oxigénio.

Esta tecnologia é muito recente; apenas alguns autores fazem referência à sua utilização, dos quais se destacam Rainwater *et al.* (1993) e Irvine *et al.* (1993).

### Aplicabilidade

Esta tecnologia pode ser aplicada em casos de poluição por líquidos menos densos do que a água, aerobiamente degradáveis, como as gasolinas e o gasóleo, que existam como uma camada contínua de líquido sobre a superfície freática ou como um líquido residual presente na zona vadosa (Rainwater *et al.*, 1993).

O processo é ideal para a aplicação em aquíferos subjacentes a estações de serviço que tenham sido contaminados por fugas nos tanques de armazenamento de combustível. O pavimento existente na área forma uma superfície superior confinante que impede a dissipação do ar para a atmosfera, resultando numa maior eficácia do processo.

Quando a contaminação apenas afecta a zona vadosa do solo e as águas subterrâneas não se encontram poluídas, esta técnica não deve ser utilizada.

### Vantagens

Este recente método de incrementar a biodegradação aeróbia apresenta diversos potenciais interesses. Em primeiro lugar, a aplicação deste método permite alargar o leque de possíveis situações hidrogeológicas para aplicação da bioreabilitação. Esta técnica permite a reabilitação de locais onde a permeabilidade não é suficiente para o uso de técnicas convencionais de injeção. Em segundo lugar, pelo facto de evitar a injeção de mais oxigénio, diminui os custos associados à operação. Além disso, a introdução de ar contribui para a volatilização dos componentes mais leves. Por fim, o tempo necessário para a bioreabilitação pode ser diminuído (15% menos, segundo um único estudo por Rainwater *et al.*, 1993) bem como os custos associados ao tratamento total.



## Desvantagens

A principal desvantagem deste método deve-se à existência de apenas alguns estudos sobre a tecnologia (cf. Rainwater *et al.*, 1993 e Irvine *et al.*, 1993), não permitindo uma avaliação global da eficácia deste método.

### **6.8.8 Bioreabilitação *in situ* por tratamento com barreiras permeáveis**

Uma outra tecnologia de bioreabilitação *in situ* que se encontra ainda em fase de desenvolvimento são as barreiras permeáveis. Estas tecnologias consistem na introdução de barreiras que interceptam o fluxo das águas subterrâneas e que, apesar de serem permeáveis à água, são impermeáveis a determinados elementos em suspensão (Fig. 6.18) por forma a impedir a migração desses poluentes à sua passagem (Lee *et al.*, 1988).

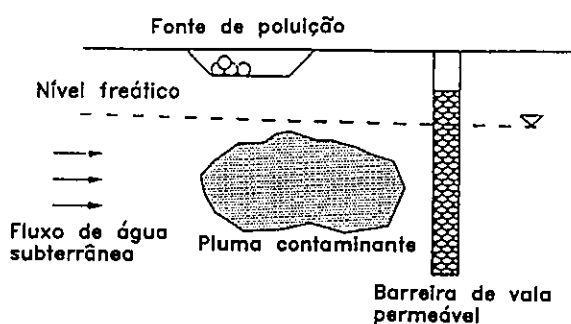


Fig. 6.18 - Esquema tipo de uma barreira de vala (extraído de Thomson *et al.*, 1991)

Existem duas classes distintas de barreiras permeáveis (Thomson *et al.*, 1991): (1) as barreiras de vala (*trench-based barrier*) - instaladas em sistemas aquíferos pouco profundos (até à profundidade média de 20 m) (Fig. 6.18) e (2) as barreiras de furo (*well-based barriers*) - instaladas em sistemas aquíferos mais profundos, cujo acesso só é possível através de furos (Fig. 6.19). Este último método não é presentemente considerado como uma tecnologia praticável, em virtude das incertezas na sua aplicação *in situ*.

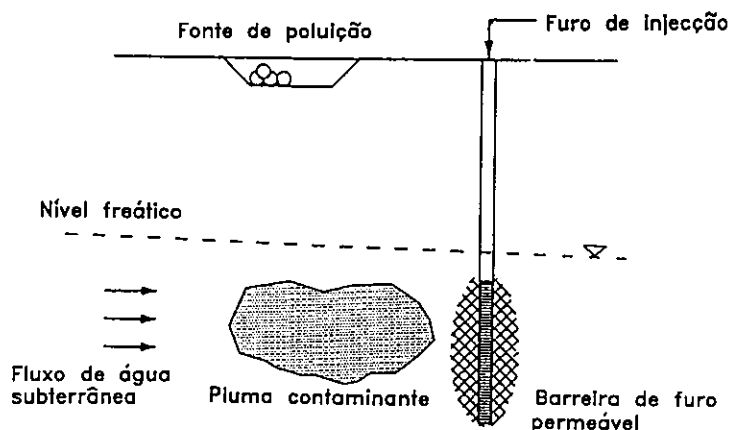


Fig. 6.19 - Esquema tipo de uma barreira de furo (extraído de Thomson *et al.*, 1991)

As barreiras de vala permitem utilizar um conjunto de materiais que não é possível utilizar em barreiras de furos. O primeiro tipo de barreiras é, do ponto de vista técnico, mais flexível, nos sistemas de introdução de solutos e na recolha de solventes, na medida em que estes sistemas podem ser instalados na altura de construção da barreira. Estes sistemas permitem ainda a recolha do material que constitui a barreira pela re-escavação do local quando o meio fica saturado com os poluentes, aspecto especialmente importante quando se tratam de poluentes não degradáveis.

As barreiras de furos baseiam-se na capacidade de alterar as interações entre o meio e os contaminantes solúveis presentes nas águas subterrâneas. Estas alterações são induzidas pela injeção e subsequente dispersão dos constituintes solúveis para os estratos do aquífero. Esta tecnologia é pouco utilizada dadas as dificuldades em controlar os processos de dispersão no meio geológico resultando em incertezas no sistema químico subsuperficial necessário para produzir a barreira (Thomson *et al.*, 1991).

As barreiras permeáveis podem ser classificadas em dois tipos distintos: biologicamente passivas e activas. As primeiras, não integradas nas metodologias biológicas, não requerem manutenção após a sua instalação, excepção feita para quando perdem eficácia. Exemplos deste tipo de barreiras são as barreiras compostas por carbonato de cálcio para neutralizar águas subterrâneas ácidas. As barreiras biológicas activas implicam, pelo contrário, uma

manutenção constante, nomeadamente pela introdução de ar e nutrientes, por forma a prolongar as condições próprias para a sua actuação.

O tratamento por barreiras biológicas constitui um tipo de barreira activa que pode ser conseguido utilizando filtros que permitem a colonização de microrganismos à sua superfície, mediante o adequado fornecimento de oxigénio e de nutrientes, se necessário, para degradar os contaminantes que passam pelo sistema (Lee *et al.*, 1988).

Os casos de estudo de aplicação de barreiras permeáveis encontram-se descritos em Thomson *et al.* (1991) e Kao e Borden (1992).

### Aplicabilidade

O campo de aplicação desta tecnologia corresponde a aquíferos pouco profundos, uma vez que a técnica está limitada pela profundidade máxima de instalação de cerca de 20 m.

Conhecem-se aplicações de barreiras para a degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. A aplicação destas técnicas é, no entanto, extensível a outros contaminantes biodegradáveis.

A aplicação de barreira de furos não é considerada prática, com as presentes técnicas, pela falta de controlo da dispersão no meio geológico, resultando em incertezas nas aplicações necessárias à produção das barreiras (Thomson *et al.*, 1991).

### Vantagens

As potenciais vantagens da utilização de barreiras permeáveis incluem o baixo custo de instalação, operação e manutenção e um reduzido volume de tratamento de subprodutos.

Outras vantagens são as geralmente associadas a tecnologias de reabilitação *in situ*, isto é a

minimização de custos de remoção, transporte e tratamento dos poluentes retirados.

### Desvantagens

A utilização de barreiras activas *in situ* encontra-se em fase de investigação e de ensaio. MacDonald e Kavanaugh (1994) referem que a utilização de barreiras biológicas *in situ* não se encontram testadas para operarem à escala real.

Uma outra desvantagem deste método é o desconhecimento da sua eficácia e manutenção em uso prolongado.

As barreiras activas permitem o tratamento dos contaminantes presentes na água, apenas à velocidade do escoamento natural.

## **BIOREABILITAÇÃO PELA INTRODUÇÃO DE ORGANISMOS ACLIMATIZADOS**

### ***6.8.9 Bioreabilitação pela introdução de organismos aclimatizados***

A bioreabilitação pela introdução de microrganismos aclimatizados (*bioremediation by addition of acclimated microorganisms* ou *inoculation* ou *bioaugmentation*) baseia-se em processos desencadeados por organismos alóctones e não por processos de estimulação do incremento do crescimento da população autóctone, descritos até ao momento. São tecnologias conhecidas desde os finais da década de 70. Ward e Lee (1985) descrevem que nos anos oitenta, pelo menos seis companhias estiveram envolvidas na produção de microrganismos visando a sua utilização para o tratamento de áreas subterrâneas contaminadas.

A capacidade de degradação das numerosas comunidades de microrganismos é muito vasta e, quando as condições são favoráveis, a maioria dos compostos orgânicos pode ser rapidamente destruída. Não obstante, muitos compostos sintéticos persistem por algum

tempo no mesmo local, mesmo sendo biodegradáveis. Nesses casos e nos casos de ambientes onde estejam ausentes as bactérias apropriadas à degradação de determinado composto, a hipótese de adicionar novos organismos aclimatizados pode incrementar significativamente a decomposição desses compostos (Alexander, 1994).

O principal motivo de interesse destas tecnologias é a possibilidade de integrar no sistema os microrganismos especificamente adequados à degradação de um determinado poluente (Wilson *et al.*, 1986).

O sucesso deste tipo de metodologias depende de três factores principais (Wilson *et al.*, 1986): (1) a capacidade de sobrevivência e de competição dos novos microrganismos com os microrganismos nativos para a utilização de nutrientes; (2) a capacidade de migração dos microrganismos desde o ponto de injeção até ao local onde se pretende efectuar a biodegradação e (3) a capacidade dos microrganismos adicionados em manter a selectividade para metabolizar os compostos para que foram inicialmente adequados.

A utilização de técnicas em que são introduzidos novos microrganismos deve ser efectuada com prudência. Na maioria das situações já existem localmente organismos necessários para a biodegradação e, quando tal não se verifica, deve-se muitas vezes não à falta de microrganismos, mas sim à inexistência das condições apropriadas ao seu desenvolvimento.

A preparação de determinados organismos para a posterior inserção no ambiente pretendido é efectuada pela adição, a uma amostra de solo, de águas residuais ou outro tipo de águas ricas em matéria orgânica, e uma variedade de sais inorgânicos necessários ao crescimento das bactérias. Quando esse crescimento se torna evidente a subcultura é adicionada a uma porção estéril do mesmo meio (Alexander, 1994). Os microrganismos podem ser aclimatados a um compostos pela sucessiva exposição a essa substância (Ward e Lee, 1985). Este procedimento pode ser repetido várias vezes por forma a incrementar o número de bactérias activas num solo teste. Muitas vezes as condições óptimas conseguidas em laboratório sofrem alterações significativas quando são introduzidas as culturas no meio

natural, competindo com outras bactérias.

Apesar da experiência de mais de uma década nesta matéria, a adição de microrganismos ainda não conseguiu ser suficientemente convincente até hoje, devido a problemas associados à utilização desta tecnologia e também pela dificuldade em distinguir os efeitos causados pelos organismos aclimatizados dos efeitos de incremento da actividade das populações indígenas (Wilson *et al.*, 1986).

Harvey *et al.* (1989), Bewley (1992) e Ward e Lee (1985) apresentam um estudo de campo onde são introduzidos novos microrganismos para estimular a biodegradação.

### Aplicabilidade

A aplicação de tecnologias que utilizam a introdução de novos microrganismos no subsolo tem o seu principal campo de acção em áreas onde não existem os organismos apropriados à biodegradação dos compostos orgânicos a eliminar.

Em compostos sintéticos que mostrem persistência num determinado meio, a adição de novos microrganismos pode apresentar-se como um processo favorável à biodegradação. Também nos casos em que o período de aclimatização seja elevado, da ordem de várias semanas ou mesmo alguns meses, a intervenção com novos microrganismos capazes de acelerar a decomposição pode ser importante para evitar o risco gerado pelo excessivo tempo natural de reacção, caso se conte apenas com os microrganismos nativos.

A utilização de microrganismos aclimatizados pode, ainda, ser aplicada em situações onde as condições vigentes façam prever alguma dificuldade de funcionamento dos organismos nativos. Exemplos deste tipo de situações são a presença de químicos indesejáveis em condições suficientemente elevadas que impeçam a biodegradação, a temperatura demasiado elevada ou outras condições de *stress* que possam ser eliminadas pela adição de espécies que permitam a destruição química e sejam paralelamente resistentes a essas condições

(Alexander, 1994).

Bewley (1992) atribui também vantagens à introdução de microrganismos nos casos em que se pretende uma rápida degradação e quando as concentrações em compostos orgânicos são baixas mas inaceitáveis.

Os grupos de compostos persistentes onde foram aplicados microrganismos ao subsolo para incrementar a bioreabilitação incluem os bifenilos policlorados (PCBs) e os hidrocarbonetos alifáticos halogenados (por co-metabolismo).

### Vantagens

Permitir a bioreabilitação de locais onde não existem inicialmente as condições necessárias.

A bioreabilitação por introdução de microrganismos aclimatizados pode diminuir, de forma significativa, o período de aclimatização (Alexander, 1994).

### Desvantagens

As desvantagens da introdução de novos organismos no subsolo são muitas, e todas elas relacionadas com uma questão principal: a incerteza do comportamento dos novos organismos num ambiente diferente e a dificuldade de gestão do seu crescimento e destruição.

Alexander (1994) apresenta diversas explicações para o fraco sucesso deste tipo de tecnologia. À partida, um organismo que tem uma fonte de energia unicamente disponível para si próprio tem uma clara vantagem. Contudo, esta vantagem não é suficiente para compensar muitos outros requisitos necessários para a sua sobrevivência. As razões para o insucesso reflectem, muitas vezes, restrições ecológicas dos organismos introduzidos, cujos exemplos se podem sintetizar da seguinte forma:

- ◆ os suplementos de oxigénio são frequentemente inferiores às necessidades, em especial quando a contaminação é extensa, tanto mais que existe a competição com os próprios organismos inicialmente presentes;
- ◆ a deficiente movimentação dos microrganismos através da matriz porosa para degradar químicos presentes a alguns metros de distância do ponto de injeção é talvez o maior obstáculo do sucesso da operação. Geralmente, 95% da população tende a ser adsorvida nas partículas de solo, enquanto que 5% pode ser transportado (Staps, 1991);
- ◆ os microrganismos injectados podem utilizar preferencialmente uma ou mais fontes de carbono eventualmente presentes, não metabolizando o composto pretendido;
- ◆ a densidade de microrganismos inicialmente introduzidos é geralmente baixa pelo que os organismos têm que se multiplicar. Algumas perdas podem ter como consequência a diminuição de população abaixo de um valor limite que impeça o seu aumento;
- ◆ as espécies que actuam em co-metabolismo têm que ter uma fonte de carbono para o seu crescimento. É provável que as espécies indígenas utilizem esta fonte de uma forma mais rápida que os novos organismos;
- ◆ a temperatura, o pH, a salinidade ou toxinas eventualmente existentes podem ser diferentes ou estar ausentes na incubação, isolamento ou enriquecimento das culturas não permitindo a adaptação.

## **6.9 SELECÇÃO DOS PROCESSOS DE REABILITAÇÃO**

A selecção de um ou mais processos de reabilitação para o tratamento de um aquífero poluído deve suceder à completa caracterização do sistema e do problema de poluição que se pretende tratar. Os principais aspectos a considerar na selecção dos processos de reabilitação são: (1) as características físicas, químicas e biológicas do sistema aquífero; (2) o tipo e a extensão da poluição; (3) os níveis de qualidade a atingir; (4) o tempo e as verbas disponíveis para atingir os objectivos propostos e (5) as opções técnicas, científicas e económicas disponíveis à data.

Nesta secção efectua-se uma análise da selecção dos processos de reabilitação na



perspectiva exclusivamente técnica e científica, deixando de parte as limitações impostas por aspectos financeiros e de prazos.

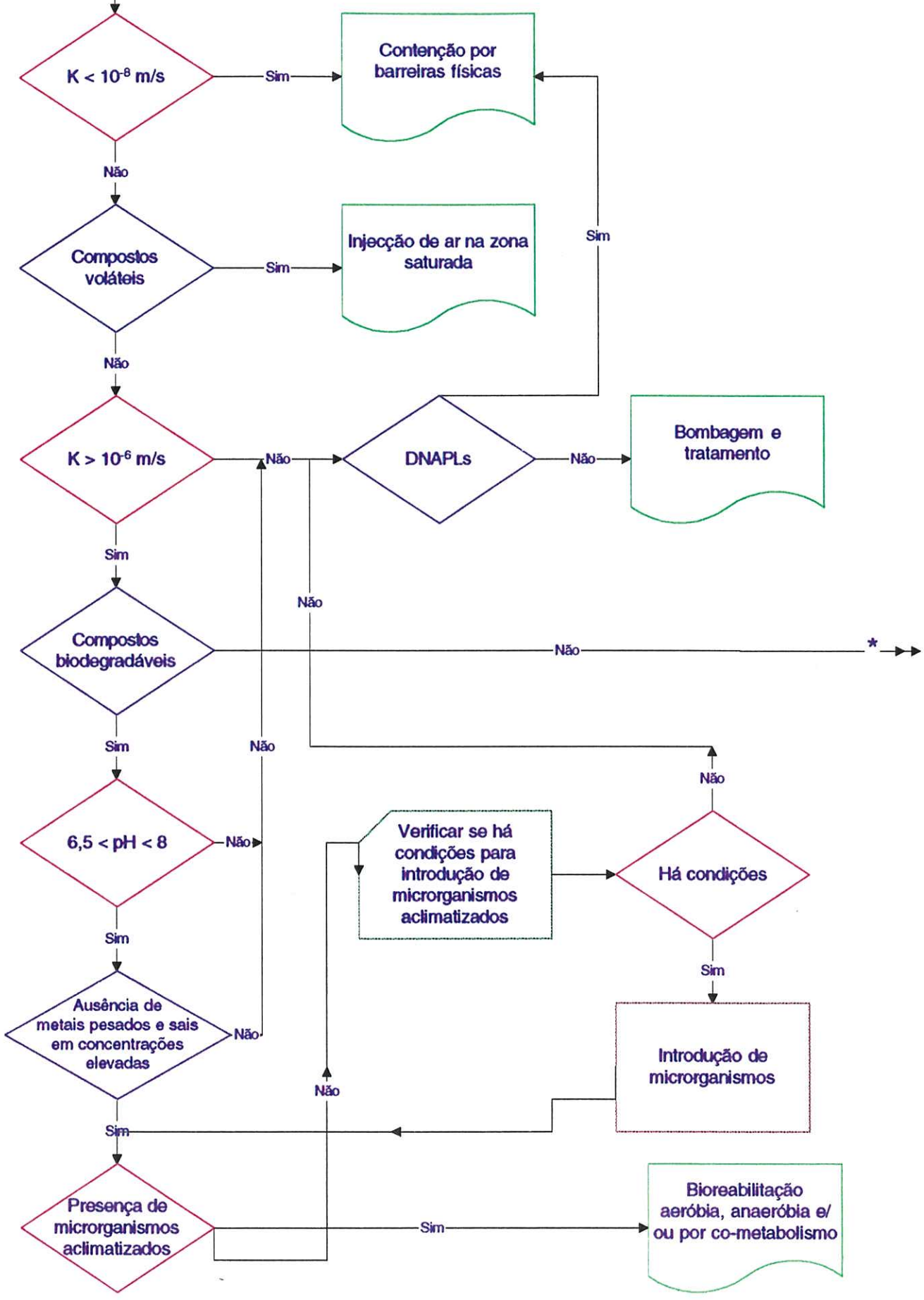
Do ponto de vista científico e técnico, a determinação da aplicabilidade de tecnologias de reabilitação de águas subterrâneas poluídas é geralmente desenvolvida com base na análise do seguinte conjunto restrito de parâmetros (Kirkpatrick e Mckee, 1993; MacDonald e Rittmann, 1993): condutividade hidráulica na zona saturada, pH da água, concentrações químicas de compostos na água, potencial de adsorção da matriz e a presença de microrganismos.

Este conjunto de parâmetros permite apoiar a selecção de determinadas tecnologias *in situ* e, em especial, eliminar as tecnologias que se apresentam inadequadas para determinados poluentes e/ou para determinadas situações hidrogeológicas. A Fig. 6.20 apresenta um diagrama de decisão e apoio à reabilitação de aquíferos poluídos efectuado com base na quantificação de algumas dessas variáveis.

As características físicas do meio hidrogeológico constituem o ponto de partida de análise da viabilidade da aplicação de processos de reabilitação *in situ*. Em geral, para valores de condutividade hidráulica inferiores a  $10^{-8}$  m/s a utilização de tecnologias de tratamento *in situ* não é viável. Nesses casos é recomendada a utilização de processos de contenção da poluição, nomeadamente através de barreiras físicas, na medida em que é difícil a extracção da água desses sistemas e o tratamento *in situ* é dificultado pela lenta circulação de fluidos.

Para valores de condutividade hidráulica com uma ordem de grandeza superior a  $10^{-8}$  m/s mas inferior a  $10^{-6}$  m/s (Kirkpatrick e Mckee, 1993) a reabilitação *in situ* apenas é possível para os compostos voláteis, a eliminar por processos de injeção de ar na zona saturada. Outro tipo de poluentes terão que ser eliminados através de tecnologias físicas de bombagem e de tratamento, sendo contudo necessário garantir que a extracção de água seja efectuada a velocidades compatíveis com os objectivos da reabilitação. Para formações argilosas, a velocidade de circulação da água impossibilita a sua aplicação.

Seleção de técnicas de reabilitação de aquíferos



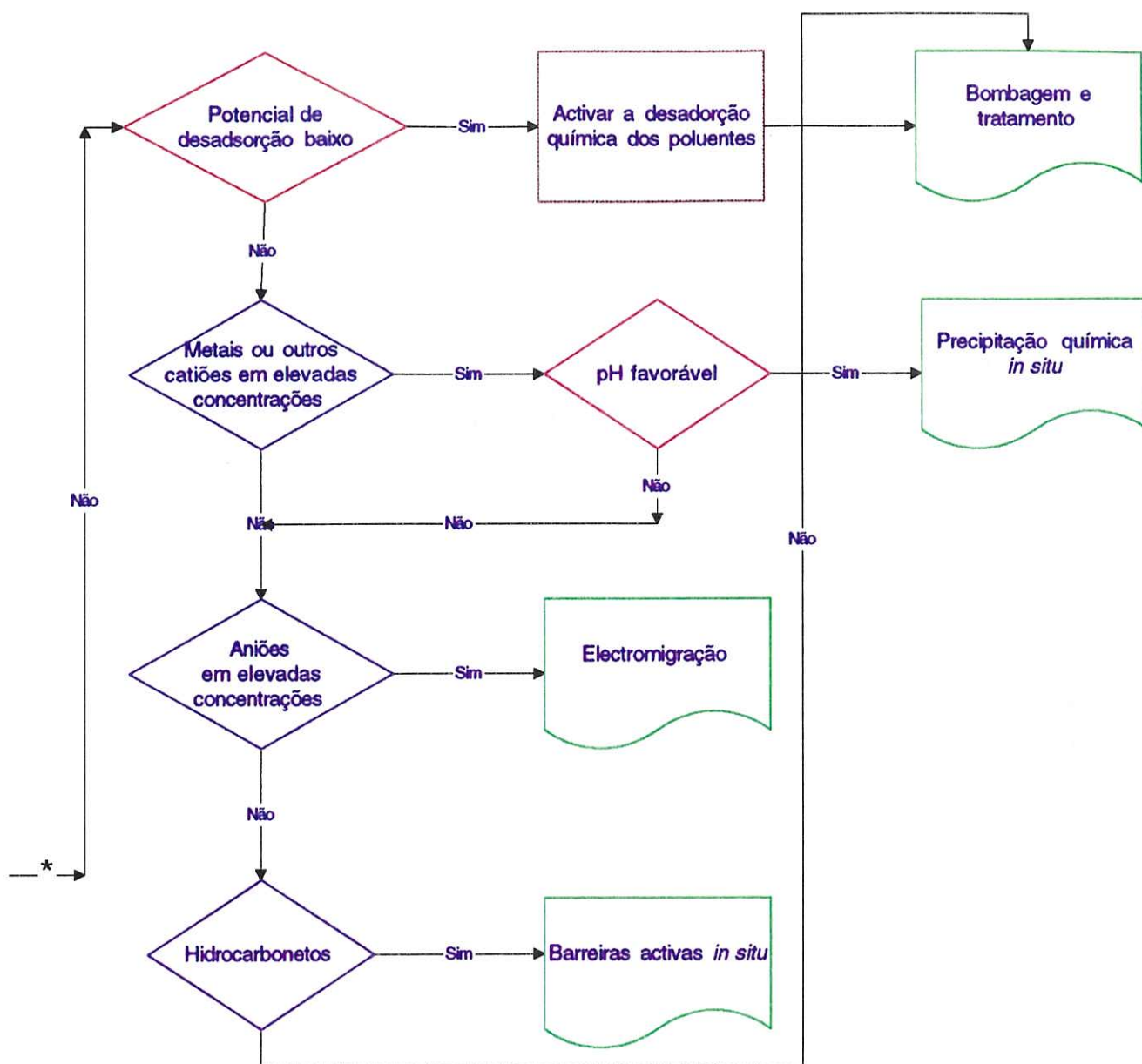


Fig. 6.20 - Diagrama de decisão e apoio à reabilitação de aquíferos poluídos

A reabilitação por bombagem e tratamento é aplicável para todos os tipos de poluentes orgânicos, metais e sais e é possivelmente aquela que apresenta menores restrições na aplicação, sendo, por isso, a de mais vasto campo de aplicação. Alguns problemas de desempenho desta tecnologia podem ser ultrapassados pela aplicação conjunta de diferentes processos como é o caso da desadsorção química para facilitar a passagem de poluentes orgânicos da matriz sólida para a água (cf. secção sobre reabilitação física).

Apenas a partir de valores de condutividade hidráulica superiores a  $10^{-6}$  m/s é possível a reabilitação *in situ* de compostos não voláteis. A existência de valores de condutividade hidráulica favoráveis ao tratamento *in situ* joga a favor da decisão por reabilitações deste tipo, uma vez que são, geralmente, as mais económicas do ponto de vista do tempo e carecem de menores recursos financeiros.

Dentro das tecnologias de reabilitação *in situ*, a bioreabilitação apresenta actualmente um desenvolvimento muito superior à dos processos químicos. Deste modo, no caso da presença de compostos biodegradáveis - a maioria dos quais são orgânicos - as biotecnologias de reabilitação *in situ* oferecem um conjunto de processos possíveis para a reabilitação, em condições aeróbias e anaeróbias, por vezes auxiliadas por processos de co-metabolismo. A aplicação destas tecnologias está, no entanto, dependente de um conjunto de condições do meio entre as quais: a presença de microrganismos; o valor do pH do meio e a ausência de metais pesados em concentrações elevadas, capazes de provocar a colmatção do meio e impedir o prosseguimento da bioreabilitação. Na secção sobre biotecnologias de reabilitação *in situ* apresenta-se uma tabela mais completa da selecção de processos de bioreabilitação em função do tipo de poluentes.

De entre os compostos que não são biodegradáveis - a maioria dos compostos inorgânicos como alguns metais e sais - os processos químicos de reabilitação *in situ* referidos na secção de tecnologias químicas oferecem algumas possibilidades de tratamento. A desadsorção funciona como processo complementar do tratamento por bombagem e em especial para compostos orgânicos. Para o caso de poluição por compostos inorgânicos, nomeadamente

por elevadas concentrações de ferro e de manganés, a precipitação química *in situ* é um dos processos de eleição para a sua remoção.

A remoção *in situ* por processos químicos é ainda possível para a maioria dos aniões principais por processos de electromigração. Esta é, contudo, uma tecnologia pouco utilizada desconhecendo-se o seu desempenho a longo prazo.

Por fim, as barreiras activas são um processo muito pouco experimentado à escala real mas que apresenta um potencial de reabilitação muito favorável nomeadamente para a remoção de alguns hidrocarbonetos e também de metais.

A impossibilidade, e muitas vezes também a incerteza de aplicação de tecnologias *in situ*, devido a restrições hidrogeoquímicas ou hidrogeológicas, leva ao recurso de técnicas de bombagem e tratamento.

Chama-se a atenção para o facto de a utilização da Fig. 6.20 não dispensar uma análise aprofundada de todos os factores que caracterizam uma determinada situação de poluição. A selecção de uma tecnologia pela utilização do diagrama apresentado pode ser posta em causa por factores diversos. Tal é o caso de condicionantes hidrodinâmicos como por exemplo a presença de zonas com condutividades hidráulicas muito diferentes que dificultam ou impossibilitam o tratamento *in situ* por imposições de níveis de qualidade a atingir elevados, eventualmente incompatíveis com a tecnologia adoptada. Para aprofundar as condicionantes apresentadas por cada uma das tecnologias remete-se para a leitura das secções intituladas "campo de aplicação de tecnologias" existentes nas secções correspondentes às tecnologias físicas, químicas e biológicas.

Para facilitar a análise de alguns dos aspectos mais importantes apresenta-se na Tabela 6.5 uma síntese dos diferentes processos, dos problemas ou limitações de cada um, classifica-se o desenvolvimento actual das tecnologias em dois graus: em desenvolvimento e demonstradas.

Tabela 6.5 - Síntese das tecnologias de reabilitação, suas limitações e desenvolvimento actual (adaptado de MacDonald e Kavanaugh, 1994; MacDonald e Kavanaugh, 1995)

<b>Tecnologia</b>	<b>Descrição</b>	<b>Limitações</b>	<b>Desenvolvimento actual</b>
<b>Bombagem e tratamento</b>	Extracção de água através de furos para posterior tratamento	Em meios muito heterogéneos; para NAPLs; quando o grau de difusão e/ou de adsorção dos poluentes é elevado	Demonstrada
<b>Bombagem intermitente ou descontínua</b>	O caudal bombeado é variável por forma a permitir a dissolução, desadsorção e/ou difusão dos poluentes da matriz ou das zonas de água estagnada para a água de circulação	Possibilidade dos mesmos inconvenientes das técnicas clássicas de bombagem e de tratamento; maior tempo de reabilitação causado pelos caudais de extracção mais reduzidos	Em desenvolvimento
<b>Bioreabilitação <i>in situ</i> de hidrocarbonetos</b>	Injecção de diferentes tipos de materiais no subsolo por forma a estimular o crescimento de organismos responsáveis pela biodegradação de poluentes	Dificuldade de percolação dos materiais injectados em zonas de menor permeabilidade; dificuldade de degradação de alguns NAPLs	Demonstrada
<b>Bioreabilitação <i>in situ</i> de solventes clorados</b>	Idem	Idem; possibilidade de acumulação de compostos intermédios perigosos	Em desenvolvimento
<b>Bioreabilitação <i>in situ</i> de metais</b>	Idem	Dificuldade de percolação dos materiais injectados em zonas de menor permeabilidade	Em desenvolvimento
<b>Reabilitação química <i>in situ</i></b>	Injecção de químicos para a transformação de poluentes no local	Dificuldade de migração dos químicos em zonas de baixa permeabilidade; possibilidade das reacções darem origem a subprodutos indesejáveis; dificuldade quando as reacções químicas são lentas	Em desenvolvimento
<b>Injecção de ar na zona saturada (<i>air sparging</i>)</b>	Injecção de ar abaixo da superfície freática por forma a extrair os voláteis e promover a bioreabilitação	Dificuldade de operação em zonas de muito baixa permeabilidade e em zonas abaixo do 9 m de profundidade;	Em desenvolvimento

		dificuldade de extracção quando há mistura de gases	
<b>Electromigração</b>	Concentração dos poluentes na água por aplicação de um potencial eléctrico visando a sua remoção posterior por processos de bombagem	Possibilidade de corrosão do ânodo; número de eléctrodos necessário pode ser muito elevado; dificuldade quando o escoamento é elevado impedindo a migração dos iões; possibilidade de precipitação de metais e colmatção da matriz	Em desenvolvimento
<b>Barreiras activas</b>	O tratamento da água é efectuado à medida que a água flui através de barreiras físicas contendo químicos reactivos ou organismos que promovem a bioreabilitação	Não testados à escala real; modo de operação lento e dependente da velocidade de escoamento	Em desenvolvimento

## 6.10 CUSTOS E TEMPO DE REABILITAÇÃO

O cálculo dos custos associados a cada um dos processos de reabilitação é, sem dúvida, um aspecto de grande importância, mas que exige alguma atenção na medida em que as condições do meio, o custo da mão de obra, os materiais, as maquinaria, etc., necessários à sua estimativa, são variáveis de país para país, podendo ter importantes repercussões nas verbas finais a despende. Uma tentativa de fornecer uma noção dos custos corre, por isso, alguns riscos, com a agravante de, para o caso de Portugal, a inexperiência neste campo dificultar a ponderação de um conjunto de aspectos importantes.

Não querendo, contudo, deixar de apresentar uma ordem de grandeza para os custos das diferentes tecnologias introduzidas em secções anteriores, apresentam-se apenas a título de referência, na Tabela 6.6, os valores indicados em Kirkpatrick e Mckee (1993). Esta opção assenta no facto de aquela proposta de trabalho ter sido realizada tendo em vista a descontaminação da zona da Expo'98, em Lisboa, pelo que as estimativas são porventura as mais próximas da realidade portuguesa, uma vez que se propunha que a mão de obra e a

manutenção fossem efectuadas por técnicos e operários portugueses.

Optou-se, também, por apresentar uma gama de valores de custos de reabilitação para alguns tipos de tecnologias mais utilizadas, correspondendo os mais baixos valores aos processos mais simples e os mais altos aos mais complexos, em termos dos tipos de poluentes a reabilitar e ao meio envolvente.

Tabela 6.6 - Custos aproximados da aplicação de tecnologias de reabilitação (adaptado de Kirkpatrick e Mckee, 1993)

<b>Tecnologia</b>	Bombagem e tratamento + lavagem dos solos	Barreiras hidráulicas	Injecção de ar na zona saturada	Bioreabilitação <i>in situ</i>
<b>Custos</b>	2 - 44\$/l	12 500 - 150 000\$/m <sup>2</sup>	3 - 7\$/l	3 - 15\$/l

Na Tabela 6.7, apresenta-se o tempo de reabilitação de aquíferos para cada tipo de tecnologia. A sua intenção é apenas dar uma noção muito geral do intervalo de tempo necessário à sua aplicação.

Tabela 6.7 - Tempo aproximado da aplicação de tecnologias de reabilitação (adaptado de Kirkpatrick e Mckee, 1993)

<b>Tecnologia</b>	Bombagem e tratamento <sup>a</sup>	Bombagem de NAPLs <sup>b</sup>	Barreiras físicas	Injecção de ar na zona saturada	Bioreabilitação <i>in situ</i>	Precipitação química <i>in situ</i>
<b>Tempo</b>	Longo prazo	Curto a médio prazo	Longo prazo	Médio prazo	Médio a longo prazo	Curto prazo

<sup>a</sup> Para o caso de poluentes maioritariamente presentes em solução

<sup>b</sup> NAPLs - líquidos imiscíveis na água

Curto prazo = 0 - 1 ano

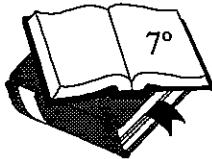
Médio prazo = 1 - 5 anos

Longo prazo ≥ 5 anos





## **CAPÍTULO SÉTIMO**



### **DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO PARA A REABILITAÇÃO DE UM AQUÍFERO DA REGIÃO DE ESTARREJA**

---

#### ***7.1 INTRODUÇÃO***

Neste capítulo apresenta-se um caso de aplicação prática das metodologias de reabilitação de aquíferos poluídos desenvolvidas nos capítulos precedentes. O aquífero seleccionado para este estudo é o aquífero Quaternário superficial da região de Estarreja, na área envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE).

O estudo desenvolve-se em cinco fases principais: (1) a caracterização geral da região; (2) o levantamento exaustivo das principais origens de poluição da área e a identificação dos principais poluentes susceptíveis de causar a poluição dos recursos hídricos subterrâneos locais; (3) a monitorização do aquífero, estabelecida com base num conjunto de critérios e de métodos desenvolvidos e apresentados no capítulo quinto, de modo a efectuar uma caracterização direccionada do local e dos poluentes, aos objectivos do estudo; (4) a caracterização hidrogeológica e da qualidade das águas subterrâneas do aquífero, efectuada com base nos resultados da monitorização e complementada com recurso à modelação matemática do sistema e, por fim, (5) a proposta de um plano para a reabilitação do aquífero analisado, com base na análise efectuada nas fases precedentes e nas metodologias

desenvolvidas e apresentadas no capítulo sexto.

O estudo que se apresenta tem alguns aspectos que se destacam pelo carácter inovador e/ou pela importância dos resultados obtidos. Esses aspectos traduzem-se nos seguintes pontos:

1. A monitorização do aquífero - realizada durante um período de 2,5 anos - foi apoiada em critérios e métodos desenvolvidos durante este estudo. A monitorização foi efectuada com base numa densa rede de poços e sobretudo de furos (43 furos de monitorização), instalada especificamente para o trabalho. Foram realizadas 12 campanhas de monitorização nos furos com registos sobre o nível freático, recolha de amostras para análise química e registo, *in situ*, de diversos parâmetros a diferentes profundidades no aquífero.
2. A caracterização exaustiva e evolutiva da qualidade da água do aquífero, em diversos períodos de tempo e numa perspectiva de espaço tridimensional, o que permitiu não só uma correlação minuciosa com as fontes de poluição das águas, mas também uma análise do comportamento dos poluentes no meio subterrâneo.
3. A modelação matemática efectuada para a caracterização do aquífero dispõe de um rigor muito apreciável, na medida em que se baseia em resultados obtidos nos furos da rede de monitorização, ao longo do período de tempo alargado, o que permitiu uma fina calibração do modelo. Outros parâmetros necessários para a aplicação do modelo, como os dados sobre a recarga e as extracções foram efectuados com base em cálculos que permitem a obtenção de valores próximos da realidade.
4. Finalmente, a proposta de recuperação do aquífero, realizada com base no desenvolvimento das fases anteriores, é a primeira aplicação do tipo em Portugal. Propõe-se que a reabilitação seja efectuada por processos de bombagem e tratamento com utilização de furos de captação cujos caudais, localização e tempo de funcionamento são calculados através da utilização de modelos analíticos e numéricos.

Até à data, não foi possível concretizar a aplicação do plano de reabilitação que se apresenta por sair claramente do âmbito dos objectivos e das possibilidades de um trabalho desta índole. Os cenários de reabilitação que se apresentam baseiam-se, contudo, na caracterização do problema real de poluição existente, com base na monitorização efectuada ao longo de vários anos, dados que constituem a ferramenta de base para a execução da reabilitação. O objectivo do estudo é apontar soluções apropriadas para a efectiva despoluição do aquífero, através da esquematização de um plano de reabilitação exequível, aspecto que, do ponto de vista técnico, foi atingido, pelo que se consideram satisfeitos os objectivos propostos.

Neste documento encontram-se os dados e os cálculos necessários para se proceder à reabilitação do aquífero e, ainda, a descrição das infra-estruturas para a monitorização e acompanhamento do processo de reabilitação. Naturalmente alguns trabalhos complementares e ajustes de cálculos poderão vir a ser necessários à medida que evolui o processo de descontaminação.

A execução da estratégia que se apresenta neste documento para o tratamento das águas subterrâneas foi integrada num projecto apresentado pela Câmara Municipal de Estarreja, que deu origem à formação de uma empresa denominada ERASE, Empresa de Regeneração de Águas e Solos de Estarreja (Esmeraldo, 1994). Os seus objectivos contemplam o tratamento integrado dos resíduos sólidos e efluentes líquidos industriais juntamente com a recuperação das águas subterrâneas e os solos da região de Estarreja. Está prevista a sua execução em simultâneo com a instalação e funcionamento da incineradora e da unidade de tratamento físico-químico a implementar em Estarreja e, ainda, com o projecto de despoluição da Ria de Aveiro, de acordo com a decisão do Ministério do Ambiente e dos Recursos Naturais, de Maio de 1995.

O estudo que se apresenta é inédito em Portugal. Pretende-se introduzir uma nova perspectiva de resolução dos problemas dos recursos hídricos e contribuir para que se

ultrapassem cepticismos frequentemente criados em torno de situações de poluição, através de uma proposta concreta para a sua reabilitação. A maioria dos problemas de poluição são possíveis de resolver do ponto de vista técnico, importa apenas que se considerem de importância prioritária num futuro próximo.

A nível internacional têm sido desenvolvidos numerosos estudos de reabilitação de zonas poluídas. Diversos são os casos de sucesso, referidos no capítulo anterior, desenvolvidos nos Estados Unidos, Dinamarca, Alemanha, Holanda e Inglaterra. Há, contudo, situações em que se revela impraticável a aplicação de soluções *in situ*, técnica e economicamente viáveis, sendo necessário recorrer a processos mais drásticos, como a remoção parcial dos solos, de uma determinada área, e a sua substituição.

O trabalho que se apresenta implicou um grande esforço técnico, científico e económico. O trabalho prático foi desenvolvido entre o início de 1992 e meados de 1995 (3,5 anos). O estudo desenvolveu-se no âmbito desta tese, no âmbito de Protocolos de Cooperação celebrados entre a Direcção-Geral do Ambiente e o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (1992/1994) e, ainda, de um Projecto STRIDE (1993/1995). Contou com o apoio financeiro do LNEC, da DGA, do Programa STRIDE, do FEDER e da JNICT.

## **7.2 SELECÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO**

Entre as várias regiões do País que apresentam problemas de poluição dos recursos hídricos subterrâneos, seleccionou-se para a realização deste estudo prático uma área localizada a noroeste da cidade de Estarreja (Fig. 7.1), numa zona delimitada pelas povoações de Bunheiro, Sardinha, Beduíno e Veiros, a oeste, norte, este e sul, respectivamente.

Há vários anos que têm sido noticiados na região de Estarreja problemas de poluição causados pela descarga de efluentes da produção de compostos clorados, químicos inorgânicos, resinas sintéticas provenientes, nomeadamente, do Complexo Químico Estarreja.

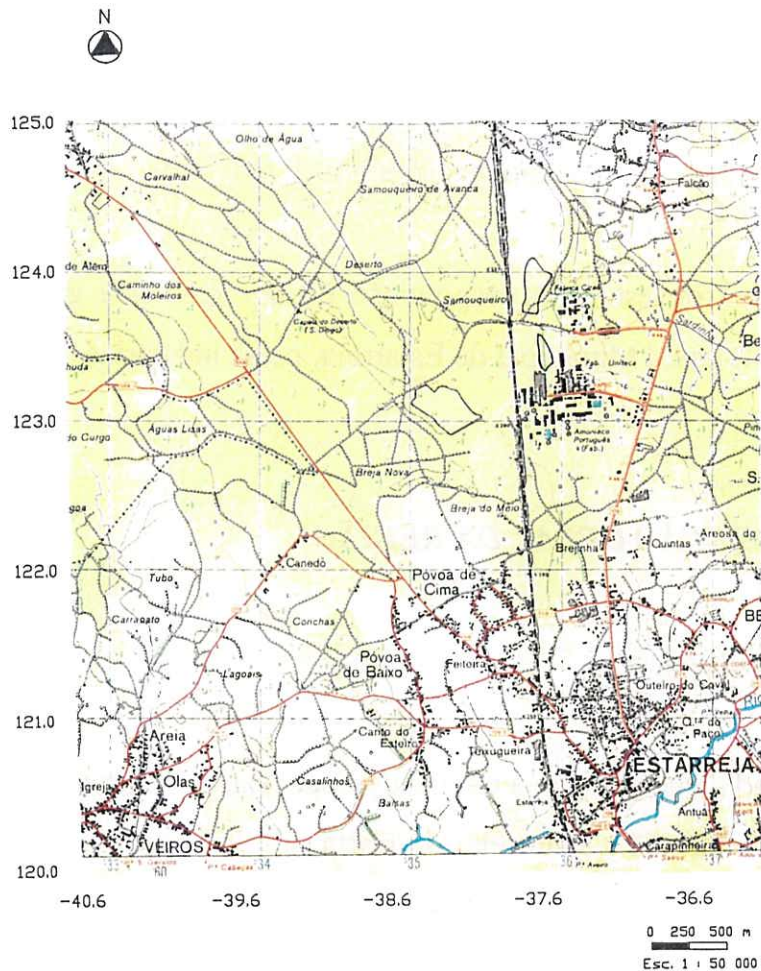


Fig. 7.1 - Mapa da localização da área de estudo

A presença de um importante problema de poluição dos recursos hídricos subterrâneos, cujos efeitos se fazem sentir a mais de 20 km a jusante do local de rejeição, influenciou determinantemente a selecção desta região para o seu estudo. A existência de um conjunto de infra-estruturas consideradas suficientes para a caracterização preliminar das águas subterrâneas da região, designadamente poços e furos, viabilizou a selecção da área. Esses elementos permitiram orientar a colocação das infra-estruturas de monitorização nos locais mais adequados, sem a necessidade de recorrer à instalação de furos preliminares provisórios que tornariam o processo mais moroso e dispendioso. Um importante conjunto de dados de campo e de trabalhos de investigação disponíveis sobre a geologia e a hidrogeologia da região foi, também, um aspecto importante que favoreceu a selecção da área. \*

O facto de o aquífero directamente sujeito à poluição ser um aquífero composto por

formações sedimentares porosas, cuja espessura não excede as duas dezenas de metros, foram aspectos favoráveis para a aplicação prática pretendida.

A aplicação prática do estudo à despoluição do aquífero fica garantida com o interesse manifestado pela Câmara Municipal de Estarreja, pelas indústrias da região e pela Direcção-Geral do Ambiente.

### **7.3 CARACTERIZAÇÃO GERAL DA REGIÃO**

#### **7.3.1 Introdução**

A área seleccionada, que abrange a cidade de Estarreja, tem aproximadamente 25 km<sup>2</sup> e está representada na folha 163 - Estarreja, da Carta dos Serviços Cartográficos do Exército, à escala 1:25000. Na Fig. 7.1 apresenta-se uma redução da referida carta para a escala 1:50000, escala adoptada para todas as representações cartográficas deste estudo. Como se referiu anteriormente, a área seleccionada situa-se na área envolvente do Complexo Químico de Estarreja.

A região de Estarreja tem vindo a registar um forte desenvolvimento da sua componente industrial nos últimos 40 a 50 anos, com a instalação de um complexo industrial, conhecido por Complexo Químico de Estarreja (CQE), formado pelas unidades industriais da Quimigal, Uniteca, Cires, Isopor e, mais recentemente, da Oxinorte. O Complexo situa-se, aproximadamente, 1 km a norte do limite da localidade com o mesmo nome (Fig. 7.1).

Paralelamente ao desenvolvimento industrial que se fez sentir na região, observou-se também um acentuado desenvolvimento da actividade agro-pecuária consequente de um elevado aumento da densidade populacional (com forte actividade naquele sector), presentemente superior a 200 habitantes/km<sup>2</sup> (Barrosa, 1985), no Concelho de Estarreja. A população do Baixo Vouga - Aveiro era, segundo dados de 1985, de 170 000 habitantes, sendo expectável para o ano 2005 um total de 200 000 habitantes.

### *7.3.2 Aspectos globais da morfologia e do clima*

Do ponto de vista morfológico, a área seleccionada apresenta altitudes muito baixas que variam entre os 0 e 50 m. Esta área de fraco relevo, apresenta como unidade pedológica dominante regossolos dístricos com carácter predominantemente ácido (Novo *et al.*, 1991).

O clima da região é, essencialmente, condicionado pelo baixo relevo local e pelas condições de circulação atmosférica, muito variáveis ao longo das estações do ano.

O clima foi classificado por Cunha *et al.* (1980), como sendo húmido, isto é, com um índice hídrico entre 20 e 100%. Os valores médios anuais da humidade do ar para a região litoral de Estarreja estão situados no intervalo entre 80 e 85%.

Segundo dados obtidos na estação meteorológica de Estarreja (40°47'N; 8°35'W), registados durante o seu único período de funcionamento, entre 1956 e 1977, a precipitação anual média apresenta valores da ordem de 1151 mm (INMG, 1988) e concentra-se predominantemente ao longo do semestre húmido, de Outubro a Março.

Os valores médios anuais da temperatura do ar rondam os 15°C (INMG, 1988). A proximidade com o oceano Atlântico confere à área uma fraca oscilação térmica diária.

De acordo com os dados da estação meteorológica de S. Jacinto (não existem dados similares na estação de Estarreja), a direcção do vento mais frequente, às 15 h, é de NW (24% dos dias). Contudo, verifica-se em 25% dos dias de inverno, de manhã, uma elevada frequência dos ventos do sul.

Os valores médios anuais de radiação solar rondam as 145 kcal/cm<sup>2</sup>. Os valores médios anuais de insolação situam-se entre as 2 400 e as 2 500 horas (Novo *et al.*, 1991).

Quanto à hidrologia da região, observa-se a presença de uma fraca rede de drenagem,



constituída por pequenas ribeiras efémeras, com orientações variáveis, e por um pequeno trecho do rio Antuã, localizado na zona sudeste da área estudada (Fig. 7.1). A fraca densidade da rede de drenagem, em toda a área analisada, deve-se à elevada permeabilidade dos terrenos e à conseqüente diminuição dos caudais de escorrência superficial directa.

### **7.3.3 Enquadramento geológico**

Na região de Estarreja, segundo Saraiva *et al.* (1984), podem encontrar-se as seguintes unidades estratigráficas, progressivamente mais antigas:

Quaternário - constituído por lodos, de origem predominantemente fluvial, e por areias e dunas de praia, ocupando a região costeira.

Plio-Plistocénico - constituído por depósitos de areias e cascalheiras de praias antigas, desenvolvidos em terraços sucessivos, sobre as formações cretácicas.

Cretácico - constituído por duas subunidades:

Cretácico Superior - composto pelos seguintes depósitos:

- ◆ depósitos fluvio-marinhos, essencialmente argilosos, por vezes com intercalações margo-gresosas, tornando-se progressivamente mais grosseiras para a base, constituindo um complexo essencialmente gresoso, com níveis arenítico-margosos;
- ◆ depósitos predominantemente areníticos, de espessura por vezes considerável, com intercalações de leitos argilosos e conglomeráticos;
- ◆ depósitos de calcários muito conquíferos à superfície; são igualmente atribuídos a esta unidade os depósitos argilosos e margosos de cores escuras encontrados em profundidade.

Cretácico Inferior - formado por depósitos areníticos, quase sempre caulíníticos, de granulometria variando entre o fino e o muito grosseiro, com calhaus mal rolados e de

grandes dimensões, com intercalações argilosas, assentando em discordância sobre as formações ante-ordovícicas.

Triásico Superior - situado a leste dos depósitos cenozóicos e cretácicos; são depósitos constituídos por arenitos e margas, de cor avermelhada, passando para a base a materiais de natureza conglomerática com litoclastos por vezes de grandes dimensões e constituição heterogénea, havendo ainda a registar a ocorrência de intercalações de depósitos evaporíticos.

Complexo Xisto-Grauváquico aflora a leste de todas as unidades anteriores, sendo formado por xistos quartzo-sericíticos e por xistos argilosos, finos, por vezes muito alterados com a xistosidade vertical orientada na direcção NNW-SSE.

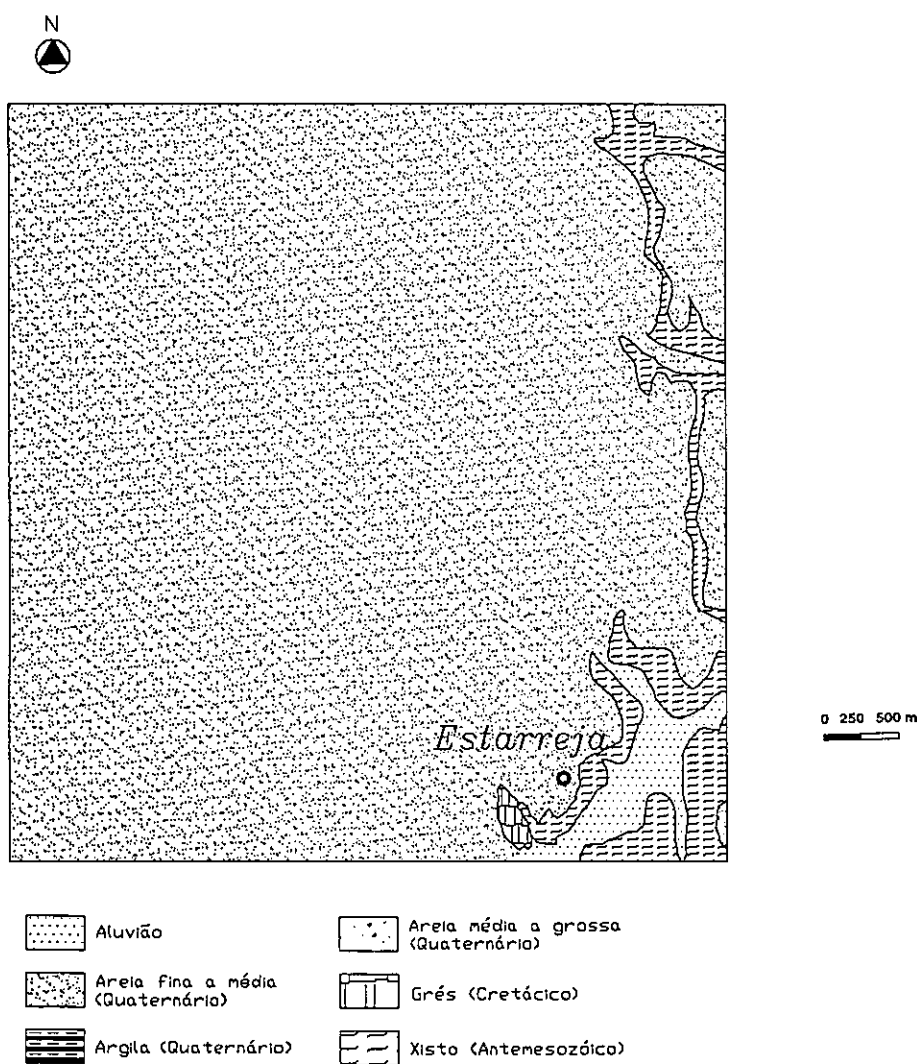


Fig. 7.2 - Carta geológica da área de estudo

A geologia de superfície da zona estudada (Fig. 7.2) é caracterizada pela presença de afloramentos quaternários do tipo duna ou depósitos de praia (Cristo, 1985). Sob as formações quaternárias encontram-se, apenas na área mais a oeste, formações gresosas pertencentes ao Cretácico, denotando-se o seu progressivo desaparecimento para leste. Ainda sob estas formações surgem os xistos antemesozóicos que, a leste, contactam directamente com o Quaternário. Finalmente, na zona do leito do rio Antuã, surgem depósitos aluvionares de preenchimento.

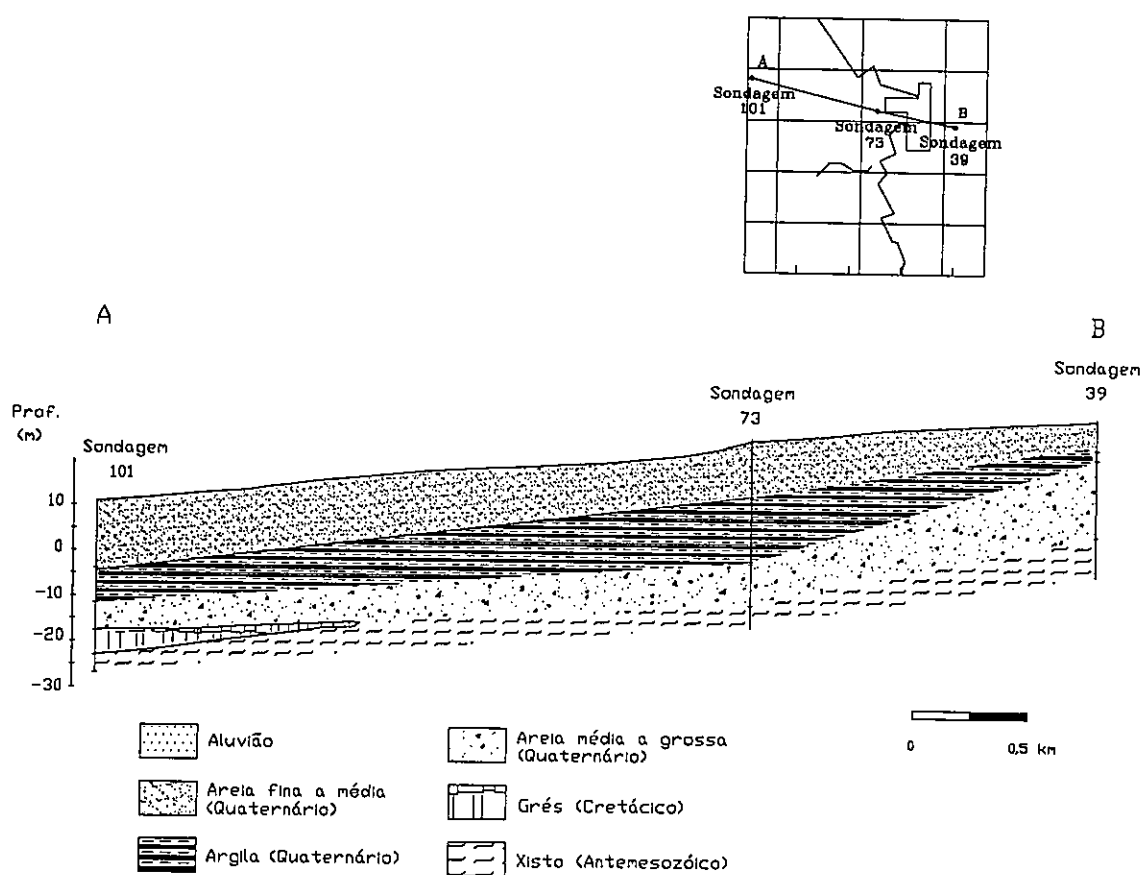


Fig. 7.3 - Perfil geológico da área, realizado a partir de dados de sondagens

A Fig. 7.3 apresenta um perfil litológico elaborado a partir de três perfis de sondagens analisadas. Das cerca de centena e meia de relatórios de furos e de sondagens consultados, pôde concluir-se que o perfil apresentado representa o andamento médio das formações na região estudada.

#### *7.3.4 Enquadramento hidrogeológico*

A complexidade das formações geológicas presentes na área de Estarreja, bem como a sua disposição de forma pouco contínua, têm um papel decisivo no comportamento hidrogeológico dos aquíferos da região.

A área em estudo é constituída por um complexo sistema de aquíferos composto por vários subsistemas, onde se encontram intercaladas formações com comportamento impermeável e permeável.

Do ponto de vista hidrogeológico consideram-se dois grandes subsistemas (Cristo, 1985): (1) o subsistema Quaternário, composto por formações arenosas e argilosas intercaladas e (2) o subsistema Cretácico, presente nas formações areníticas e carbonatadas do Cretácico Inferior a Superior. Estes dois grandes subsistemas são, por sua vez, formados por um conjunto de diferentes unidades (Fig. 7.3).

O aquífero estudado pertence ao Quaternário e ocupa uma área de cerca de 650 km<sup>2</sup>, que se estende na direcção N-S, apresentando uma espessura variável, com o valor médio de 40 m, que aumenta de leste para oeste e de norte para sul (Cristo, 1985). Este sistema não se encontra afectado por acções tectónicas, apresentando-se aproximadamente horizontal.

O sistema Quaternário é formado por duas formações aquíferas distintas: (1) o aquífero superficial formado por areias de dunas e por terraços fluviais, com características de aquífero livre e (2) a formação aquífera da base do Quaternário, composta por areias médias a grosseiras, superiormente limitada por formações argilosas impermeáveis que a isolam do aquífero suprajacente, com características de semiconfinamento (Cristo, 1985).

O aquífero estudado integra exclusivamente as formações do Quaternário superficial da região, com uma espessura aproximada de 15 m, tendo por base as argilas impermeáveis do Quaternário. A elevada permeabilidade destes depósitos e a presença de um nível freático

pouco profundo tornam o aquífero mais superficial muito vulnerável à poluição, motivo pelo qual foi o analisado neste estudo.

### *7.3.5 Caracterização das extracções/recarga no aquífero*

O aumento populacional, industrial e agrícola do Concelho veio exigir maiores necessidades de água para consumo que, segundo o último censo populacional realizado pelo Instituto Nacional de Estatística em 1981, é fornecida na sua quase totalidade por extracções de águas subterrâneas.

As crescentes necessidades de água para o abastecimento populacional e industrial foram acompanhadas pelo agravamento do estado de poluição das águas subterrâneas, facto que torna importante a análise da situação actual e a sua gestão por forma garantir a presença deste recurso no futuro.

O recurso às águas subterrâneas continua a ser, actualmente, largamente dominante na região. Os concelhos de Estarreja, Ovar, Vagos e Mira têm as suas captações instaladas no subsistema Quaternário. Estimam-se as extracções anuais do aquífero Quaternário (650 km<sup>2</sup>) em 170 hm<sup>3</sup> para fins agrícolas (extracções quase exclusivamente no Quaternário superficial, através de poços de grande diâmetro), 4 a 4,5 hm<sup>3</sup> para fins domésticos e 4 a 5 hm<sup>3</sup> para a indústria (Cristo, 1985).

A exploração de águas subterrâneas era, até 1960, quase exclusivamente efectuada no aquífero Quaternário superficial, em virtude da sua elevada produtividade e acessibilidade. Contudo, a deterioração da qualidade da água, nomeadamente com a presença de níveis elevados de ferro e, em muitos casos, de cloretos tornou inviável o seu uso, quer para consumo humano quer para fins agrícolas.

Segundo dados do GEPAT (1989), as extracções de águas subterrâneas para fins domésticos e industriais para o Concelho de Estarreja apresentam valores anuais da ordem dos 307 x

$10^3 \text{ m}^3$ , sendo as extracções para fins de irrigação de  $6\,480 \times 10^3 \text{ m}^3$  (Lobo-Ferreira e Oliveira, 1993), num total de extracções anuais de  $6,787 \text{ hm}^3$ . O valor médio estimado para a recarga anual no Concelho de Estarreja é de 470 mm (Oliveira e Lobo-Ferreira, 1994), o que corresponde a uma recarga anual de cerca de  $50,8 \text{ hm}^3$  para a área do Concelho ( $108,1 \text{ km}^2$ ). O balanço das extracções/recarga no Concelho é da ordem dos 13 % pelo que a taxa de exploração é considerada baixa. O valor anual da recarga potencial na área estudada, cujos cálculos se apresentam na secção 7.8.4, variam aproximadamente entre 462 e 659 mm.

Tradicionalmente a exploração dos recursos hídricos subterrâneos na região de Estarreja faz-se com recurso a poços escavados nas formações do Quaternário e, mais recentemente, com o recurso a furos de pequeno diâmetro. Raramente se verifica o recurso às águas superficiais, existindo no entanto algumas excepções no abastecimento à indústria.

Num inventário realizado na área de Estarreja (Silva, 1989) foram registados 914 locais de abastecimento de água em  $9 \text{ km}^2$ , 70% dos quais correspondem a "poços escavados". Nos poços com diâmetro grande (3 a 5 m) a profundidade atingida não ultrapassa os 4-6 m. Nos últimos anos estes poços têm vindo a ser substituídos por furos de pequeno diâmetro (7,5 a 10 cm) construídos em PVC, com a zona filtrante (1-1,5 m) no extremo inferior.

Do Inquérito às Unidades Fabris do Complexo realizado em 1989 pelo Núcleo de Inspeção da DGA obtiveram-se as seguintes informações sobre o uso de águas subterrâneas e águas superficiais no Complexo Químico (Tabela 7.1).

Tabela 7.1 - Valores médios dos consumos de águas subterrâneas e superficiais das indústrias do CQE, para 1987 e para 1988

Indústria	Águas superficiais ( $10^3 \text{ m}^3/\text{ano}$ )		Águas subterrâneas ( $10^3 \text{ m}^3/\text{ano}$ )	
	1987	1988	1987	1988
Cires	565	478,7	87	87,3
Quimigal	2 616,5	2 794,6	510,5	456
Uniteca	211	157,2	---	---
Isopor	785	735,2	---	---
Total	4 177,5	4 165,7	597,5	543,5

Segundo dados fornecidos pelas empresas do Complexo, as extracções de águas subterrâneas não são efectuadas no aquífero Quaternário superficial, mas apenas na base do Quaternário e nas formações do Cretácico.

As captações de águas subterrâneas da Câmara Municipal de Estarreja provêm de 8 furos localizados a leste do CQE, esquematicamente representados na Fig. 7.76. Os dados fornecidos pela Câmara para as extracções de águas subterrâneas, nas referidas captações, oscilam entre  $200 \times 10^3$  e  $300 \times 10^3$  m<sup>3</sup>/ano.

Em síntese, as extracções no aquífero Quaternário superficial do Concelho de Estarreja são as correspondentes às extracções da Câmara e às extracções para fins agrícolas e domésticos efectuadas através de poços e furos, num total de cerca de 6,787 hm<sup>3</sup>/ano. As extracções para fins industriais não afectam o sistema aquífero analisado.

#### ***7.4 PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO DA REGIÃO***

A caracterização do estado da poluição causado pelo funcionamento, durante um período de cerca de 40 anos, do Complexo Químico de Estarreja, foi iniciada com a identificação das fontes de poluição - quer dos resíduos quer das matérias primas empregues no ciclo de produção - por forma a estudar o seu potencial impacto na qualidade do ambiente e para a sua integração num modelo conceptual do comportamento da poluição na região.

Como se referiu anteriormente, o Complexo Químico de Estarreja engloba o conjunto das seguintes unidades: a Quimigal; a União Industrial Têxtil e Química (Uniteca); a Companhia Industrial de Resinas Sintéticas (Cires); a Isopor (actualmente Dow Portugal) e a Oxinorte.

As primeiras indústrias instaladas na área em estudo, representadas nas Figs. 7.1 e 7.4, foram a empresa Amoníaco Português (actual Quimigal), fundada em 1941, seguida da Uniteca, em 1950, a Cires em 1960 e a Isopor em 1978 (Barrosa, 1985). Estabeleceu-se, desde o início, uma apreciável interdependência entre as empresas, no que respeitava à troca

de matérias primas ou subprodutos. Actualmente, esta dependência manifesta-se essencialmente no abastecimento comum de água através de uma mesma captação no rio Antuã, explorada pela Quimigal.

A unidade composta pelo Complexo Químico, representada na Fig. 7.4, é genericamente reconhecida como constituindo uma ameaça para o meio ambiente, quer pelos resíduos e efluentes que dela saem, quer pela perigosidade e toxicidade de algumas matérias primas e/ou subprodutos por ela manuseados. A localização da unidade em solos muito permeáveis, com uma superfície freática sazonalmente elevada e numa área de agricultura intensiva, com uma forte dependência nas águas subterrâneas, contribui para agravar o transporte e a dispersão da poluição na área.

As empresas têm vindo a rejeitar ao longo dos anos quantidades muito elevadas de resíduos sólidos directamente no solo. Estima-se que no parque de lamas da Uniteca (Fig. 7.4) se encontrem depositadas 100 000 toneladas de resíduos industriais, no parque da Cires 320 000 toneladas e no da Quimigal tenham sido depositadas 150 000 toneladas (Esmeraldo, 1994). Estes resíduos são depositados ou sem quaisquer medidas de impermeabilização ou com impermeabilização deficiente, não sendo efectuada a prevenção da migração de resíduos para a superfície freática nem qualquer outro controle ambiental. As lamas activadas produzidas pela Dow Portugal (4 000 toneladas acumuladas) são armazenadas numa bacia de evaporação, aguardando o seu eventual tratamento. De referir que o encerramento da produção de cloreto de vinilo em 1986, por parte da Cires, bem como o fecho do processo utilizado com as pirites, pela Quimigal, vieram diminuir a produção de lamas de forma apreciável.

Desde o início do funcionamento do Complexo até à instalação, há alguns anos, de uma conduta manilhada enterrada que a rejeição de efluentes líquidos não tratados da Quimigal e da Uniteca era efectuada para uma vala aberta e sem impermeabilização, denominada vala de São Filipe (Fig. 7.4). Com um percurso de quilómetros, a céu aberto, permitiu o transporte para o Esteiro de Estarreja, de arsénio, de mercúrio e de outros metais pesados e



compostos inorgânicos, bem como de poluentes orgânicos. Uma parte destes elementos ter-se-á infiltrado no terreno, através do fundo da vala, contaminando as águas subterrâneas locais. Ao longo dos anos, em tempo de cheias ou de descargas mais volumosas, os efluentes inundaram os terrenos cultivados ao longo das valas, sendo depositados e adsorvidos pelo solo ou lentamente lixiviados e transportados para o aquífero superficial.

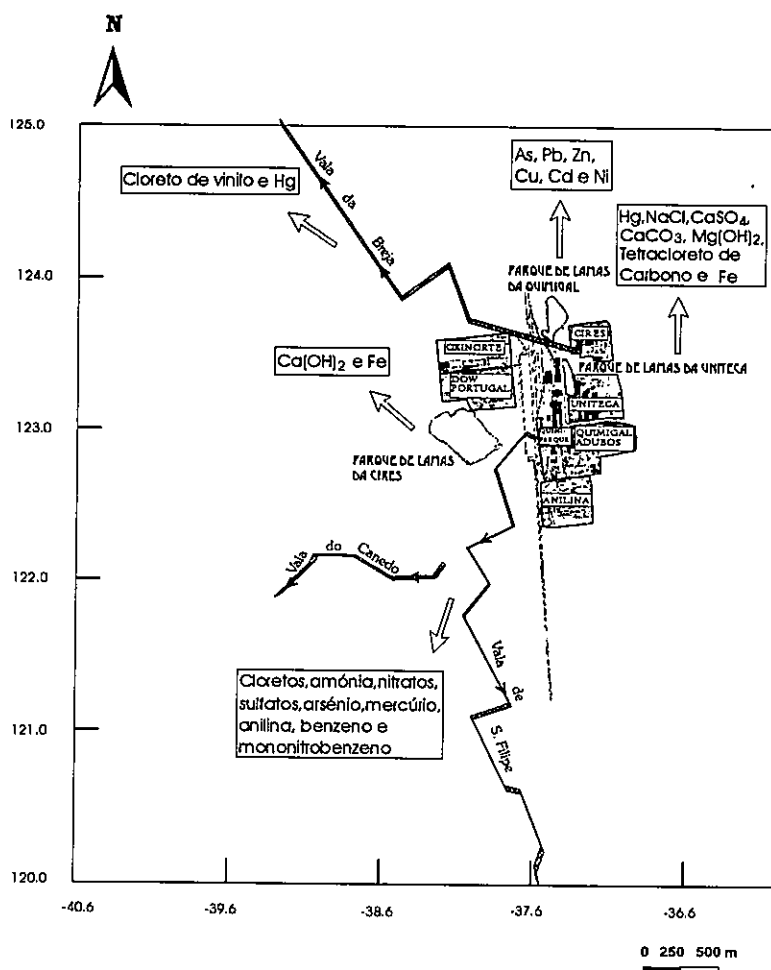


Fig. 7.4 - Localização esquemática das indústrias do Complexo Químico de Estarreja e respectivos parques de lamas, valas de efluentes e principais poluentes delas provenientes

Embora a vala de São Filipe tenha (oficialmente) deixado de servir para o transporte de efluentes industriais, observaram-se, no decorrer das campanhas de amostragem deste estudo, descargas de águas residuais com nitrobenzeno na referida vala, com uma concentração suficiente para lhe conferir o cheiro e cor característicos deste composto, factos confirmados posteriormente por análise química laboratorial de uma amostra então recolhida. Vários poços ao lado da vala também mostraram os mesmos sinais de

contaminação.

Paralelamente, a situação agrava-se devido à poluição atmosférica e à consequente deposição no solo de vários metais contidos nas emissões gasosas da Uniteca e da Quimigal e das emissões de poluentes atmosféricos, nomeadamente dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) proveniente de todas as empresas do Complexo. As consequências deste fenómeno devem-se traduzir na acidificação dos solos com o consequente aumento da mobilidade dos metais neles depositados.

Os efeitos negativos do Complexo estendem-se até à Ria de Aveiro, localizada a mais de 20 km a SW de Estarreja, onde já foram detectados níveis preocupantes de mercúrio e outros elementos nos sedimentos deste vasto sistema lagunar. Na foz do Esteiro de Estarreja, onde desagua a conduta de efluentes da Uniteca, detectou-se uma concentração de cerca de 400 mg de mercúrio por quilograma de sedimento seco (Hall, 1985).

No Anexo II apresenta-se uma súpula dos processos de produção das indústrias e dos principais poluentes, com base em dados recolhidos em Barrosa (1985) e Techninvest (1987a; 1987b).

Além das fontes de poluição referidas no Anexo II, é natural que a actividade agro-pecuária da região tenha alguma responsabilidade na poluição por nitratos e matéria orgânica detectada nas águas subterrâneas. A presença de outras indústrias na área e a relativa proximidade ao aterro sanitário de Estarreja são outras possíveis origens. Não foram consideradas neste estudo dada a ausência de rejeições directas para o ambiente e, também, a sua localização sobre formações que já não pertencem ao Quaternário.

O estado de degradação das águas subterrâneas, levou a Câmara Municipal de Estarreja a instalar redes de distribuição de água para uso doméstico. A área de distribuição de água não cobre, ainda, todo o Concelho. A utilização de poços e de furos com origem no Quaternário é prática corrente para consumo agrícola e agro-pecuário.

Segundo dados de 1993, fornecidos pelas empresas, o abastecimento de águas às indústrias tem origem em captações localizadas no Rio Antuã, que satisfazem 90% das necessidades de água do Complexo, sendo o restante, no período de estio de um a dois meses, satisfeitas com águas subterrâneas extraídas no aquífero, mais profundo, do Cretácico.

## **7.5 MONITORIZAÇÃO DO AQUÍFERO**

### **7.5.1 Objectivos da monitorização**

Após o levantamento dos potenciais elementos susceptíveis de causar poluição no meio hídrico da região, a adequada detecção desses mesmos elementos nas águas subterrâneas do aquífero e a caracterização global do mesmo, do ponto de vista de qualidade e de quantidade, constituem aspectos indispensáveis para o diagnóstico da situação e para a tomada de decisões na gestão e reabilitação do aquífero.

São três os principais objectivos da monitorização do aquífero Quaternário superficial de Estarreja. O primeiro é, através da adequada instalação de uma rede de piezómetros, recolher um conjunto de informação capaz de fornecer uma imagem representativa da variação horizontal e vertical das características de qualidade e quantidade das águas subterrâneas locais, ou seja, obter uma imagem tridimensional do aquífero em toda a sua extensão e, ainda, para períodos diferentes.

O segundo objectivo é o relacionamento da qualidade das águas subterrâneas com as origens da poluição. Assim, foram colocados de forma mais densa furos de monitorização nas áreas circunvizinhas dos focos de poluição, no caso de Estarreja representados pelas valas de efluentes e pelos parques de lamas das várias indústrias.

A monitorização tem como objectivo final fornecer os dados de entrada necessários para a modelação matemática do sistema e para a simulação de possíveis cenários de contenção e de reabilitação da poluição.

## **7.5.2 Plano de monitorização**

### **7.5.2.1 Metodologias adoptadas**

A caracterização do aquífero desenvolveu-se ao longo de diversas etapas, que se podem resumir nos seguintes aspectos:

1. Análise de estudos anteriores.
2. Caracterização preliminar com base nas infra-estruturas existentes:
  - ◆ caracterização das condições hidrogeológicas e hidrodinâmicas da região, com base nas infra-estruturas existentes (poços de grande diâmetro);
  - ◆ identificação do problema e formulação de um modelo conceptual de escoamento e do transporte;
  - ◆ realização de algumas análises químicas em amostras de água recolhidas nos poços existentes, com vista à caracterização geral preliminar.
3. Caracterização global com base em novas infra-estruturas:
  - ◆ instalação das infra-estruturas adequadas à monitorização do aquífero, em termos quantitativos e qualitativos;
  - ◆ monitorização estática (cf. secção 5.6.1): registos de piezometria e de parâmetros químicos gerais;
  - ◆ monitorização dinâmica (cf. secção 5.6.2): recolha de amostras para análise química laboratorial.

As primeiras duas etapas serviram de instrumentos de suporte e de orientação dos processos de monitorização desenvolvidos nos furos de monitorização. Por razões que serão expostas adiante, considerou-se insuficiente, e para algumas análises desadequada, a caracterização do aquífero com base nos poços existentes, pelo que a caracterização final que se apresenta baseia-se exclusivamente em dados recolhidos nos furos de monitorização.

### 7.5.2.2 Caracterização preliminar do aquífero com vista à definição do plano de monitorização

A análise preliminar, efectuada com dados recolhidos nos poços tradicionais existentes na região, consistiu na medição aproximada dos níveis freáticos e na recolha de amostras de água para análise química laboratorial.

A caracterização preliminar da composição química das águas subterrâneas, na área envolvente do Complexo Químico, foi realizada com base em amostras de água recolhidas durante uma campanha de amostragem, realizada entre 7 e 10 de Abril de 1992. Na referida campanha foram amostrados 37 poços de grande diâmetro (Fig. 7.5) e três valas de transporte de efluentes industriais. Os poços cobrem uma área total de, aproximadamente, 16 km<sup>2</sup> na vizinhança do Complexo Químico de Estarreja.

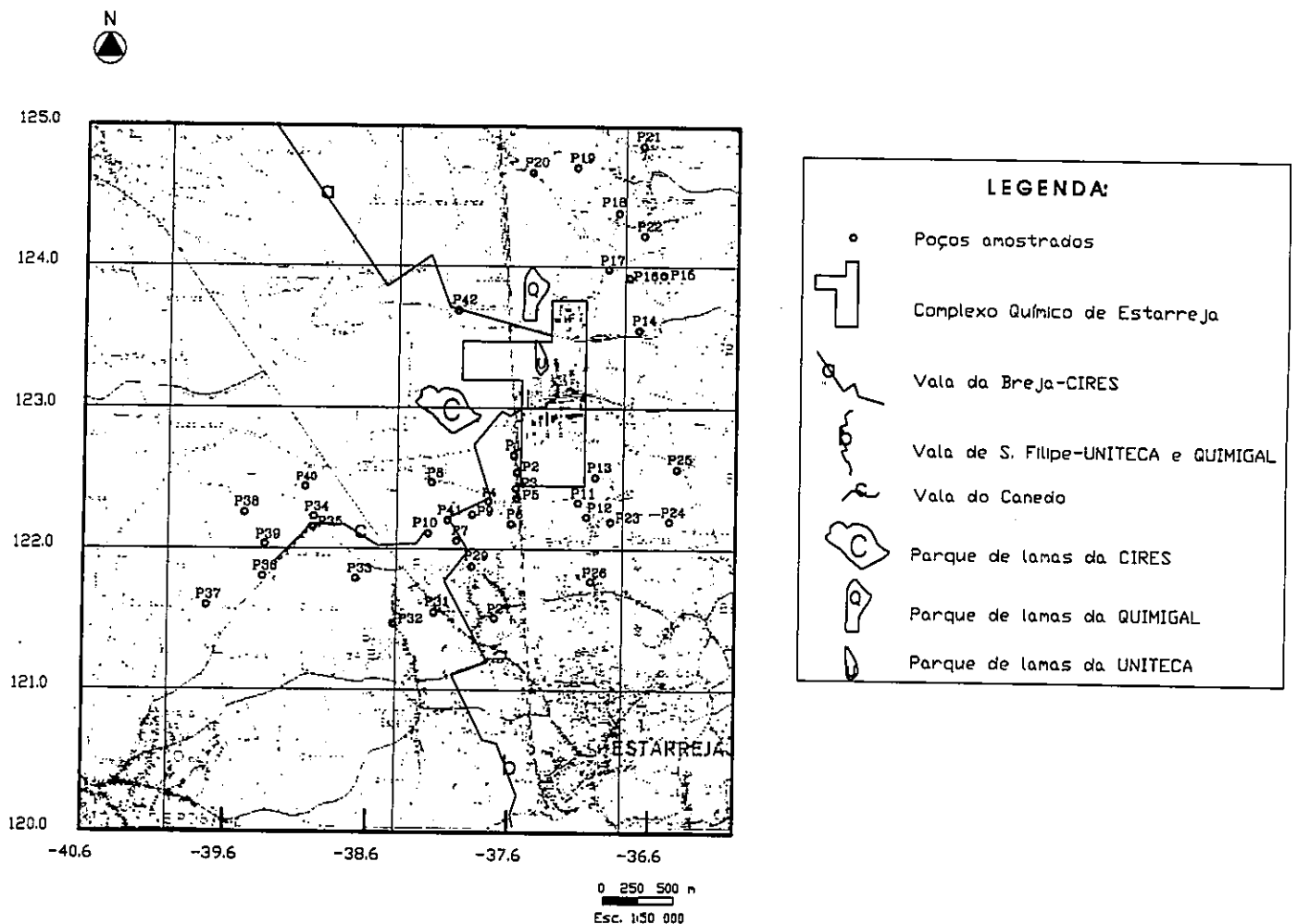


Fig. 7.5 - Localização dos poços amostrados

As condições climáticas da época que precedeu à campanha (Abril de 1992) foram condições típicas de um ano seco. Os valores da precipitação registados na região (e no País em geral) estiveram cerca de 50 a 60% abaixo dos seus valores em anos normais (dados de precipitação da DGRN, acumulados até Março de 1992). Contudo, uma semana antes da campanha choveu diariamente.

O registo do nível freático em cada poço permitiu o esboço do mapa de isopiezas da região, representado na Fig. 7.6. A Câmara Municipal de Estarreja encarregou-se de providenciar a realização das medições das cotas dos poços analisados. O mapa das isopiezas foi feito por interpolação, pelo que apresenta óbvias incorrecções nas zonas onde a informação é mais escassa.

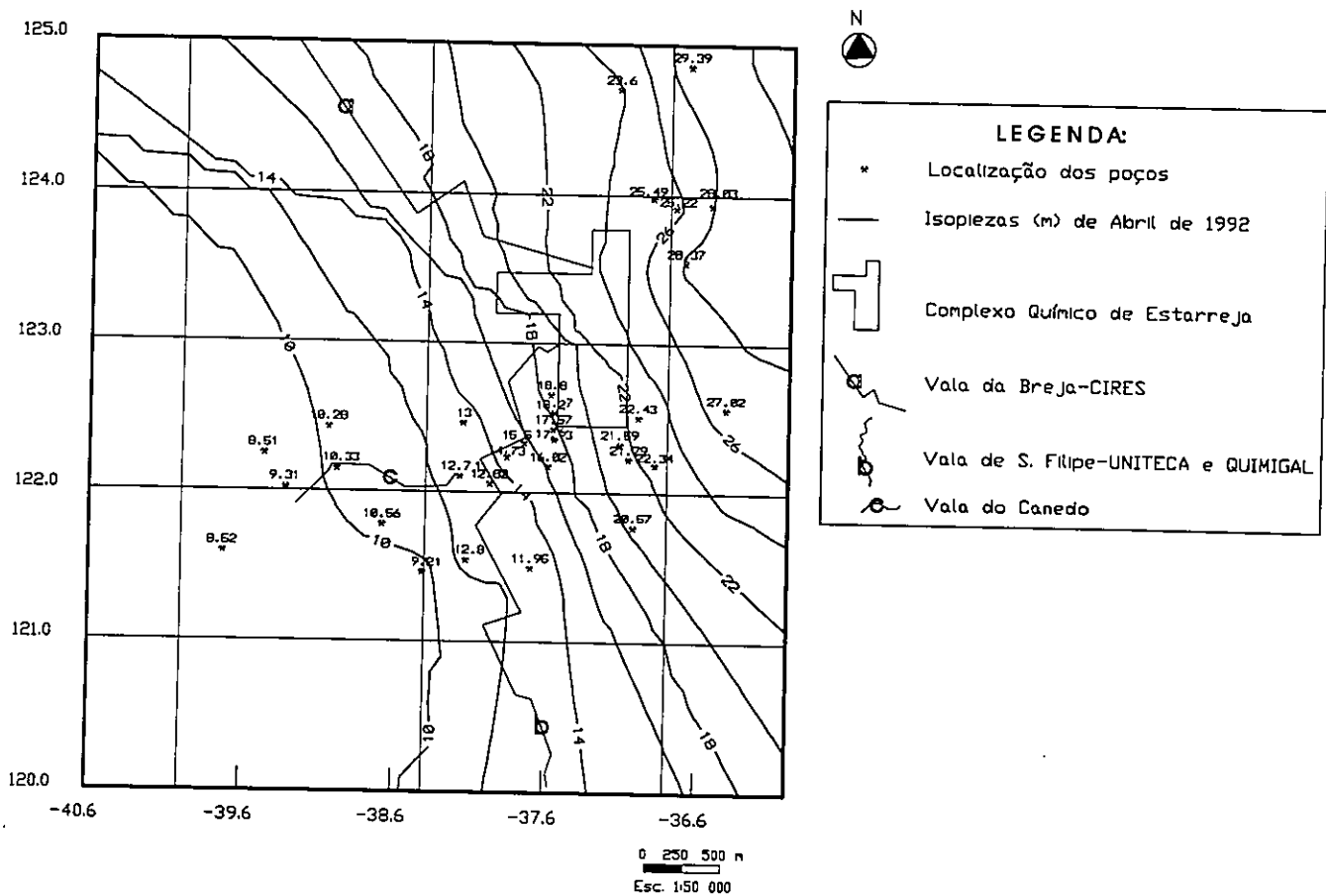


Fig. 7.6 - Isopiezas de Abril de 1992, efectuadas com base em medições nos poços indicados na Fig. 7.5

A análise do mapa de isopiezas, permitiu verificar a presença de uma área com fluxo predominante para oeste/sudoeste, dados concordantes com os apresentados por Silva

(1989) e Barradas (1992).

Foram analisados os seguintes parâmetros químicos nas águas:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}$ , condutividade e pH.

A Fig. 7.7 apresenta os resultados obtidos para a condutividade nos furos amostrados. Por forma a não sobrecarregar este capítulo com figuras de resultados de distribuição espacial dos diversos elementos analisados na água dos poços, uma vez que apenas serviram de dados indicativos, referem-se apenas alguns aspectos considerados mais importantes e que determinaram o plano de monitorização desenvolvido com base nos novos furos.

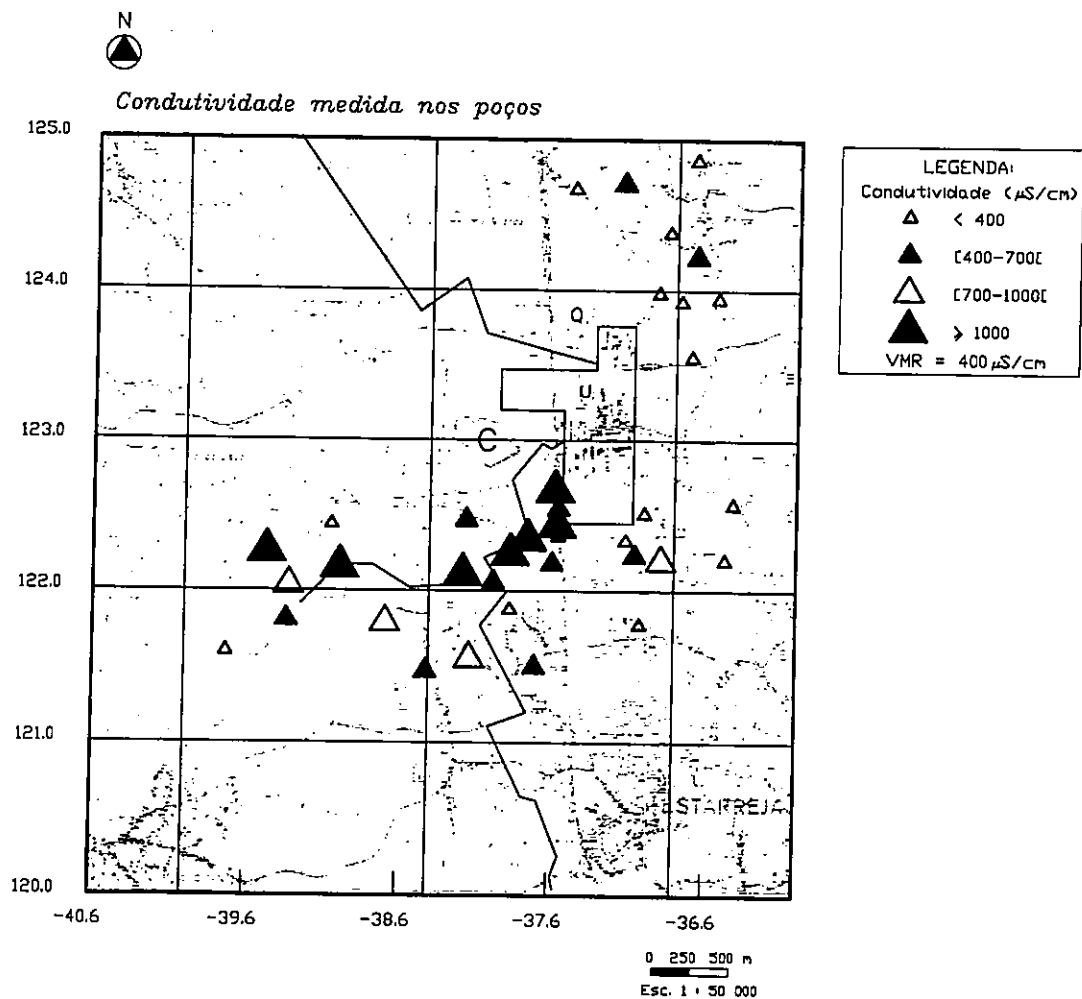


Fig. 7.7 - Distribuição espacial dos valores de condutividade, efectuadas com base em medições nos poços indicados na Fig. 7.5

Os resultados obtidos através das análises das águas dos poços permitiram confirmar o grau de contaminação nas áreas adjacentes às valas de efluentes das indústrias, localizadas a oeste do Complexo. De um modo geral, em todos os elementos observa-se a presença de teores mais elevados nas áreas a oeste, adjacentes às valas e parques de lamas, como resultado do sentido geral do escoamento subterrâneo se processar para oeste. O escoamento com abertura em *leque* (Silva, 1989) provoca não apenas a deslocação dos elementos nessa direcção, mas também a sua dispersão para sudoeste e noroeste.

Os resultados das análises químicas das águas dos poços não acusam a presença de crómio, cádmio e chumbo, sendo os respectivos limites de detecção 0,005 mg/l, 0,005 mg/l e 0,03 mg/l. O níquel foi apenas detectado em duas amostras, com 1,95 mg/l e 0,34 mg/l, sendo o limite de detecção do método analítico utilizado 0,005 mg/l.

Terminada a fase preliminar de caracterização, com base nos poços de grande diâmetro da região, dispunha-se de informação sobre o sentido geral médio do escoamento, os principais poluentes potenciais e os locais onde se apresentavam em maiores concentrações na água.

Deve ser chamada a atenção para o facto da interpretação dos resultados dessas análises químicas ter de ser feita tendo em conta os seguintes aspectos principais - que conferem aos resultados dessa amostragem uma representatividade limitada:

1. As amostras recolhidas representam a água existente em cada local e no momento de recolha, isto é, são uma representação instantânea da qualidade da água nos poços amostrados.
2. A água dos poços é geralmente estagnada não representando, por isso, uma amostra média da água do local e menos ainda do aquífero naquele ponto, isto é, do perfil vertical da água no poço.
3. Nos poços a água está em contacto directo com o ar e, portanto, sujeita a diversas alterações químicas aeróbias e à poluição atmosférica, facto que não ocorre no meio natural das águas subterrâneas.



4. Os poços localizam-se numa área que não abrange toda a zona de estudo pelo que as interpolações espaciais têm um erro associado (que posteriormente revelou ser bastante elevado) nas áreas sem informação.

Este conjunto de observações leva a concluir que os resultados das amostras de água dos poços devem ser considerados não como representativos da situação média da região, mas sim - e apenas - como representando a qualidade da água dos poços analisados, no período de recolha respectivo. Por este facto, as análises apenas contribuíram para, em conjunto com a consulta de trabalhos já publicados sobre a caracterização do quimismo das águas da região, decidir quais os locais mais indicados para uma adequada instalação dos furos de monitorização, não tendo sido considerados na caracterização final da qualidade das águas subterrâneas.

Face às deficiências que apresenta uma caracterização baseada em análises de poços, à necessidade em caracterizar a variação da qualidade da água em profundidade e à necessidade de proceder à caracterização dos parâmetros hidrodinâmicos do aquífero foi estabelecido um programa de instalação de furos de monitorização adequados ao fim pretendido.

#### *7.5.2.3 Definição da rede de monitorização*

O tipo de rede de monitorização, que se instalou na área de estudo, é uma rede local, cujo principal objectivo é a análise do impacte ambiental causado pelas indústrias na região.

A rede de monitorização instalada no aquífero Quaternário superficial é constituída por 43 furos, isto é, cerca de dois furos por km<sup>2</sup>, de acordo com o valor médio indicado para a monitorização local (cf. capítulo quinto).

A localização dos furos de monitorização, com uma distribuição espacial que se pretendeu que cobrisse toda a área, em especial as zonas com maiores índices de poluição, incidiu

principalmente nas seguintes áreas (Fig. 7.8):

- ◆ a área localizada a jusante das valas de efluentes e dos parques de lamas;
- ◆ a zona a oeste do CQE;
- ◆ as áreas onde foram encontrados valores elevados de poluição na caracterização preliminar;
- ◆ o quadrante NW da área de estudo, onde havia uma ausência total de informação, dada a inexistência poços ou de furos.

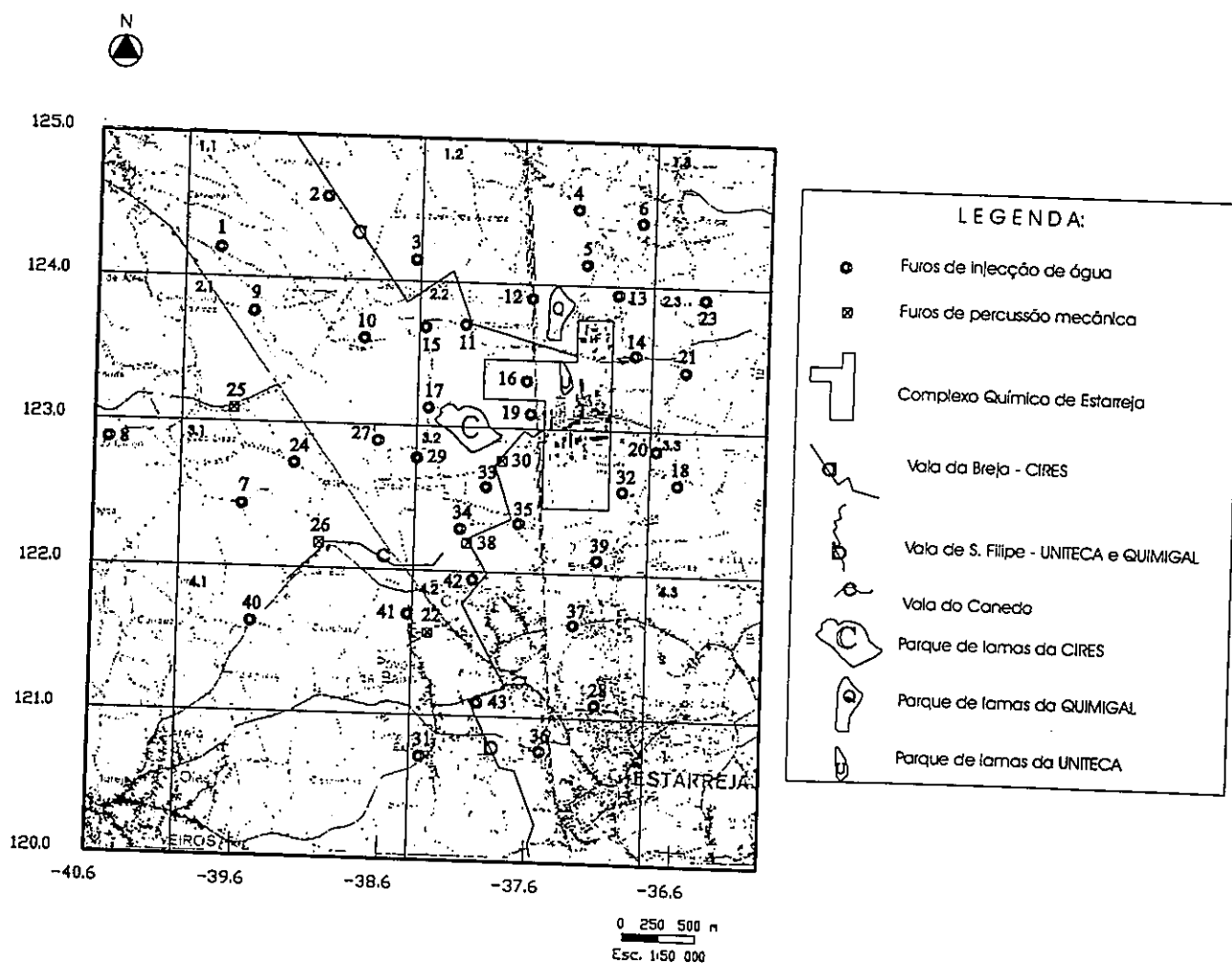


Fig. 7.8 - Localização dos furos de monitorização instalados durante o estudo

Teve-se em atenção a colocação de furos nas zonas a montante e a jusante dos focos de poluição, por forma a se poder detectar as variações nas concentrações dos poluentes na água, antes e depois de passar os focos de poluição. Os locais de implantação dos furos

sofreram diversas alterações condicionadas por razões de ordem prática, por vezes causada por imposições dos proprietários dos 43 diferentes terrenos.

Os diversos aspectos respeitantes à frequência de amostragem e aos parâmetros a analisar encontram-se descritos na secção 7.5.6 sobre *procedimentos gerais da monitorização*.

Não foi considerada a monitorização da zona vadosa dada a sua pequena espessura na região analisada, onde a superfície piezométrica se encontra muito próxima da superfície do terreno.

### ***7.5.3 Infra-estruturas de monitorização utilizadas***

A construção de novos furos de monitorização, em Estarreja, cujas características individuais se apresentam na Tabela 7.2, visou criar um conjunto de infra-estruturas capazes de proporcionar a recolha de informação representativa das águas subterrâneas no aquífero, numa perspectiva tridimensional.

De acordo com a caracterização preliminar das águas do aquífero em estudo, definiu-se o seguinte conjunto de características para os furos de monitorização: (1) os furos deveriam ser totalmente penetrantes; (2) a colocação dos ralos seria em toda a espessura saturada do aquífero, por forma a permitir a recolha de dados a diversas profundidades (cf. capítulo quinto), (3) o material dos furos seria o PVC - o mais indicado para águas que contendo elevadas concentrações em metais pesados e simultaneamente em compostos orgânicos, de acordo com os estudos apresentados no capítulo quinto; e (4) os métodos de perfuração seriam a percussão mecânica e cravação manual, que a seguir se referem.

Os furos de monitorização em Estarreja foram construídos por dois métodos distintos: (1) percussão mecânica e (2) através da cravação manual, por vezes auxiliada com a injeção de água sobre pressão.

Tabela 7.2 - Dados gerais sobre os furos de monitorização

FURO nº	Coordenadas		Cota do terreno (m)	Cota da base do furo (m)	Espessura do furo (m)	Altura da boca do furo (m)	Profundidade de amostragem* (m)	Cota de amostragem (m)
	M	P						
1	-39,754	124,193	13,33	2,03	11,30	0,18	4,50	8,83
2	-39,038	124,570	10,09	2,62	7,47	0,16	5,00	5,09
3	-38,440	124,144	14,59	4,90	9,69	0,22	-	14,59
4	-37,341	124,528	25,35	19,19	6,16	0,00	5,00	20,35
5	-37,280	124,534	24,69	19,55	5,14	0,17	4,00	20,69
6	-36,902	124,439	26,29	23,25	3,04	0,00	2,00	24,29
7	-39,575	122,420	9,14	2,98	6,16	0,14	5,00	4,14
8	-40,490	122,855	9,19	3,67	5,52	0,00	3,00	6,19
9	-39,519	123,760	15,98	4,34	11,64	0,09	8,50	7,48
10	-38,785	123,595	16,50	3,37	13,13	0,14	-	16,50
11	-38,088	123,715	18,22	7,28	10,94	0,12	8,00	10,22
12	-37,631	123,893	22,57	15,75	6,82	0,14	4,00	18,57
13	-37,079	123,943	28,09	22,31	5,78	0,13	5,00	23,09
14	-36,926	123,524	29,48	23,77	5,71	0,16	3,00	26,48
15	-38,366	123,667	17,54	4,57	12,97	0,17	9,00	8,54
16	-37,672	123,300	21,06	10,23	10,83	0,12	8,00	13,06
17	-38,338	123,124	20,47	9,84	10,63	0,10	9,00	11,47
18	-36,617	122,624	28,61	21,48	7,13	0,17	4,00	24,61
19	-37,638	123,092	20,99	11,58	9,41	0,26	6,50	14,49
20	-36,789	122,852	29,00	19,19	9,81	0,19	7,00	22,00
21	-36,581	123,407	29,89	23,91	5,98	0,10	3,50	26,39
22	-38,300	121,567	11,53	3,98	7,55	0,00	5,00	6,53
23	-36,468	123,912	31,10	28,10	3,00	0,18	1,50	29,60
24	-39,226	122,728	9,81	1,60	8,21	0,17	7,00	2,81
25	-39,636	123,099	9,68	1,65	8,03	0,00	6,00	3,68
26	-39,036	122,169	10,96	1,04	9,92	0,00	9,00	1,96
27	-38,666	122,896	15,57	2,54	13,03	0,17	5,00	10,57
28	-37,165	121,110	7,17	1,67	5,50	0,08	4,00	3,17
29	-38,390	122,789	15,53	3,20	12,33	0,15	5,50	10,03
30	-37,825	122,778	19,49	9,99	9,50	0,15	8,00	11,49
31	-38,340	120,721	6,11	1,61	4,50	0,00	2,00	4,11
32	-37,020	122,553	23,19	18,54	4,65	0,00	3,50	19,69
33	-37,935	122,577	19,73	-	-	-	-	-
34	-38,101	122,305	14,33	1,22	13,11	0,00	11,00	3,33
35	-37,708	122,335	16,79	6,21	10,58	0,10	8,00	8,79
36	-37,529	120,761	6,38	-1,12	7,50	0,22	4,50	1,88
37	-37,298	121,652	19,55	15,44	4,11	0,09	-	19,55
38	-38,032	122,197	14,04	3,24	10,80	0,00	5,00	9,04
39	-37,156	122,095	21,79	16,09	5,70	0,15	3,00	18,79
40	-39,480	121,629	10,45	1,44	9,01	0,00	6,50	3,95
41	-38,438	121,708	12,05	0,55	11,50	0,00	8,00	4,05
42	-37,991	121,950	12,95	2,32	10,63	0,10	8,00	4,95
43	-37,950	121,115	8,20	3,63	4,57	0,04	2,50	5,70

\* Em relação à cota do terreno

A selecção do tipo de furo a construir na área de estudo foi baseada nos seguintes critérios:

- ◆ construção acessível;
- ◆ mínima perturbação das propriedades químicas da água do aquífero introduzidas quer pela própria construção do furo quer pelo tipo de material utilizado;
- ◆ possibilidade de fácil e correcta recolha de amostras;
- ◆ dimensão compatível com o equipamento de monitorização;

- ◆ custo inferior;
- ◆ possibilidade de realização de ensaios de caudal;
- ◆ possibilidade de caracterização litológica das áreas atravessadas.

A construção dos novos furos de monitorização permitiu minimizar alguns erros de amostragem que se verificaram na recolha anteriormente feita, no que diz respeito aos seguintes aspectos:

- ◆ impossibilidade de filtragem de amostras para análise de elementos em dissolução na água por excesso de matéria em suspensão;
- ◆ exposição ao sol;
- ◆ condições de oxigenação e de temperatura alteradas por contacto com a atmosfera;
- ◆ directa exposição da água à contaminação por deposição atmosférica;
- ◆ contaminação por deposição directa de resíduos sólidos (estrume, lixo doméstico, etc.).

### **Furos de percussão mecânica**

Nos furos de percussão mecânica a perfuração é efectuada por meio de sucessivas quedas de um trépano no interior do furo que, em geral, é revestido por um entubamento provisório.

#### **Vantagens do método:**

- ◆ permite efectuar o perfil litológico das áreas atravessadas, através da caracterização dos solos à medida que se perfura;
- ◆ permite a recolha de solos em profundidade;
- ◆ a execução não é condicionada pela presença de argilas;
- ◆ permite efectuar ensaios de caudal e, portanto, a caracterização de parâmetros hidrodinâmicos do aquífero.

### Inconvenientes do método:

- ◆ custo de execução elevado (cerca de 25 000\$00/m de furação - valor em 1993);
- ◆ construção mais morosa.

### Furos de cravação manual/injecção de água

A construção de pequenos furos de cravação manual teve origem na necessidade de se encontrar uma forma expedita de realizar um elevado número de furos, rápida e economicamente. Numa breve análise aos processos de extracção de águas subterrâneas da região, constatou-se a utilização local de furos deste tipo com capacidade de bombear não apenas no aquífero Quaternário superficial, mas também no aquífero Cretácico. Foram analisados os processos de furação, tendo-se concluído serem adequados ao fim em vista. O único potencial inconveniente resultava da necessidade de se injectar água para a furação. Tal facto revelou, contudo, não ter repercussões significativas sobre a qualidade da água, como adiante se terá oportunidade de demonstrar.

Os furos de cravação manual instalados na região em estudo, são furos de 2,5 polegadas de diâmetro, dimensão que é compatível com os diâmetros do equipamento de recolha de amostras e de medição de parâmetros do aquífero existentes para a execução do trabalho. O pequeno diâmetro dos furos e a colocação de ralos em toda a zona saturada do aquífero visam distorcer o mínimo possível o regime natural do escoamento do aquífero e ser pouco dispendiosos (Fotos 1 e 2).

A cravação destes furos é em parte conseguida com a injecção de água sob pressão no interior da tubagem externa. Este processo provoca a liquefacção do material sedimentar não-coeso e uma mais fácil entrada da tubagem no terreno. A cravação do tubo exterior é auxiliada pela rotação de uma maçaneta colocada perpendicularmente ao furo sobre a qual está uma pessoa que, além de ter por função fazer peso, tem a função de injectar água no interior da tubagem. Após a cravação do tubo exterior é colocada a tubagem definitiva,

crepinada, no seu interior. Após a conclusão deste processo o tubo exterior é retirado permitindo a livre entrada de água na zona crepinada. O furo é posteriormente desenvolvido.



Foto 1 - Furo de injeção de água em Estarreja

Este processo pode considerar-se um misto entre a injeção de água e a percussão (não realizada com martelo, mas sim com o peso de um homem e com a rotação da maçaneta). É possível realizar estes furos utilizando mais um processo que outro. No caso de Estarreja, os furos foram cravados reduzindo-se ao máximo a utilização de água.

#### Vantagens do método:

- ◆ rapidez na execução;
- ◆ custo de execução (cerca de 3 000\$00/m de furação - valor em 1993).

#### Inconvenientes do método:

- ◆ não permite caracterizar as litologias atravessadas;

- ◆ não permite fazer ensaios de caudal;
- ◆ possível inviabilidade de execução, caso se encontre uma camada impermeável de argila;
- ◆ introdução de água para o processo de cravação do furo (com possível alteração temporária do quimismo da água do aquífero em função da quantidade de água injectada e das características do aquífero).



Foto 2 - Pormenor dos ralos da tubagem de um furo de injeção de água

A proposta de realização de cinco furos por um processo mais dispendioso e mais complexo que o exigido, em termos de infra-estruturas capazes de permitir uma correcta recolha de amostras de água, resulta da necessidade de: (1) recolher amostras para caracterizar as formações atravessadas, o que não é possível com base apenas nos furos de monitorização feitos pelo método de cravação manual e (2) de realizar ensaios de caudal para caracterizar os parâmetros hidrodinâmicos principais do aquífero, como a condutividade hidráulica.

#### ***7.5.4 Análise da influência da injeção de água***

Conforme se referiu anteriormente, um furo de monitorização deve alterar as condições



naturais de um aquífero apenas o mínimo indispensável. Em face disso, as técnicas de furação que utilizam materiais que não pertencem ao local, como por exemplo água ou argilas, para construção dos furos devem ser evitadas, particularmente se a quantidade de material introduzida é passível de causar alterações significativas nas propriedades do aquífero.

No caso particular de Estarreja, a hipótese de realização de furos de pequeno diâmetro cravados por injeção de água pareceu ser um método bastante favorável do ponto de vista de uma análise custo/eficácia. As formações geológicas da zona são bastante favoráveis para o efeito. A hipótese da injeção de água ter influência na alteração da qualidade da água do aquífero não é de relevo neste caso. Após alguns cálculos, chegou-se à conclusão que a influência da injeção de água poderia ser desprezada, uma vez que o seu efeito é rapidamente dissipado.

A análise do efeito do volume de água injectado foi efectuada através do cálculo do tempo necessário para que o aquífero, nas suas condições hidrodinâmicas naturais, removesse o referido volume injectado que foi, no máximo, igual a 2000 l/furo, através do escoamento natural.

Considerando a espessura saturada média do aquífero de 7,9 m (com base na média da espessura saturada dos furos, cf. Tabela 7.2), calculou-se o raio afectado pela injeção de 2 m<sup>3</sup> de água:

$$V = \pi r^2 h, \text{ sendo } r - \text{ o raio do furo}$$

$h - \text{ a altura saturada}$

$$2 \text{ m}^3 = \pi r^2 \times 7,9 \text{ m} \Leftrightarrow r \cong 0,3 \text{ m}$$

Considerando o valor médio da porosidade eficaz das formações cerca de 20% (cf. secção sobre *caracterização hidrogeológica do aquífero*), o raio formado pela injeção de água seria o valor do raio obtido na equação acima indicada dividido pela porosidade eficaz, isto

é, 1,5 m:

$$r_e = r / 0,20 \cong 1,5 \text{ m}$$

Determinou-se, em seguida, o tempo necessário para deslocar a coluna de água formada pela injeção, através do cálculo da velocidade de percolação. O gradiente hidráulico foi retirado dos valores representados na Fig. 7.6. O gradiente hidráulico médio é:

$$i = 2 \text{ m} / 250 \text{ m} = 0,008$$

Considerando uma condutividade hidráulica mínima de 10 m/d para as formações arenosas (os valores adiante determinados neste trabalho e por diversos outros autores variam entre 13 e 19 m/d, cf. secção sobre a *caracterização hidrogeológica do aquífero*) e a porosidade eficaz de 20%, a velocidade intersticial é dada por:

$$V = \frac{Kxi}{\phi_e} = \frac{10 \text{ m/d} \times 0,008}{0,20} \cong 0,4 \text{ m/d}$$

Tendo em conta o valor da velocidade média obtido seriam necessários cerca de 4 dias para deslocar a coluna de água com 1,5 m de raio, formada quando da instalação dos furos.



Foto 3 - Pormenor da extracção de água subterrânea num furo de monitorização

Com base nos cálculos apresentados, no facto de terem sido realizadas extracções de água nos furos durante o seu desenvolvimento (Foto 3) e, ainda, de terem decorrido algumas semanas entre a execução dos furos e a sua amostragem, desprezou-se a possibilidade de qualquer interferência da água injectada na qualidade final das amostras de água recolhidas para análise química.

### ***7.5.5 Equipamento utilizado para a monitorização***

O equipamento de monitorização utilizado neste estudo foi o seguinte:

- ◆ sonda de medição do nível freático;
- ◆ bomba manual para recolha e filtragem simultânea de água (com capacidade de extracção até 6 l/min);
- ◆ amostrador de 2" de diâmetro para recolha de água para análise química, com a capacidade de 0,5 l;
- ◆ medidor portátil da temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido, pH e Eh;
- ◆ *data logger* - um sistema de aquisição e armazenamento de dados *in situ* (Foto 4). O *data logger* utilizado foi adquirido e programado para registar determinados parâmetros físicos e químicos a medir nas águas subterrâneas;
- ◆ sonda multiparamétrica de registo contínuo da temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido, resistividade, sólidos dissolvidos totais e salinidade (Foto 5).

### ***7.5.6 Procedimentos gerais da monitorização***

Após a instalação dos novos furos de monitorização (Fig. 7.8) foi traçado um plano de trabalhos para a caracterização da qualidade das águas subterrâneas do aquífero na região, no espaço e no tempo. A localização exacta dos furos e a medição das respectivas cotas absolutas (Tabela 7.2) foi posteriormente efectuada por topógrafos da Câmara Municipal de Estarreja.

Tabela 7.3 - Cronograma da monitorização do aquífero Quaternário superficial de Estarreja

<i>Ano</i>	<i>1993</i>			<i>1994</i>												<i>1995</i>	
<i>Mês</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>D</i>	<i>J</i>	<i>F</i>	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>J</i>	<i>A</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>D</i>	<i>J</i>	<i>F</i>
Medição dos níveis freáticos	▨	▨	▨	▨	▨				▨			▨					▨
Recolha de amostras para análise química		▩				▧							▩	▧	▧		
Monitorização com a sonda multiparamétrica	▨	▨		▨					▨			▨					▨

LEGENDA:

- ▨ Medição dos níveis piezométricos
- ▩ Recolha de amostras de água para análise química, excluindo os compostos orgânicos; medição do pH, Eh e temperatura das amostras
- ▧ Recolha de amostras de água para análise química, incluindo os compostos orgânicos; medição do pH, Eh e temperatura das amostras
- ▨ Monitorização dos parâmetros condutividade, temperatura, sólidos dissolvidos totais e oxigénio dissolvido
- ▨ Monitorização dos parâmetros condutividade, temperatura, sólidos dissolvidos totais, oxigénio dissolvido, pH e Eh

Tendo em conta os objectivos do estudo programou-se o seguinte plano de trabalhos (Tabela 7.3):

- ◆ medição mensal dos níveis freáticos nos furos, de Outubro de 1993 a Fevereiro de 1994 e trimestral, de Fevereiro de 1994 a Fevereiro de 1995, num total de 8 registos;
- ◆ registo dos valores da condutividade, temperatura e oxigénio dissolvido, de Outubro de 1993 a Fevereiro de 1995, num total de 6 campanhas;
- ◆ quatro campanhas de recolha de amostras de água para sua análise química, em Novembro de 1993, em Março, em Setembro e em Novembro de 1994.



Foto 4 - *Data logger* utilizado para a monitorização em Estarreja



Foto 5 - Sonda multiparamétrica utilizada para a monitorização em Estarreja

### Monitorização em condições estáticas

Foram efectuadas as seguintes medições gerais de parâmetros físicos e químicos, em condições estáticas (cf. capítulo quinto), isto é, antes de se proceder a qualquer tipo de bombagem de água:

- ◆ medição do nível freático para obtenção de um mapeamento regional dos níveis freáticos (Foto 6);
- ◆ registo a diversas profundidades dos seguintes parâmetros na água dos furos: temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido, pH e Eh.



Foto 6 - Registo do nível freático durante um ensaio de caudal realizado em Estarreja

Relativamente aos valores da condutividade, e por forma a se obterem valores comparáveis, procedeu-se à sua leitura e à leitura da temperatura e foram calculados os valores para uma temperatura média de 25°C, isto é, a sua condutância específica.

A função usada para compensar as leituras de condutividade para um valor a 25°C (isto é, para produzir leituras de condutância específica), para uma amostra à temperatura T(°C), foi

a seguinte (cf. Hydrolab, 1992):

$$F(T) = 1,4326(10^{-9}) T^5 - 6,0716(10^{-8}) T^4 - 1,0665(10^{-5}) T^3 + 1,0943(10^{-3}) T^2 - 5,3091(10^{-2}) T + 1,8199$$

Os registos contínuos dos parâmetros ao longo dos furos, foram realizados em seis campanhas. A sonda foi descida lentamente e, de 0,5 em 0,5 m, para os registos dos primeiros 3,5 m e de 1 m em 1 m, até à base dos furos, permitindo obter uma variação vertical das propriedades do aquífero.

A análise dos parâmetros descritos permitiu as seguintes caracterizações: (1) identificação de eventuais estratificações da água do aquífero; (2) detecção de algumas das oscilações importantes do quimismo, através da análise de variações significativas dos valores de condutividade e de oxigénio dissolvido; (3) identificação dos locais onde se encontra a maior concentração de cargas iónicas e (4) selecção das profundidades mais indicadas para a recolha de amostras para análise química laboratorial, com base em critérios pré-estabelecidos.

A informação contribuiu, ainda, para minimizar eventuais excessos cometidos na extrapolação de análises químicas, permitindo verificar se as amostras de águas obtidas para análise, num determinado instante, tinham valores semelhantes aos médios da água do aquífero.

Esta medição constitui uma primeira aproximação da variação vertical das propriedades da água, nomeadamente se existe estratificação da água; é um excelente auxiliar na decisão dos níveis a amostrar na medida em que permite detectar, caso existam, as diferenças mais marcantes na qualidade da água.

### **Monitorização em condições dinâmicas**

Deu-se início ao processo de recolha de amostras de água subterrânea após a monitorização

em condições estáticas. Utilizou-se a informação recolhida para detectar as áreas mais contaminadas, em termos de carga iónica, e as profundidades com maiores condutividades em cada furo.

A profundidade de amostragem seleccionada corresponde, à profundidade em que se registaram maiores valores de condutividade (Tabela 7.2). As amostras foram recolhidas por meio de uma bomba manual e introduzidas em frascos previamente preparados em laboratório. O amostrador foi também utilizado para a recolha de amostras cujo tempo de conservação é baixo e que só poderiam ser recolhidas no último dia da campanha - caso das amostras para análise química dos nitratos.

No caso de análise de parâmetros dissolvidos, a conservação das amostras foi iniciada logo após a recolha das amostras e a sua filtragem com um filtro de 0,45 µm directamente colocado à saída do tubo da bomba.

Cada campanha de recolha de água subterrânea nos novos furos de monitorização instalados na região, foi dividida em dois períodos distintos, separados de uma semana, por forma a respeitar as condições de conservação de parâmetros que exigiam a sua análise num período de 24 horas e 48 horas depois da recolha. Para esses parâmetros, como é o caso dos nitratos e dos fosfatos, a recolha das amostras só foi efectuada no penúltimo e no último dias da campanha, respectivamente.

A *primeira campanha*, realizada em 16, 17 e 18 e 27, 28 e 29 de Novembro de 1993, permitiu a recolha de amostras de água em 39 furos, em 4 dos quais se recolheram amostras duplas para validação dos resultados das análises. A profundidade do nível de recolha de água foi seleccionada tendo em conta a profundidade onde se registaram os maiores valores de condutividade (média) registados em Outubro e Novembro de 1993 (Tabela 7.2). Em média a profundidade de recolha das amostras foi de 5,5 m, sendo a profundidade mínima e máxima de recolha de 1,5 e 11 m, respectivamente.



As condições meteorológicas das três primeiras semanas de Outubro de 1993 caracterizaram-se pela ocorrência de fortes chuvadas em todo o País, nomeadamente em Aveiro. Contudo, durante as quatro primeiras semanas do mês de Novembro, mês em que se recolheram as amostras de água, praticamente não choveu, à excepção do dia 28 em que choveu durante todo o dia.

Os parâmetros analisados nas águas recolhidas foram os seguintes:

#### Parâmetros dissolvidos:

- ◆ 39 amostras de água para os seguintes elementos e constituintes dissolvidos: Hg, As, Zn, Fe, cloretos, sulfatos, nitratos e sólidos dissolvidos totais;
- ◆ 5 amostras de água para os seguintes elementos e constituintes dissolvidos: Pb, Cu, Cd, Ni, Mn,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , sílica, fosfatos, azoto amoniacal, fluoretos, alcalinidade e sulfuretos.

#### Parâmetros totais:

- ◆ 5 amostras de água para os seguintes elementos: Hg, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Fe, Mn e As;
- ◆ 12 amostras de carbono orgânico total (COT).

A *segunda campanha* de recolha de águas subterrâneas nos furos de monitorização decorreu nos dias 28 e 29 de Março de 1993. Esta campanha teve os seguintes dois objectivos: (1) confirmar os valores de concentração obtidos na primeira campanha, nomeadamente nos locais onde os teores de concentração se apresentaram mais elevados e (2) recolher amostras de água para a análise dos compostos orgânicos.

Na campanha foram recolhidas amostras de água em 15 furos. A profundidade do nível de recolha de água foi equivalente à da primeira campanha, isto é, onde se registaram os valores médios de condutividade mais elevados.

Os parâmetros analisados nas águas recolhidas foram os seguintes:

- ◆ 15 amostras de água para os seguintes compostos orgânicos: monoclorobenzeno, nitrobenzeno, benzeno, cloreto de vinilo, tetracloreto de carbono e POX (concentração em orgânicos halogenados);
- ◆ 10 amostras de água para os seguintes elementos: Hg, As, Zn, Fe, cloretos, sulfatos, nitratos, sílica e flúor.

A *terceira campanha* de amostragem de águas subterrâneas decorreu nos dias 28, 29 e 30 de Setembro de 1994.

- ◆ 40 amostras de água (três são duplicados) para os seguintes elementos e constituintes: Hg, As, cloretos, sulfatos, nitratos e sólidos dissolvidos totais;
- ◆ 5 amostras de água para os seguintes elementos e constituintes: Pb, Cd, Ni, Zn, Fe,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ , alcalinidade, sulfuretos, Hg (diss.), As (diss.), Zn (diss.), Fe (diss.) e Pb (diss.);
- ◆ 15 amostras de água para análise química do carbono orgânico total (COT).

Finalmente, a quarta e *última campanha*, realizou-se nos dias 3 e 4 de Novembro de 1994. Destinou-se à recolha de amostras de água para análise química dos seguintes compostos orgânicos:

- ◆ monoclorobenzeno (12 amostras), nitrobenzeno (12 amostras), benzeno (12 amostras), cloreto de vinilo (9 amostras) e tetracloreto de carbono (12 amostras).

## 7.6 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DO AQUÍFERO

### 7.6.1 Características do escoamento

A caracterização quantitativa das águas subterrâneas do aquífero foi efectuada com base na análise dos registos dos níveis freáticos (Tabela 7.4) efectuados nos 43 furos de monitorização, ao longo de oito campanhas de medição, realizadas entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1995 (Tabela 7.3) e, ainda, em ensaios de caudal realizados nos cinco furos de percussão mecânica.

Tabela 7.4 - Registos dos níveis freáticos nos furos de monitorização, entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1995

FURO n°	NÍVEIS FREÁTICOS (m)									
	Outubro/93	Novembro/93	Dezembro/93	Janeiro/94	Fevereiro/94	Junho/94	Setembro/94	Fevereiro/95	Média	Modelação
1	-	10,33	10,81	11,30	11,32	11,06	9,83	10,31	10,71	10,94
2	-	9,15	9,33	8,94	9,02	8,97	8,78	9,28	9,07	9,11
3	-	-	-	14,14	14,22	14,05	13,06	14,31	13,96	-
4	23,41	23,53	23,90	23,81	23,86	23,72	22,35	23,70	23,54	23,70
5	-	23,52	23,99	24,09	24,11	23,86	22,56	23,66	23,68	23,93
6	25,76	25,76	26,29	25,67	26,02	25,70	24,64	26,19	25,75	25,90
7	-	8,86	9,28	8,87	9,05	8,81	7,78	9,28	8,85	9,02
8	-	8,92	-	8,99	9,00	9,19	7,91	9,19	8,87	8,97
9	-	12,53	13,08	13,41	13,40	13,19	11,95	12,85	12,92	13,11
10	-	-	15,45	15,56	15,57	15,42	14,09	15,28	15,23	15,53
11	17,39	17,42	17,78	17,61	17,66	17,51	16,40	17,69	17,43	17,36
12	22,71	20,79	22,28	-	22,71	21,42	19,96	20,91	21,54	22,12
13	25,60	25,75	26,04	26,07	26,05	25,95	24,64	25,80	25,74	25,90
14	-	28,61	29,03	28,73	28,80	28,75	27,76	28,76	28,63	28,79
15	15,40	15,48	16,01	16,44	15,98	15,75	14,41	15,69	15,58	15,97
16	19,99	19,93	20,40	20,14	20,18	19,99	19,03	20,19	19,98	20,13
17	15,54	15,70	16,04	16,44	16,41	16,13	15,05	15,67	15,87	16,03
18	-	26,09	26,84	26,98	27,42	26,74	25,63	26,88	26,65	26,83
19	20,43	20,40	20,85	20,53	20,69	20,42	19,72	20,78	20,48	20,58
20	24,23	24,49	24,95	25,62	25,56	-	-	-	24,97	24,97
21	-	28,66	29,13	28,95	29,03	28,95	27,93	29,13	28,83	28,94
22	11,22	11,23	11,53	11,37	11,36	11,17	10,16	11,53	11,20	11,34
23	29,85	29,93	30,90	30,28	30,33	29,94	30,28	30,33	30,23	30,26
24	9,39	9,40	9,69	9,50	9,53	9,41	8,55	9,63	9,39	9,50
25	9,30	9,40	9,68	9,44	9,51	9,43	8,35	9,68	9,35	9,47
26	10,46	10,44	10,73	10,51	10,58	10,36	9,59	10,70	10,42	10,54
27	14,31	14,36	14,89	14,86	14,92	14,69	13,57	14,64	14,53	14,67
28	3,83	3,93	4,15	4,36	4,29	4,03	3,10	3,78	3,93	4,11
29	14,24	14,41	14,98	15,06	15,12	14,79	13,67	14,63	14,61	14,76
30	19,00	18,99	19,64	19,11	19,13	18,84	18,14	19,29	19,02	19,17
31	-	4,93	5,26	5,36	4,93	4,84	4,24	5,10	4,95	5,12
32	-	22,28	22,53	22,42	22,45	22,39	21,56	22,47	22,30	22,42
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	13,41	13,38	13,93	13,72	13,79	13,43	12,35	13,81	13,48	13,65
35	-	16,16	16,89	16,22	16,30	15,99	15,15	-	16,12	16,39
36	5,89	5,87	6,01	5,88	5,92	5,84	5,57	5,99	5,87	5,91
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	13,42	13,50	14,04	13,64	13,69	13,51	12,31	14,04	13,52	13,66
39	20,85	20,84	21,24	20,81	20,92	20,93	-	-	20,93	20,93
40	8,96	9,01	9,56	9,39	9,47	9,13	7,77	9,35	9,08	9,28
41	10,83	10,84	11,37	11,02	11,06	10,80	9,66	11,24	10,85	11,02
42	12,42	12,39	12,70	12,48	12,55	12,34	11,30	12,63	12,35	12,51
43	7,49	7,50	7,71	-	7,59	7,49	6,99	7,78	7,51	7,57

A interpolação dos níveis freáticos na região está representada nas Figs. 7.9 e 7.10, onde se podem observar os valores médios do nível freático e os valores registados para os diferentes meses, respectivamente. A análise da Fig. 7.10 permite observar que as isopiezas apresentam um andamento idêntico para os diferentes registos e que o aumento dos níveis freáticos no período invernal se faz de uma forma uniforme em toda a área, mantendo sensivelmente o mesmo padrão de escoamento.

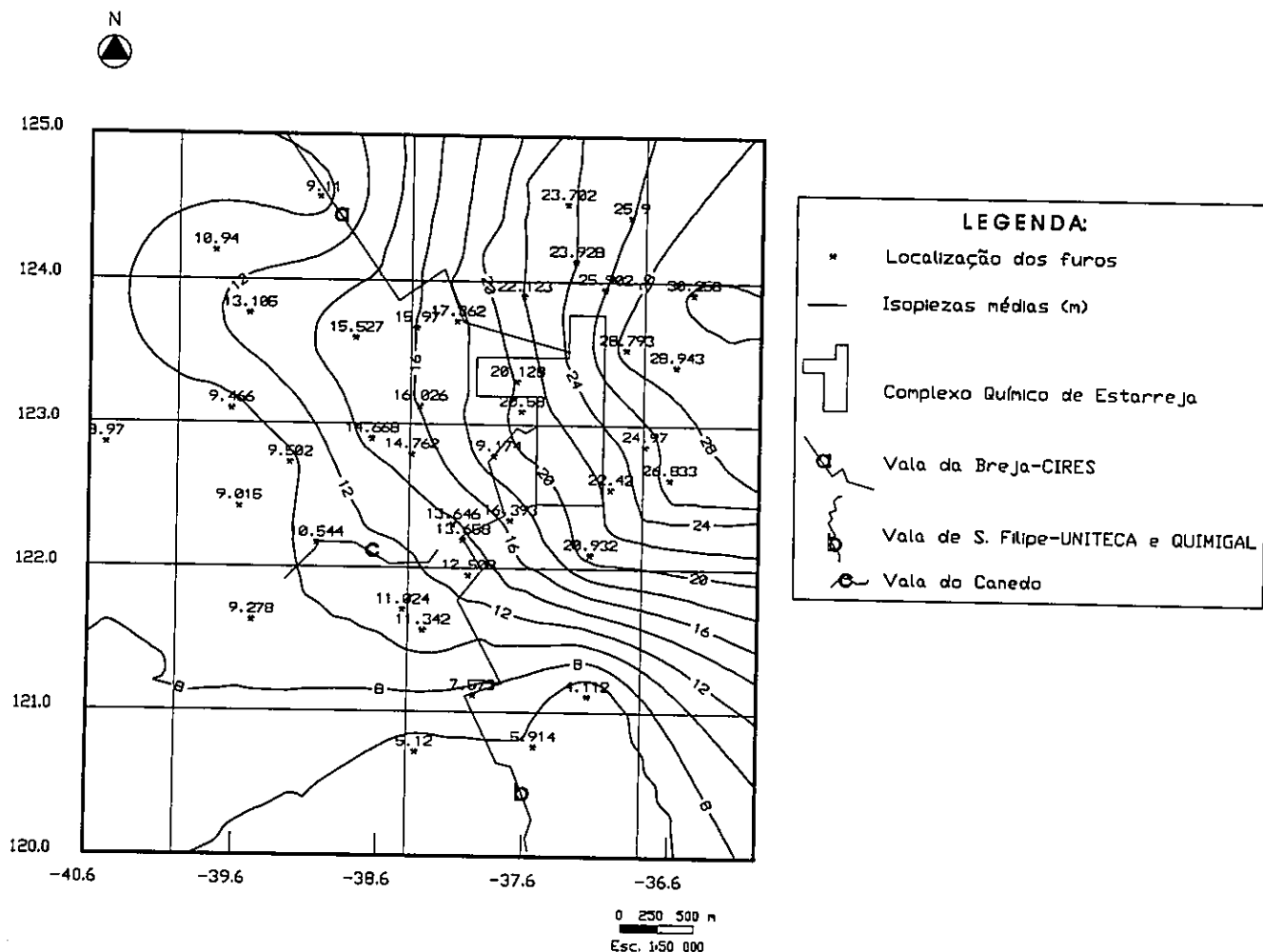


Fig. 7.9 - Isopiezas médias entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1994

A análise das variações dos níveis freáticos permitiu verificar a rápida resposta do aquífero a episódios de precipitação, através da rápida subida dos níveis freáticos, confirmando a natureza livre do aquífero.

A observação das diferentes representações permite ainda concluir que o fluxo se processa para oeste, apresentando uma abertura em *leque*, centrada no CQE.

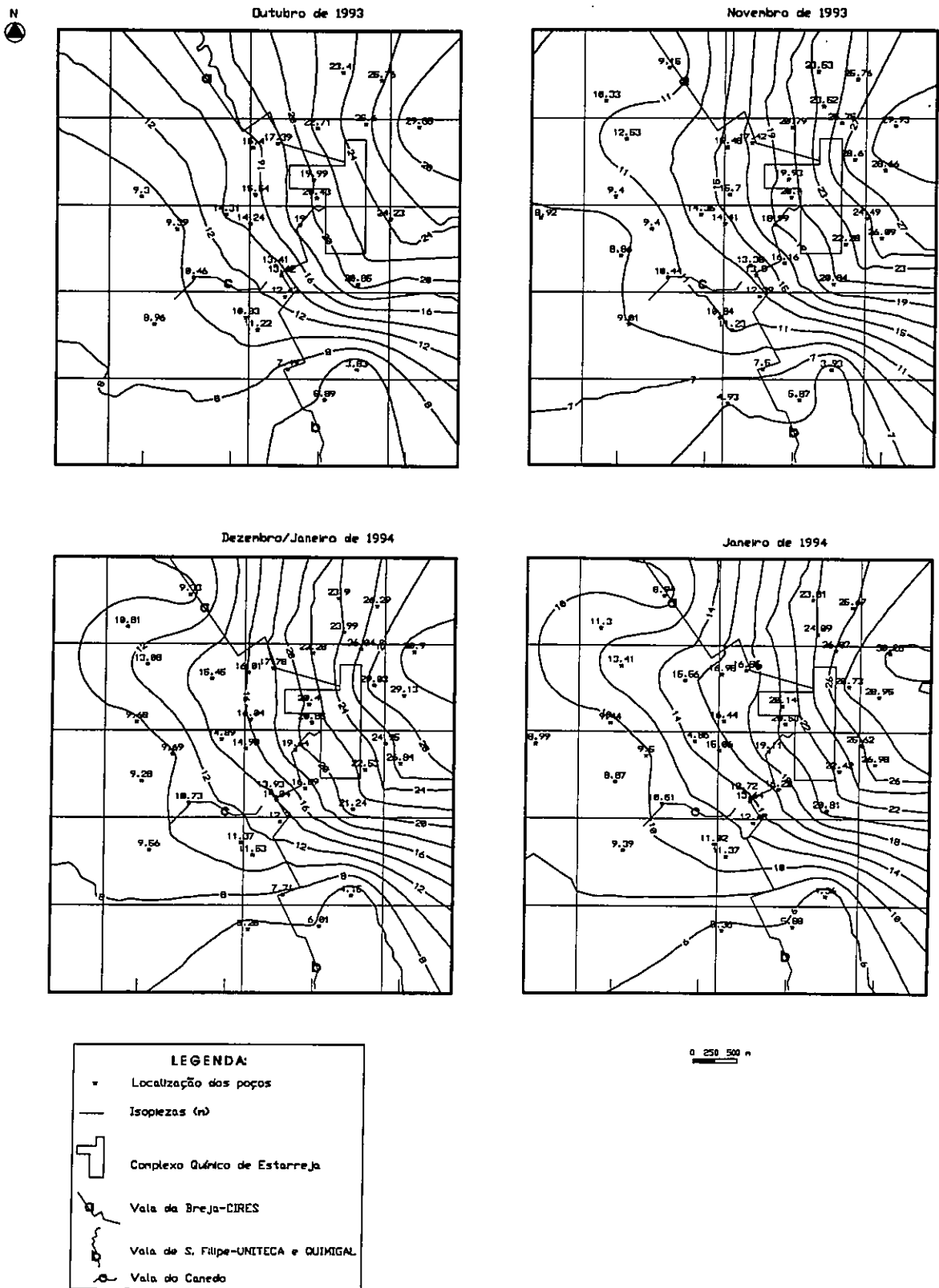


Fig. 7.10 - Evolução das isopiezas entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1995

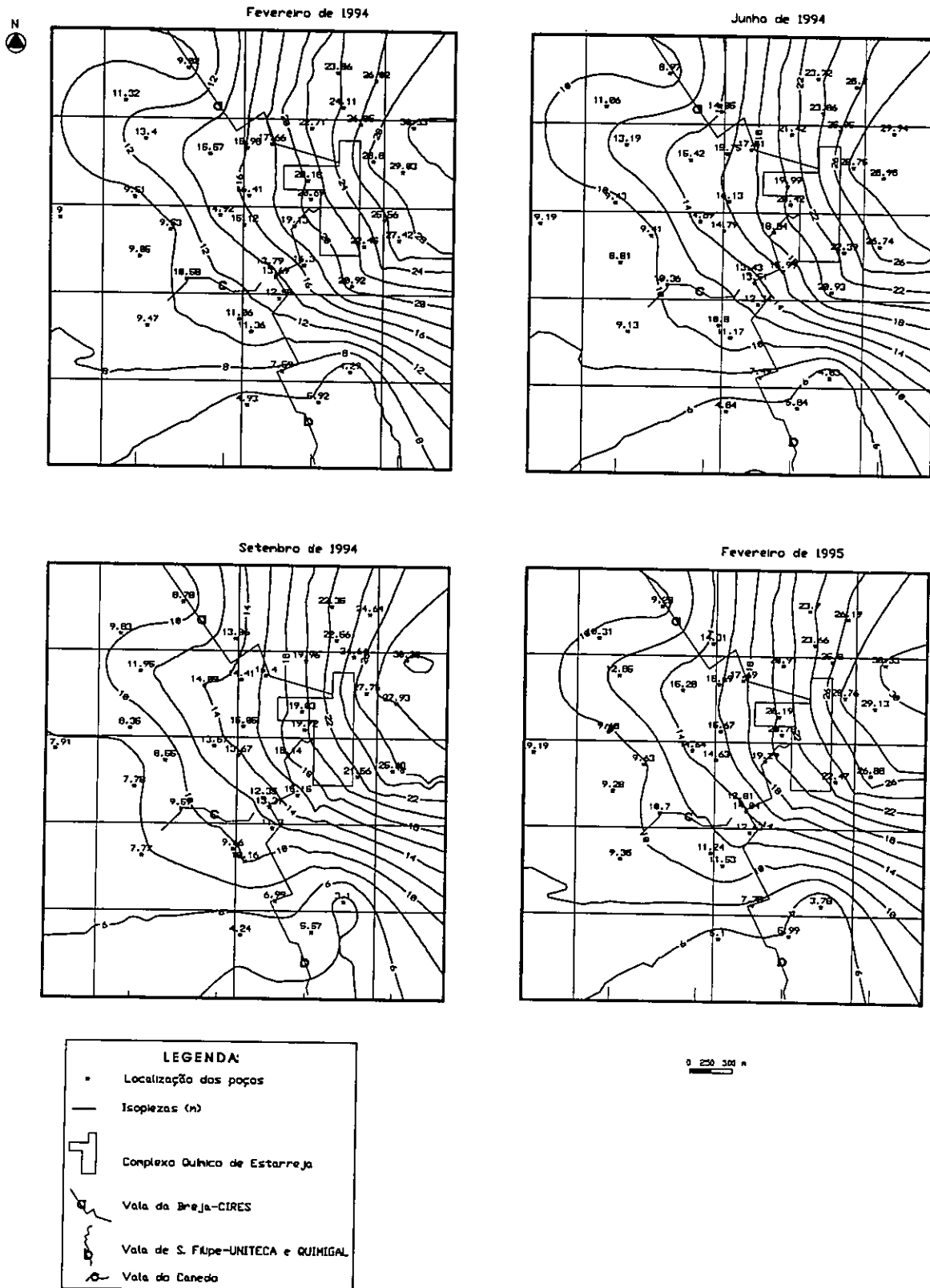


Fig. 7.10 (cont.) - Evolução das isoplezas entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1995

### 7.6.2 Condutividade hidráulica

A análise dos valores da condutividade hidráulica foi efectuada com base nos ensaios de caudal realizados nos cinco furos de percussão mecânica construídos durante este estudo (Fig. 7.8), cada um com três piezómetros dispostos segundo uma mesma direcção. Os ensaios de caudal foram realizados para um período médio de 4 horas durante as quais foi extraído um caudal constante no furo principal e foram registados os rebaixamentos nos três piezómetros. O período de 4 horas corresponde ao equilíbrio hidrodinâmico, isto é, ao máximo rebaixamento observável para o caudal de extracção estabelecido.

Na fase de análise dos resultados dos cinco ensaios de caudal efectuados surgiram algumas complicações, em parte causadas pela possível bombagem de caudais não constantes no tempo e também devido à proximidade de valas de efluentes em alguns furos que provocaram o afluxo induzido de água durante o decorrer dos ensaios. Por esse motivo, consideraram-se apenas os resultados obtidos no furo 22, que a seguir se apresentam.

A interpretação dos ensaios de caudal foi efectuada utilizando a equação de Thiem com a correcção dos rebaixamentos pela fórmula de Jacob. Os resultados permitiram determinar um valor de transmissividade de cerca de 100 m<sup>2</sup>/dia, o que corresponde a uma condutividade hidráulica de 13,2 m/dia, sendo a espessura saturada do furo 7,55 m. O raio de influência da captação é de 30 m.

Outros ensaios de caudal realizados em furos da região, nomeadamente num dos furos da Câmara apresentam valores de transmissividade de 192 m<sup>2</sup>/dia (Hidronorte, 1986).

Segundo uma interpretação de dados numéricos de 23 ensaios, Cristo (1985) determinou os seguintes valores de parâmetros hidráulicos do sistema Quaternário: (a) a transmissividade varia entre 250 e 600 m<sup>2</sup>/d, ocorrendo os valores mais baixos no aquífero superficial livre, o que corresponde a uma condutividade hidráulica de cerca de 17 m/d para as formações da área estudada (15 m de espessura média saturada).

Silva (1989), apresenta um cálculo para a determinação da condutividade hidráulica com base na análise da granulometria de diversas amostra recolhidas na região. O valor de condutividade média que apresenta é da ordem de 19 m/dia.

De acordo com Custodio e Llamas (1976), formações equivalentes às que constituem o Quaternário deverão ter uma porosidade eficaz que varia entre 15 e 20%.

## **7.7 CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

### **7.7.1 Considerações gerais**

A caracterização da qualidade das águas subterrâneas, que a seguir se apresenta, foi efectuada a partir de dados recolhidos exclusivamente nos novos furos de monitorização, anteriormente referidos, realizados especificamente para este estudo. Não foram utilizados os resultados das análises químicas dos poços dadas as limitações já referidas e que os tornaram úteis apenas na fase de caracterização preliminar e de definição da monitorização.

A caracterização da água do aquífero foi efectuada para diversos períodos de tempo e para diferentes profundidades permitindo o registo espacial (vertical e horizontal) e temporal da variação das principais propriedades físico-químicas da água.

Os resultados que se apresentam sobre a qualidade das águas do aquífero Quaternário de Estarreja baseiam-se em dois tipos de dados distintos: (1) os registos verticais dos valores de condutividade (a 25°C), temperatura, oxigénio dissolvido, pH e Eh (em relação ao eléctrodo standard de hidrogénio), efectuados com uma sonda multiparamétrica, que permitiram uma análise global do aquífero em toda a sua extensão e em profundidade e (2) os resultados de análises químicas de amostras de água recolhidas em furos de monitorização, segundo um conjunto de critérios definidos no capítulo quinto, durante as quatro campanhas realizadas no espaço de um ano, entre Novembro de 1993 e 1994 (Tabela 7.3).



Os resultados obtidos constituem uma caracterização da qualidade das águas do aquífero que se julga representativa da sua real situação, em termos médios. Por outras palavras, a mancha principal de poluição está identificada e a dinâmica da evolução da poluição está definida.

Os resultados da monitorização das águas do aquífero, em condições estáticas, medidos através da sonda multiparamétrica, são apresentados nas figuras do Anexo III, de que é exemplo a Fig. 7.11.

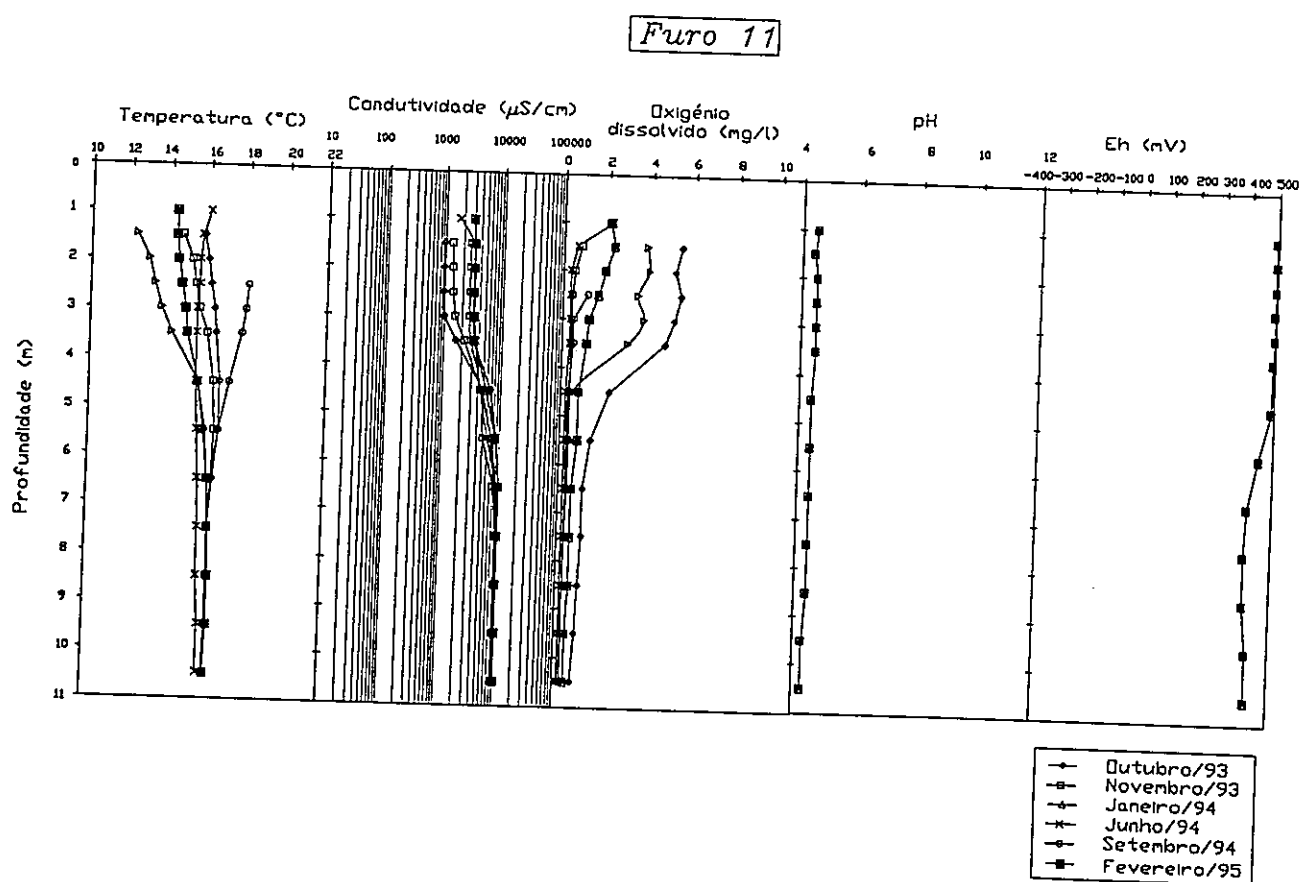


Fig. 7.11 - Exemplo da variação vertical dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 11

Os resultados das análises químicas efectuadas em amostras de água subterrânea recolhidas nos 43 furos de monitorização, em diferentes períodos, são apresentados na Tabela 7.5 e nas

Figs. 7.13 a 7.30. Foram ainda recolhidas, em simultâneo, análises em duplicado (em 10% dos locais), para se efectuar o controlo dos resultados.

A caracterização da qualidade química da água subterrânea da área estudada e o modelo hidroquímico conceptual de evolução da água no aquífero que se apresenta em seguida constituíram os elementos base para a selecção do método de reabilitação mais ajustado.

### ***7.7.2 Caracterização global***

Pelo facto de ainda não haver, em Portugal, legislação sobre os valores máximos admissíveis para os parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas, tomam-se como valores de referência o VMA relativo ao Valor Máximo Admissível da Água para Consumo Humano e o VMR relativo ao Valor Máximo Recomendável do Decreto-Lei nº 74/90 (Portugal, 1990). Na legislação de outros países, nomeadamente na holandesa, os valores máximos da água para consumo e da água subterrânea são muitas vezes idênticos uma vez que se prevê haver abastecimentos directos com a água subterrânea captada. Esta situação ocorre também na zona de Estarreja pelo que se irão utilizar os valores referidos no Decreto-Lei nº 74/90.

Os resultados das análises químicas efectuadas (Tabela 7.5), examinados à luz do Decreto-Lei nº 74/90, permitem retirar as seguintes conclusões principais, que se introduzem por forma a situar os principais aspectos do problema de poluição em questão:

1. Um primeiro comentário geral refere-se à concentração de poluentes na água: quase todos os parâmetros analisados apresentam concentrações claramente superiores aos respectivos VMAs da "Água para Consumo Humano" referidos no Decreto-Lei nº 74/90. São excepções unicamente as concentrações de cobre, de magnésio e de fosfatos.
2. A área afectada por concentrações, para diversos parâmetros, superiores aos respectivos VMAs é igual ou superior a 25% da área total estudada.

3. Observa-se que, para a maioria dos poluentes, os mais elevados índices de concentração estão centrados à volta do Complexo Químico de Estarreja, das valas de efluentes líquidos e dos parques de lamas da Uniteca e da Quimigal. Esta concentração alastra-se de uma forma mais evidente no sentido do escoamento subterrâneo, facto que pode ser observado através da análise das figuras de distribuição dos poluentes (Figs. 7.13 a 7.30) e da Fig. 7.12 que apresenta a variação tridimensional da condutividade na área estudada.
4. Observam-se para a maioria dos furos estratificações da água, essencialmente na primeira campanha, que se traduzem na variação dos valores de condutividade, oxigénio dissolvido e temperatura (Anexo III) em profundidade. A propagação da poluição não apenas se processa horizontalmente no aquífero mas também em profundidade.
5. Os valores da condutividade são, em média, extremamente elevados. Apenas 6 dos 31 furos onde foram efectuadas medições, apresentam valores mais baixos que o VMR (Valor Máximo Recomendável definido no Decreto-Lei nº 74/90, Portugal, 1990) de 442  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a 25°C (equivalente a 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20°C, de acordo com a fórmula de conversão acima transcrita). Em 7 dos furos analisados o valor da condutividade apresentou, nos níveis mais profundos, valores dez vezes superiores ao VMR. O valor de condutividade mais elevado foi de 64 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  encontrado no furo 16 (com valores equivalentes nas três medições efectuadas), à profundidade de 8,5 m, valor cerca de 146 vezes superior ao VMR.
6. Os valores da condutividade variam, regra geral, inversamente com os valores de oxigénio dissolvido.
7. As águas subterrâneas da região apresentam, de uma maneira geral, pH ácido e um potencial redox elevado. Contrariamente, na zona circundante do parque de lamas da Cires, o pH é básico e o potencial redox é mais baixo. O pH, o Eh e os aniões principais presentes na água são os três elementos que controlam o comportamento dos poluentes no aquífero.

Tabela 7.5 - Resultados das análises químicas das amostras de águas subterrâneas recolhidas em quatro campanhas

Furo	Hg (diss.) (µg/l)		Hg (total) (µg/l)		Ilg (total) (µg/l)		As (diss.) (µg/l)		As (total) (µg/l)		Zn (diss.) (mg/l)		Zn (total) (mg/l)		Fe (diss.) (mg/l)		Fe (total) (mg/l)		
	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	Nov. 93	Ser. 94	
1	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	<0,200	<0,200	0,029	<0,020	<0,040	<0,040	0,041	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,400
2	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	<0,200	<0,200	42	<0,020	716	716	5,700	0,020	0,020	0,020	5,600	5,600	5,600	1,19	
3	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	2,300	2,300	-	<0,020	178	178	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	38	
4	<0,050	<0,3	<0,015	<0,015	1,600	1,600	0,042	<0,020	<0,040	<0,040	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	29	
5	<0,050	<0,3	<0,015	<0,015	2,300	2,300	0,020	<0,020	0,110	0,110	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	48	
6	-	<0,3	0,021	0,021	<0,200	<0,200	-	<0,020	<0,040	<0,040	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	-	
7	-	<0,3	<0,015	<0,015	<0,200	<0,200	-	<0,020	169	169	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	24	
8	-	<0,3	<0,015	<0,015	2,100	2,100	<0,020	<0,020	0,100	0,100	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,710	
9	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	1,300	1,300	<0,020	<0,020	0,100	0,100	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	3,720	
10	-	<0,3	<0,015	<0,015	<0,200	<0,200	-	<0,020	<0,040	<0,040	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	3,720	
11	-	<0,3	<0,015	<0,015	<0,200	<0,200	-	<0,020	<0,040	<0,040	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,480	
12	0,050	<0,3	321	321	<0,200	<0,200	194	<0,020	2377	2377	204	<0,020	<0,020	<0,020	61	61	61	723	
13	0,050	<0,3	248	248	880	880	118	<0,020	42,1	42,1	1,740	<0,020	<0,020	<0,020	0,424	0,424	0,424	4,480	
14	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	3,400	3,400	0,084	<0,020	0,050	0,050	1,800	<0,020	<0,020	<0,020	0,822	0,822	0,822	2,990	
15	-	<0,3	<0,015	<0,015	6,500	6,500	0,168	<0,020	0,050	0,050	0,027	<0,010	<0,010	<0,010	0,024	0,024	0,024	3,790	
16	-	<0,3	<0,015	<0,015	2,500	2,500	-	<0,020	19	19	18	<0,020	<0,020	<0,020	8,500	8,500	8,500	3,290	
17	-	<0,3	32	32	39	39	-	<0,020	4,700	4,700	5,36	<0,020	<0,020	<0,020	0,176	0,176	0,176	8,480	
18	-	<0,3	81	81	88	88	-	<0,020	0,037	0,037	0,037	<0,020	<0,020	<0,020	0,170	0,170	0,170	33	
19	0,050	<0,3	28	28	<0,200	<0,200	0,084	<0,020	1,800	1,800	1,800	<0,020	<0,020	<0,020	0,513	0,513	0,513	4,360	
20	-	<0,3	<0,015	<0,015	165	165	-	<0,020	0,125	0,125	0,125	<0,020	<0,020	<0,020	0,822	0,822	0,822	0,660	
21	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	<0,200	<0,200	-	<0,020	0,230	0,230	0,230	<0,020	<0,020	<0,020	0,010	0,010	0,010	-	
22	0,475	<0,3	24	24	4,000	4,000	0,039	<0,020	0,230	0,230	0,230	<0,020	<0,020	<0,020	0,028	0,028	0,028	1,160	
23	-	<0,3	15	15	1,400	1,400	0,259	<0,020	0,720	0,720	0,720	<0,020	<0,020	<0,020	0,170	0,170	0,170	1,520	
24	-	<0,3	184	184	-	-	0,176	<0,020	67,2	67,2	0,269	<0,020	<0,020	<0,020	0,028	0,028	0,028	-	
25	0,575	<0,3	<0,015	<0,015	6,200	6,200	5,510	<0,020	0,350	0,350	5,510	<0,020	<0,020	<0,020	0,897	0,897	0,897	-	
26	0,625	<0,3	<0,015	<0,015	2,500	2,500	0,217	<0,020	0,300	0,300	0,289	<0,020	<0,020	<0,020	1,200	1,200	1,200	16	
27	0,050	<0,3	119	119	370	370	16	<0,020	0,000	0,000	114	<0,020	<0,020	<0,020	20	20	20	8,010	
28	0,050	<0,3	155	155	48	48	0,019	<0,020	11	11	2,620	<0,020	<0,020	<0,020	41	41	41	14	
29	13,4	<0,3	27	27	3,100	3,100	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	0,143	<0,020	<0,020	<0,020	56	56	56	33	
30	56,0	<0,3	196	196	13	13	0,096	<0,020	5,050	5,050	0,454	<0,020	<0,020	<0,020	20	20	20	4,510	
31	0,050	<0,3	6760	6760	32	32	0,330	<0,020	0,110	0,110	0,330	<0,020	<0,020	<0,020	0,692	0,692	0,692	0,990	
32	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	0,300	0,300	22	<0,020	<0,04	<0,04	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	0,019	0,019	0,019	0,220	
33	-	<0,3	<0,015	<0,015	3640	3640	680	<0,020	2,500	2,500	5,390	<0,020	<0,020	<0,020	0,520	0,520	0,520	0,600	
34	0,050	<0,3	<0,015	<0,015	1,200	1,200	1,112	<0,020	0,070	0,070	0,112	<0,020	<0,020	<0,020	0,056	0,056	0,056	2,750	
35	0,080	<0,3	<0,015	<0,015	2,200	2,200	5,470	<0,020	0,330	0,330	0,330	<0,020	<0,020	<0,020	0,046	0,046	0,046	0,630	
36	-	<0,3	22	22	0,300	0,300	-	<0,020	<0,04	<0,04	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	0,019	0,019	0,019	0,220	
37	-	<0,3	<0,015	<0,015	310	310	4,920	<0,020	2,500	2,500	5,390	<0,020	<0,020	<0,020	0,504	0,504	0,504	0,600	
38	0,875	<0,3	3520	3520	680	680	<0,020	<0,020	0,070	0,070	0,112	<0,020	<0,020	<0,020	0,056	0,056	0,056	-	
39	<0,050	<0,3	<0,015	<0,015	1,200	1,200	26	<0,020	0,070	0,070	0,112	<0,020	<0,020	<0,020	0,046	0,046	0,046	0,210	
40	-	<0,3	<0,015	<0,015	1,200	1,200	9	<0,020	0,330	0,330	0,330	<0,020	<0,020	<0,020	0,010	0,010	0,010	0,120	
41	-	<0,3	26	26	238	238	-	<0,020	5,130	5,130	5,130	<0,020	<0,020	<0,020	0,066	0,066	0,066	-	
42	-	<0,3	25	25	0,700	0,700	-	<0,020	0,546	0,546	0,546	<0,020	<0,020	<0,020	0,066	0,066	0,066	-	
43	-	<0,3	36	36	-	-	0,073	<0,020	-	-	0,073	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	-	
PA*(16)	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	-	
PB*(41)	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	-	
PC*(18)	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	-	
PD*(2)	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	-	
PE*(24)	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	-	
PF*(3)	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	18	
PI*(17)	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	3,990	
VMR**	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	8,920	
VMA***	-	<0,3	-	-	-	-	-	<0,020	-	-	-	<0,020	<0,020	<0,020	<0,010	<0,010	<0,010	0,05	
									50									0,2	

\* Amostras em duplicado efectuadas para controlo de resultados; (nº do furo)  
 \*\* Valor Máximo Recomendável (VMR) estabelecido no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano"  
 \*\*\* Valor Máximo Admissível (VMA) estabelecido no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano"

Tabela 7.5 (cont.) - Resultados das análises químicas das amostras de águas subterrâneas recolhidas em quatro campanhas

Furo	Ni (diss.) (µg/l)		Ni (total) (µg/l)		Cu (diss.) (mg/l)		Cu (total) (mg/l)		Pb (diss.) (µg/l)		Pb (total) (µg/l)		Cd (diss.) (µg/l)		Cd (total) (µg/l)		Mn (total) (mg/l)	
	Nov. 93	Nov. 94	Nov. 93	Srt. 94	Nov. 93	Nov. 94	Nov. 93	Srt. 94	Nov. 93	Srt. 94	Nov. 93	Srt. 94	Nov. 93	Srt. 94	Nov. 93	Srt. 94	Nov. 93	Nov. 94
1	-	-	-	9,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	3100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	750	-	-
3	-	-	-	126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	7,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	145	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	8,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	800	-	-
9	-	-	-	<1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4000	-	-
12	-	-	-	410	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	<1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,90	-	-
19	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>2; <10	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	<5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,30	-	0,161
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	-	-
25	-	-	-	<5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	31,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,60	-	0,230
27	-	-	-	32,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,719
28	-	-	-	4,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,20	-	-
30	-	-	-	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	-	-	-	55,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,067
33	-	-	-	9,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	1100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,50	-	-
37	-	-	-	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32	-	-
38	-	-	-	121	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	-	-	-	8,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	-	-
41	-	-	-	74,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	-	-	-	64,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PA* (16)	-	-	-	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PB* (41)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PC* (18)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PD* (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PE* (24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PF* (3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PG* (17)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VMR**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VMA***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	0,02
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05

\* Amostras em duplicado efectuadas para controlo de resultados; (nº do furo)  
 \*\* Valor Máximo Recomendável (VMR) estabelecido no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano"  
 \*\*\* Valor Máximo Admissível (VMA) estabelecido no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano"

Tabela 7.5 (cont.) - Resultados das análises químicas das amostras de águas subterrâneas recolhidas em quatro campanhas

Furo n°	Cl- (mg/l) Nov. 93	Cl- (mg/l) Mar. 94	Cl- (mg/l) Set. 94	SO42- (mg/l) Nov. 93	SO42- (mg/l) Mar. 94	SO42- (mg/l) Set. 94	HIS- (mg/l) Nov. 93	HIS- (mg/l) Set. 94	NO3- (mg/l) Nov. 93	NO3- (mg/l) Mar. 94	NO3- (mg/l) Set. 94	SDT (mg/l) Nov. 93	SDT (mg/l) Set. 94	K+ (mg/l) Nov. 93	K+ (mg/l) Set. 94	Ca2+ (mg/l) Nov. 93	Ca2+ (mg/l) Set. 94	Na+ (mg/l) Nov. 93	Na+ (mg/l) Set. 94
1	35,0	24,3	24,3	14,7	9,2	9,2	-	-	1,81	-	0,32	54	85	-	-	-	-	-	-
2	285,0	388,0	388,0	184,0	84,5	383,0	-	-	8,09	10,70	33,40	690	2160	-	-	-	-	-	-
3	-	61,1	-	-	743,0	-	-	-	-	35,90	-	1940	-	-	-	-	-	-	-
4	105,0	41,2	-	52,2	-	64,4	-	-	4,82	-	2,80	195	210	-	-	-	-	-	-
5	65,1	22,8	22,8	43,2	45,5	-	-	-	31,60	-	24,00	150	192	-	-	-	-	-	-
6	110,0	78,1	-	65,3	121,0	-	-	-	6,48	20,00	-	503	-	-	-	-	-	-	-
7	851,0	3550,0	3673,0	56,8	946,0	1489,0	-	-	49,40	25,30	21,40	8880	7180	-	-	-	-	-	-
8	40,0	-	-	23,9	-	22,6	-	-	40,60	-	42,80	222	227	-	-	-	-	-	-
9	40,0	16,4	-	12,7	-	3,3	-	-	0,69	-	1,20	70	15	-	-	-	-	-	-
10	-	19,0	-	-	5,8	-	-	-	-	-	1,20	57	-	-	-	-	-	-	-
11	<2,0	426,0	245,0	90,9	1241,0	12185,0	-	-	2,21	2,00	1,30	11460	14960	-	-	-	-	-	-
12	65,1	-	98,0	665,0	1450,0	-	-	-	45,50	-	299	1421	2060	-	-	-	-	-	-
13	50,1	-	21,6	89,1	-	37,1	-	-	15,60	-	118	137	143	-	-	-	-	-	-
14	65,1	-	42,5	63,7	-	28,9	-	-	61,20	-	1,50	316	407	-	-	-	-	-	-
15	80,1	-	85,5	48,6	-	79,1	-	-	5,18	-	29,80	236	226	-	-	-	-	-	-
16	36590,0	-	23648,0	16,7	-	3310,0	-	-	215	-	43,70	69063	41320	-	-	-	-	-	-
17	461,0	-	84,6	84,1	-	84,6	-	-	22,60	-	0,10	965	467	-	-	-	-	-	-
18	60,1	-	31,4	28,1	-	26,2	-	-	29,10	-	92,40	177	221	-	-	-	-	-	-
19	14516,0	9940,0	12778,0	9000,0	1582,0	1944,0	-	-	223	38,20	35,60	27358	21820	-	-	-	-	-	-
20	30,0	-	29,2	-	-	-	-	-	4,79	-	-	104	-	-	-	-	-	-	-
21	75,1	-	15,4	39,9	-	42,2	-	-	24,80	-	13,10	238	121	-	-	-	-	-	-
22	140,0	110,0	36,4	149,0	190,0	168,0	-	<0,03	55,90	88,50	95,60	702	552	6,62	17,30	84,2	79,1	43,9	-
23	135,0	-	-	13,6	-	-	-	-	3,70	-	-	230	-	-	-	-	-	-	-
24	891,0	-	604,0	54,9	-	103,0	-	-	18,80	-	18,40	1237	1110	-	-	-	-	-	-
25	105,0	-	81,0	23,1	-	5,6	-	0,42	0,20	-	0,05	142	164	0,67	0,68	3,5	3,0	36,3	42,0
26	3003,0	1846,0	337,0	477,0	510,0	196,0	-	0,60	2,10	2,10	4,00	4279	842	16,60	21,70	59,9	64,1	371	179,0
27	481,0	-	786,0	51,3	170,0	-	-	-	0,70	<0,03	<0,03	700	1400	-	-	-	-	-	-
28	130,0	234,0	88,8	19,1	167,0	58,8	-	-	66,10	89,90	103	395	507	-	-	-	-	-	-
29	1011,0	-	644,0	60,1	6,0	23,5	-	-	2,60	0,90	<0,03	1810	1690	-	-	-	-	-	-
30	821,0	-	206,0	168,0	-	154,0	-	0,60	78,00	71,4	71,4	1353	10510	12,10	32,20	19,8	30,1	572	217,7
31	365,0	-	-	296,0	-	-	-	-	38,20	-	-	1072	-	-	-	-	-	-	-
32	80,1	-	48,3	388,0	-	264,0	-	-	25,80	-	22,00	925	678	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	405,0	-	246,0	-	-	104	-	104	-	1040	-	-	-	-	-	-
34	230,0	-	472,0	213,0	231,0	-	-	-	77,10	63,50	63,50	680	757	-	-	-	-	-	-
35	155,0	-	76,4	251,0	-	419,0	-	-	3,25	-	527	1280	1040	-	-	-	-	-	-
36	110,0	-	38,6	32,6	-	59,1	-	-	58,60	-	78,90	490	365	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	320,0	249,0	105,0	226,0	302,0	355,0	-	<0,03	211	11,4	125	1053	855	11,80	10,30	92,5	113,2	129	93,3
39	95,1	-	-	79,8	-	-	-	-	64,20	-	-	439	-	-	-	-	-	-	-
40	115,0	-	63,5	35,5	101,0	101,0	-	-	51,80	-	52,90	379	387	-	-	-	-	-	-
41	285,0	-	143,0	62,1	-	136,0	-	-	65,40	-	47,60	848	586	-	-	-	-	-	-
42	70,1	-	35,4	68,7	-	109,0	-	-	8,00	-	29,70	402	293	-	-	-	-	-	-
43	110,0	-	79,4	44,8	91,6	-	-	-	41,50	-	88,00	433	520	-	-	-	-	-	-
PA* (16)	34037,0	-	-	20,3	-	-	-	-	215,00	-	-	61418	-	-	-	-	-	-	-
PB* (41)	295,0	-	-	97,0	-	-	-	-	98,70	-	-	851	-	-	-	-	-	-	-
PC* (18)	60,1	-	-	32,1	-	-	-	-	28,20	-	-	153	-	-	-	-	-	-	-
PD* (2)	285,0	-	-	184,0	-	-	-	-	8,10	-	-	693	-	-	-	-	-	-	-
PE* (24)	-	-	-	-	53,2	-	-	-	6,40	-	-	-	679	-	-	-	-	-	-
PF* (3)	-	-	2305,0	-	379,0	-	-	-	358	-	-	-	6030	-	-	-	-	-	-
PG* (17)	-	-	66,6	-	76,8	-	-	-	0,09	-	-	-	1410	-	-	-	-	-	-
VMR**	25	25	25	25	250	25	25	25	25	25	25	1500	1500	10	10	100	100	20	20
VMA***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VMA***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VMA***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VMA***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VMA***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Amostras em duplicado efectuadas para controlo de resultados; (t° do furo)  
 \*\* Valor Máximo Recomendável (VMR) estabelecido no Decreto-Lei n° 74/90 para a "Água para Consumo Humano"  
 \*\*\* Valor Máximo Admissível (VMA) estabelecido no Decreto-Lei n° 74/90 para a "Água para Consumo Humano"

Tabela 7.5 (cont.) - Resultados das análises químicas das amostras de águas subterrâneas recolhidas em quatro campanhas

Puro n°	Mg2+ (mg/l) Set. 94	P2O5 (mg/l) Nov. 93	NH4+ (mg/l) Nov. 93	NH4+ (mg/l) Set. 94	HCO3- (mg/l) Nov. 93	HCO3- (mg/l) Set. 94	Temp. (°C) Nov. 93	Temp. (°C) Mar. 94	Temp. (°C) Set. 94	Temp. (°C) Nov. 94	pH Nov. 93	pH Mar. 94	pH Set. 94	pH Nov. 94	pH Mar. 96	Eh (mV)*** Nov. 93	Eh (mV)*** Mar. 94	Eh (mV)*** Set. 94	Eh (mV)*** Nov. 94	
																				Temp. (°C) Nov. 93
1	-	-	-	-	-	-	15,1	-	18,6	16,6	4,50	-	4,04	4,10	4,51	581	-	515	454	
2	-	-	-	-	-	-	14,5	16,5	14,4	15,5	5,05	4,65	4,11	6,50	4,57	547	476	464	411	
3	-	-	-	-	-	-	-	-	16,9	15,4	4,13	-	3,45	3,58	-	-	-	498	455	
4	-	-	-	-	-	-	14,5	-	16,1	-	4,02	-	3,20	4,24	-	478	-	420	-	
5	-	-	-	-	-	-	15,5	-	17,8	-	6,02	5,68	3,65	-	-	617	434	443	-	
6	-	-	-	-	-	-	14,1	15,9	-	-	6,02	-	-	-	-	492	-	-	-	
7	-	-	-	-	-	-	13,8	-	15,2	14,8	4,07	-	4,56	3,60	4,02	443	448	448	348	
8	-	-	-	-	-	-	16,5	-	17,2	-	5,45	-	5,00	-	-	460	-	467	-	
9	-	-	-	-	-	-	15,6	-	17,0	15,6	6,07	-	-	4,30	-	219	501	448	448	
10	-	-	-	-	-	-	-	-	19,4	16,6	-	-	3,41	-	-	-	-	478	440	
11	-	-	-	-	-	-	14,3	-	17,5	16,3	4,05	-	3,19	3,49	-	467	-	509	434	
12	-	-	-	-	-	-	16,3	-	18,8	17,0	5,08	-	5,08	4,85	4,96	549	430	430	439	
13	-	-	-	-	-	-	16,0	-	18,5	-	4,04	-	6,80	-	4,35	386	-	386	-	
14	-	-	-	-	-	-	13,2	-	19,1	-	6,32	-	6,45	-	6,51	546	-	226	-	
15	-	-	-	-	-	-	14,6	-	18,2	16,8	4,97	-	8,70	4,23	4,67	470	-	297	465	
16	-	-	-	-	-	-	16,7	-	19,0	17,6	4,24	-	3,74	7,55	4,15	513	-	498	449	
17	-	-	-	-	-	-	11,5	-	16,8	16,0	11,46	-	11,15	10,93	10,94	2	-	-22	63	
18	-	-	-	-	-	-	15,3	-	15,2	-	4,50	-	7,60	-	-	607	-	436	-	
19	-	-	-	-	-	-	16,6	-	19,3	17,3	12,02	-	11,49	7,82	10,50	197	-	227	439	
20	-	-	-	-	-	-	12,7	-	-	-	4,25	-	-	-	-	565	-	-	-	
21	-	-	-	-	-	-	16,4	-	17,6	17,3	5,43	-	6,20	5,15	6,00	464	-	436	341	
22	7,43	0,19	0,39	0,05	140	79	15,3	-	18,5	16,7	6,12	-	8,10	5,58	-	-58	400	412	-	
23	-	-	-	-	-	-	14,3	-	-	-	4,51	-	-	-	-	509	-	-	-	
24	-	-	-	-	-	-	14,7	15,4	17,6	15,3	4,80	4,00	4,09	3,85	4,45	470	466	413	425	
25	2,63	0,03	0,13	0,09	<3	3	15,1	14,6	17,5	16,3	5,35	4,40	4,78	-	-	406	442	369	-	
26	6,26	0,09	5,67	25,30	<3	<3	14,7	-	19,5	16,3	4,04	-	4,60	6,17	-	242	-	383	344	
27	-	-	-	-	-	-	14,6	-	21,5	16,6	5,80	-	2,53	-	-	-3	-	343	-	
28	-	-	-	-	-	-	14,5	15,4	17,4	16,6	5,10	4,58	4,04	4,66	5,29	442	488	437	427	
29	-	-	-	-	-	-	13,7	-	16,8	15,9	11,43	-	10,98	10,97	11,17	17	-	144	47	
30	0,80	2,18	0,54	4,50	757	1000	16,7	-	17,8	16,8	10,27	-	8,71	9,03	-	413	-	281	18	
31	-	-	-	-	-	-	14,7	-	-	-	5,28	-	-	-	-	486	-	-	-	
32	-	-	-	-	-	-	13,9	-	18,8	17,1	4,41	-	4,39	4,06	4,53	396	-	455	413	
33	-	-	-	-	-	-	16,2	-	16,2	15,0	-	-	3,60	4,25	-	-	-	476	470	
34	-	-	-	-	-	-	14,3	-	18,4	-	4,19	-	3,33	-	4,49	584	-	495	-	
35	-	-	-	-	-	-	14,4	-	18,2	17,0	3,90	-	3,21	-	-	482	-	468	-	
36	-	-	-	-	-	-	14,9	-	18,6	17,0	6,09	-	5,66	5,86	6,39	511	-	440	-	
37	-	-	-	-	-	-	16,2	-	-	-	4,25	-	3,37	4,18	-	512	456	469	-	
38	9,60	0,04	5,46	14,50	3	3	16,2	15,0	18,8	16,6	6,33	3,36	-	-	-	471	-	-	-	
39	-	-	-	-	-	-	12,5	-	-	-	4,83	-	4,32	-	-	470	-	400	438	
40	-	-	-	-	-	-	13,7	-	16,0	-	5,09	-	3,91	-	4,78	484	-	449	-	
42	-	-	-	-	-	-	15,4	-	16,3	16,8	5,73	-	4,88	3,10	5,56	409	-	451	464	
43	-	-	-	-	-	-	13,8	-	18,6	16,5	6,12	-	5,22	5,42	5,90	457	-	418	412	
VMR*	30	0,4	0,05	0,05	-	-	12	-	12	-	6,5-8,5	-	6,5-8,5	-	-	-	-	-	-	-
VMA**	50	5	0,5	0,5	-	-	25	-	25	-	6,5-9,5	-	6,5-9,5	-	-	-	-	-	-	-

\* Valor Máximo Recomendável (VMR) estabelecido no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano"  
 \*\* Valor Máximo Admissível (VMA) estabelecido no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano"  
 \*\*\* Valores relativos ao eléctrodo standard de hidrogénio

Tabela 7.5 (cont.) - Resultados das análises químicas das amostras de águas subterrâneas recolhidas em quatro campanhas

Furo n°	COT (mg/l) Nov. 93	COT (mg/l) Set. 94	Monocloro-benzeno (µg/l) Mar. 94	Monocloro-benzeno (µg/l) Nov. 94	Nitro-benzeno (µg/l) Mar. 94	Nitro-benzeno (µg/l) Nov. 94	Benzeno (µg/l) Mar. 94	Benzeno (µg/l) Nov. 94	Cloreto de vinilo (µg/l) Mar. 94	Cloreto de vinilo (µg/l) Nov. 94	Tetracloro de carbono (µg/l) Mar. 94	Tetracloro de carbono (µg/l) Nov. 94
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2,9	12,8	0,41	18,00	0,00	<0,10	0,60	9,52	0,18	0,13	<1,0	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	0,00	-	0,00	<0,10	0,00	-	0,00	-	0,0	<1,0
7	6,8	11,7	0,00	1,64	0,00	<0,10	0,00	2,36	<0,15	-	0,0	<1,0
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,88	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,08	-	-
11	-	23,6	47,80	39,30	0,00	<0,10	15,80	27,40	0,29	0,57	0,0	<1,0
12	-	-	0,72	-	0,00	-	<0,20	-	0,00	0,35	0,0	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,98	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28	-	-
17	12,2	10,7	5,40	-	0,00	-	<0,20	-	<0,15	-	0,0	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	68,0	1,08	1,10	2,00	0,46	<0,20	0,16	<0,15	-	0,0	<1,0
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,08	-	-
22	5,7	9,2	<0,50	0,45	80,00	0,10	<0,20	<0,07	0,00	-	0,0	<1,0
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	3,1	5,7	300	274	2,40	<0,10	37,50	36,40	<0,15	-	19,0	<1,0
25	1,2	-	4,14	-	0,00	-	<0,20	-	0,00	-	0,0	-
26	10,8	10,2	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,0	-
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	3,0	0,00	0,09	32,00	1,27	1,29	0,07	<0,15	-	0,0	<1,0
29	-	-	<0,50	-	0,00	-	2,50	-	<0,15	0,08	0,0	-
30	7,8	-	0,72	-	0,00	-	<0,20	-	<0,15	-	0,0	-
31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	-	20,4	-	0,09	-	0,24	-	0,07	-	-	-	<1,0
33	-	7,6	-	<0,09	-	<0,10	-	<0,07	-	-	-	<1,0
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	5,4	8,6	-	<0,09	-	<0,10	-	<0,07	-	-	-	<1,0
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	7,9	20,9	<0,50	-	2520	-	85,70	-	0,00	-	0,0	-
39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	<0,50	-	0,00	-	<0,20	-	0,00	-	0,0	-
41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	-	7,7	-	1,55	-	<0,10	-	2,32	-	-	-	<1,0
43	-	6	-	0,23	-	<0,10	-	0,28	-	-	-	<1,0
VMR*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VMA**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Valor Máximo Recomendável (VMR) estabelecido no Decreto-Lei n° 74/90 para a "Água para Consumo Humano"

\*\* Valor Máximo Admissível (VMA) estabelecido no Decreto-Lei n° 74/90 para a "Água para Consumo Humano"



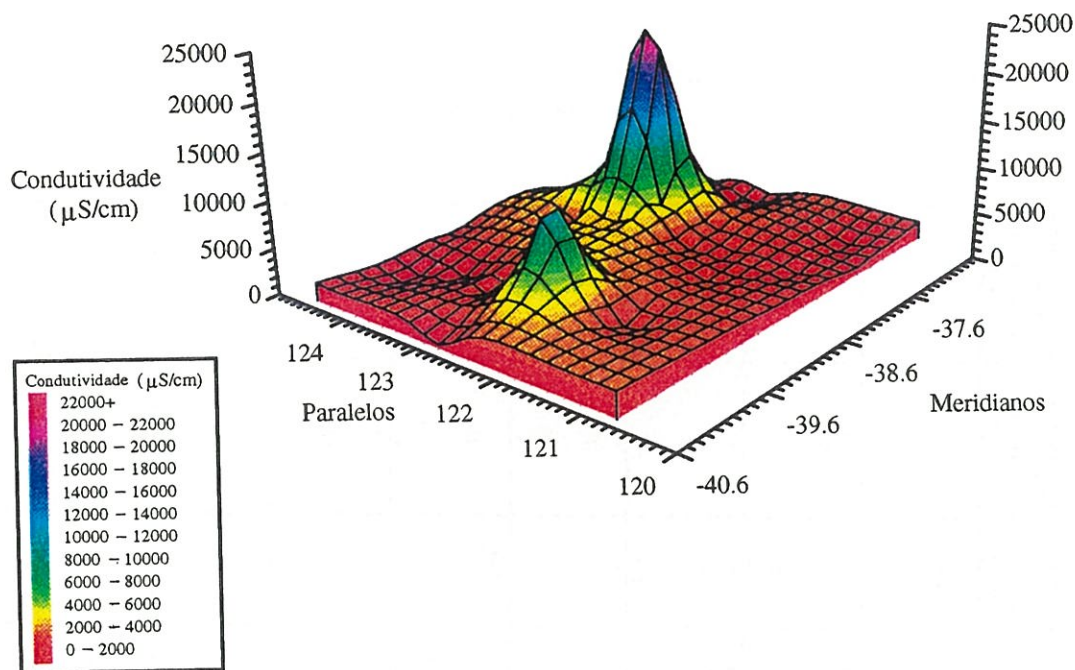


Fig. 7.12 - Representação tridimensional da variação da condutividade das águas subterrâneas na área estudada

### 7.7.3 Modelo hidroquímico da região

Com base nas observações efectuadas e nos resultados da qualidade da água para cada parâmetro analisado, pretendeu-se estabelecer um modelo hidroquímico global que permitisse compreender o conjunto principal de reacções químicas responsáveis pela evolução e pelo comportamento químico da água. Para esse efeito foi utilizado o modelo hidroquímico WATEQ4F. Este modelo é uma versão actualizada do modelo WATEQ (Truesdell e Jones, 1974), escrito em linguagem Fortran e concebido para ser utilizado em microcomputadores.

O WATEQ4F é um modelo que efectua a especiação e o cálculo do estado de saturação, para os minerais mais relevantes, de uma solução aquosa em equilíbrio. Os dados para o seu funcionamento são os resultados de análises químicas de amostras de água.

Os ficheiros de dados de entrada para o modelo foram gerados a partir de um programa intitulado DATAGEN-4 (L. Rollins). Este programa permite preparar um ficheiro de dados num formato pronto a ser lido pelo modelo hidroquímico. O ficheiro contém os parâmetros físico-químicos da água, como a temperatura, a condutividade, o pH, os sólidos dissolvidos totais, o carbono orgânico dissolvido e as concentrações químicas de diversos iões na água.

O ficheiro de saída contém quatro blocos principais de informação, além da listagem dos dados de entrada (Anexo IV). Inicialmente, desenvolve-se uma descrição da solução em termos globais, contendo uma comparação entre os valores analíticos e os calculados para a condutividade, o total de catiões e de aniões e a força iónica. Seguidamente, o programa apresenta os resultados dos cálculos do potencial de oxidação-redução efectuado através de diferentes pares redox. Os resultados da especiação para os diferentes elementos analisados e os índices de saturação para os minerais mais relevantes constituem os dois últimos blocos do ficheiro de saída do modelo.

Este modelo foi utilizado para a análise de amostras de água de cinco furos: os furos 22, 25, 26, 30 e 38. No Anexo IV encontram-se os resultados do modelo. Nas análises químicas realizadas para todos os furos, foi dada prioridade à análise química dos elementos potencialmente poluidores das águas, motivo pelo qual apenas em cinco furos se efectuou uma análise completa dos iões maiores. Estes elementos são indispensáveis para correr o modelo, por forma a verificar se há erros de balanço entre a carga aniónica e cationica da água. Dada a distribuição espacial destes furos, na área, ser representativa dos diferentes cenários hidroquímicos, os resultados obtidos permite que se efectuem alguns dos comentários que se seguem.

Os comentários efectuem-se com base na representação gráfica da variação da poluição apresentada nas Figs. 7.13 a 7.30. A Fig. 7.8, com a localização dos furos, existe numa transparência individual (localizada na contracapa) que pode ser colocada sobre as figuras de cartografia pontual de concentrações para melhor se localizarem os furos.

### Catiões principais

Os catiões principais analisados foram o cálcio, o magnésio, o sódio, o potássio e o fosfato. O  $Mg^{2+}$  e o  $PO_4^{3-}$  surgem em concentrações inferiores ao VMA. O  $Ca^{2+}$ , o  $Na^+$  e o  $K^+$  apresentam, nas águas de alguns furos, valores acima do VMA.

Os catiões maiores analisados ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  e  $K^+$ ) surgem geralmente como iões livres na água ou ainda sob a forma de complexos com o ião sulfato. No entanto, nos locais onde as águas subterrâneas apresentam um pH básico, a ocorrência de ião carbonato favorece a ligação entre este e os catiões maiores. O furo 30 é um exemplo típico de condições de pH básico (8.7) onde se verifica inclusive a sobressaturação em calcite e dolomite (Anexo IV).

A formação de espécies carbonatadas ocorre nas águas que apresentam o pH claramente básico (em torno do parque de lamas da Cires). Nas zonas com o pH ácido, em especial quando o seu valor é inferior a 5 (furos 25, 26 e 38 e a maioria da área analisada), não existem condições para a formação de espécies carbonatadas uma vez que o carbono inorgânico dissolvido surge todo sob a forma de  $H_2CO_3$  (cf. Anexo IV).

### Metais pesados

Os valores de pH e de Eh e a estrutura aniônica da água, em especial a presença de carbonatos e de sulfatos, têm um papel decisivo no comportamento dos metais pesados na água, na medida em que controlam a tendência dos metais se encontrarem em solução ou precipitarem.

Da mesma forma que para os catiões maiores, também os metais pesados nas áreas onde o pH da água é básico, têm, para a maioria dos casos, tendência a precipitar como carbonatos ou como hidróxidos e, em menor percentagem, podem encontrar-se sob a forma de iões livres. A sua concentração como iões em solução é, nestes casos, baixa (p.e. furos 22 e 30, com pH superior a 8). Pelo contrário, para valores de pH ácido (Fig. 7.24) os metais pesados

encontram-se essencialmente sob a forma de ião livre ou, ainda, sob a forma de sulfatos e/ou sulfuretos. Em geral, as formas mais reduzidas dos metais são mais móveis. Pode, no entanto, em ambientes muito redutores, ocorrer a precipitação de parte dos metais sob a forma de sulfuretos, diminuindo a sua mobilidade.

A Fig. 7.13 apresenta a cartografia pontual da concentração do mercúrio dissolvido e total nas amostras recolhidas em quatro diferentes períodos. Observa-se a existência de concentrações muito elevadas nos furos localizados perto da vala de S. Filipe e do parque de lamas da Uniteca, muito embora se constate uma diferença significativa dos resultados obtidos nas análises das diferentes amostras. A situação de maiores índices de poluição detectada corresponde às amostras recolhidas em Novembro de 1993. Contudo, em todas as amostras é possível confirmar a existência de águas com concentrações em mercúrio vinte vezes superiores ao VMA da "Água para Consumo Humano" (1 µg/l). Este é o caso dos furos 16 (máximo de 612 µg/l) e 19 (máximo de 745 µg/l).

Verifica-se uma rápida transição da concentração em mercúrio na água das amostras recolhidas em furos próximos do CQE, em relação aos pontos mais afastados.

A distribuição do mercúrio na água permite prever a elevada retenção deste elemento nas formações por onde a água circula. Este facto é confirmado pelas concentrações em mercúrio total serem superiores à do mercúrio dissolvido; isto é, grande parte do mercúrio encontra-se adsorvido por partículas em suspensão na água, cujo diâmetro é superior ao diâmetro dos filtros utilizados para a filtragem das amostras destinadas à análise dos parâmetros dissolvidos (0,45 µm).

*Ver na contracapa o transparente para sobreposição nas figuras das  
páginas que se seguem*



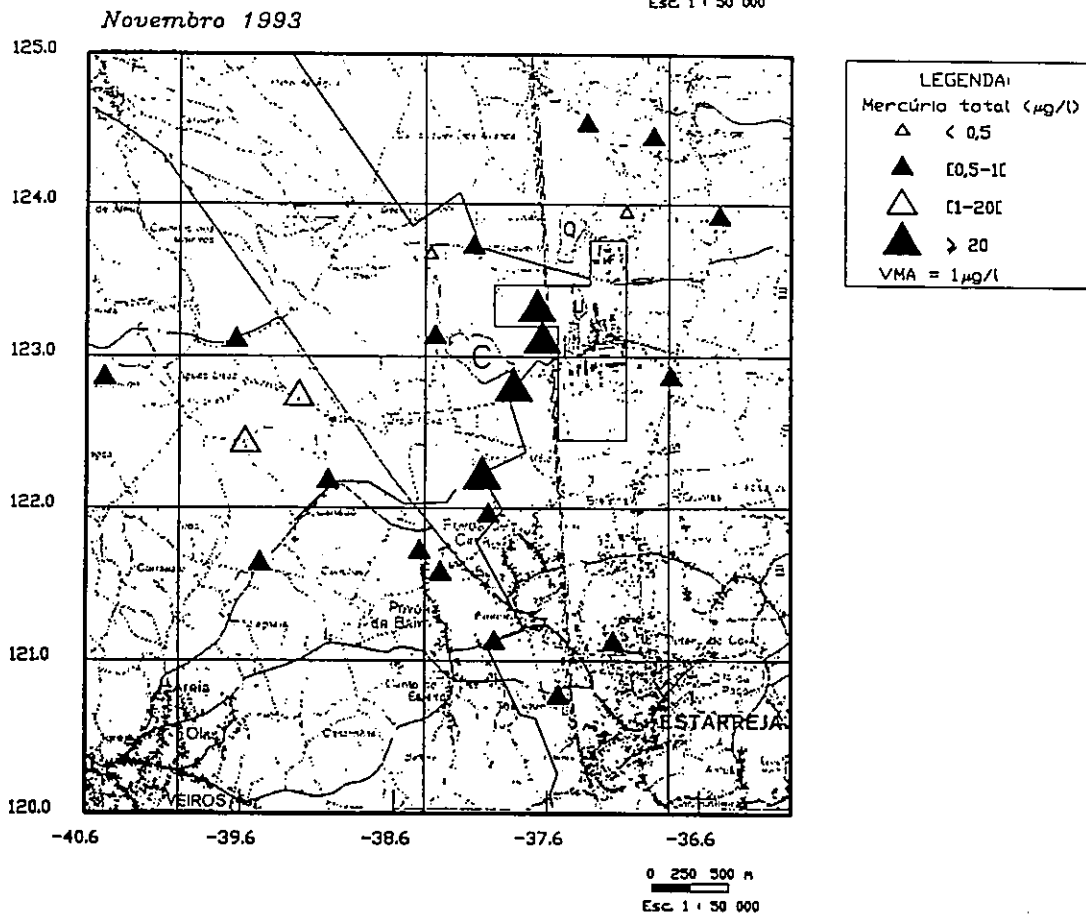
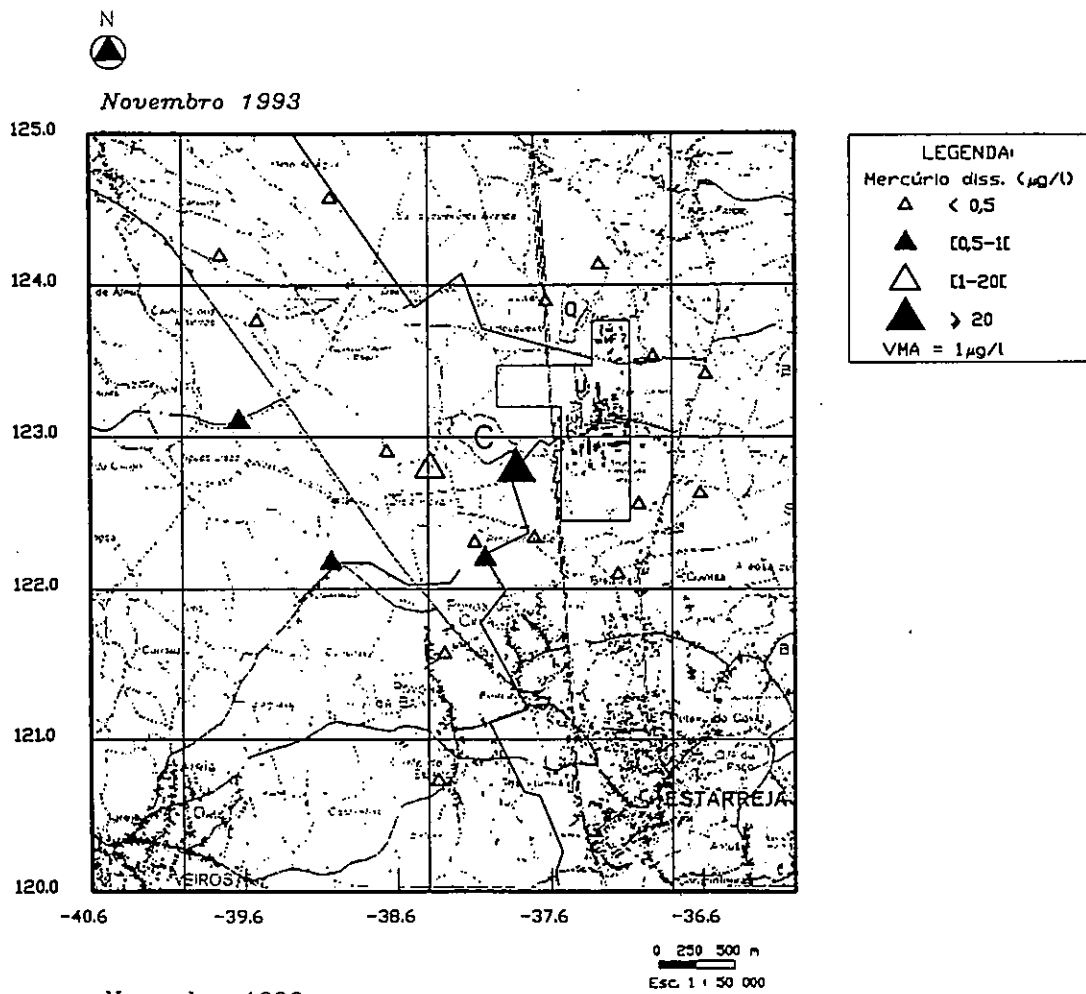


Fig. 7.13 - Cartografia pontual da concentração de mercúrio nas águas subterrâneas

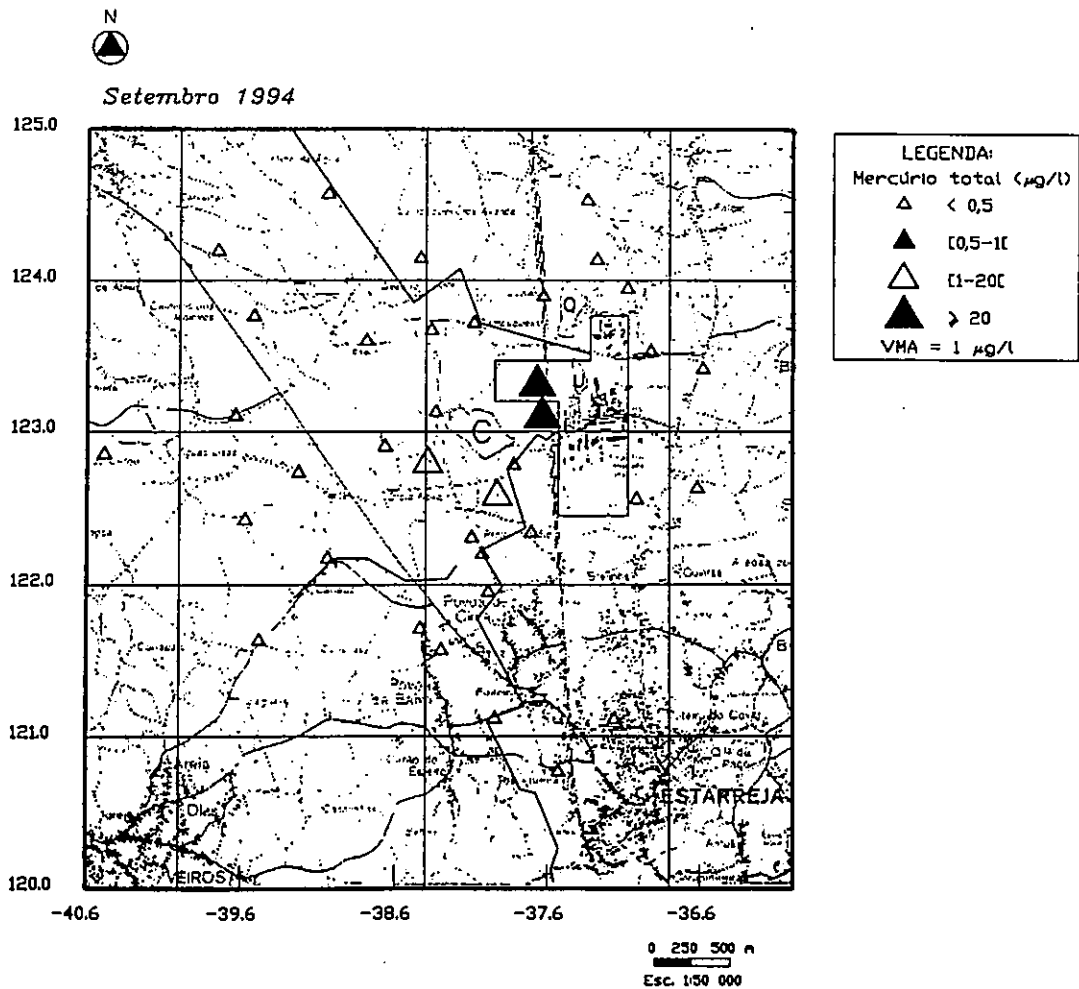
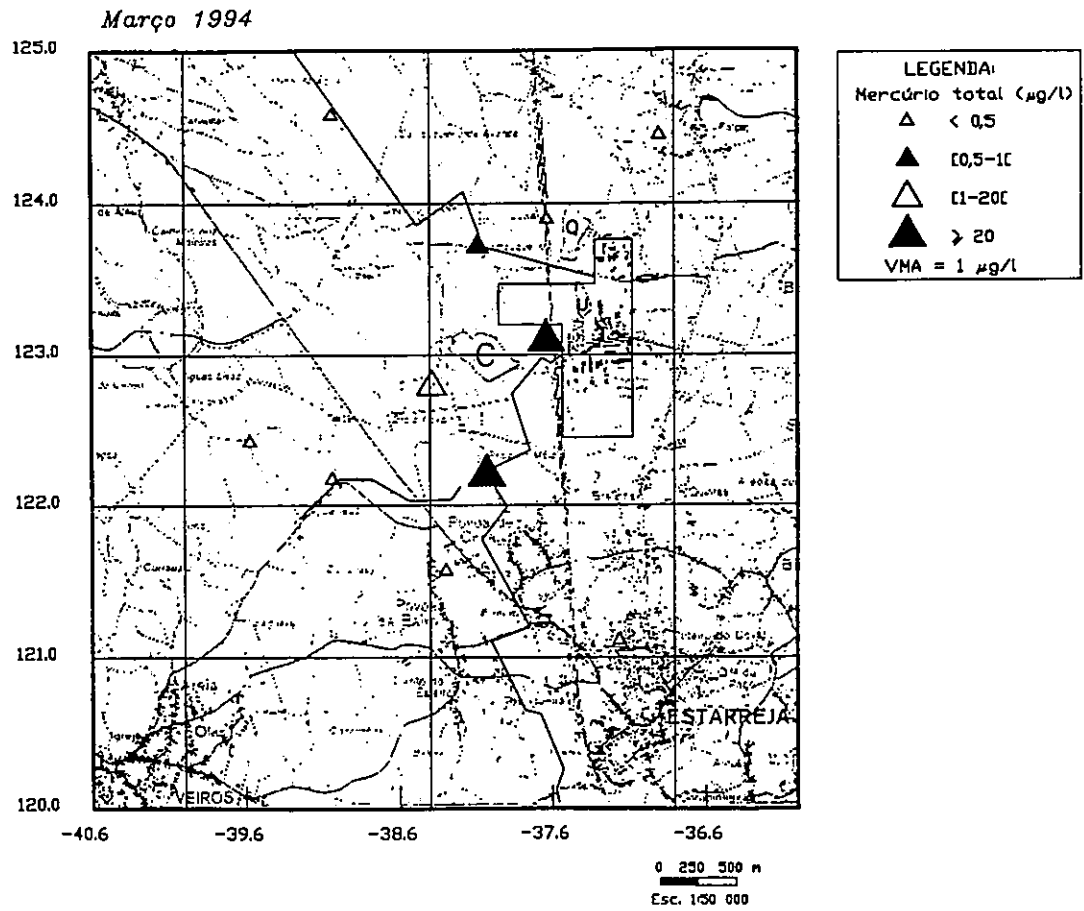


Fig. 7.13 (cont.) - Cartografia pontual da concentração de mercúrio nas águas subterrâneas

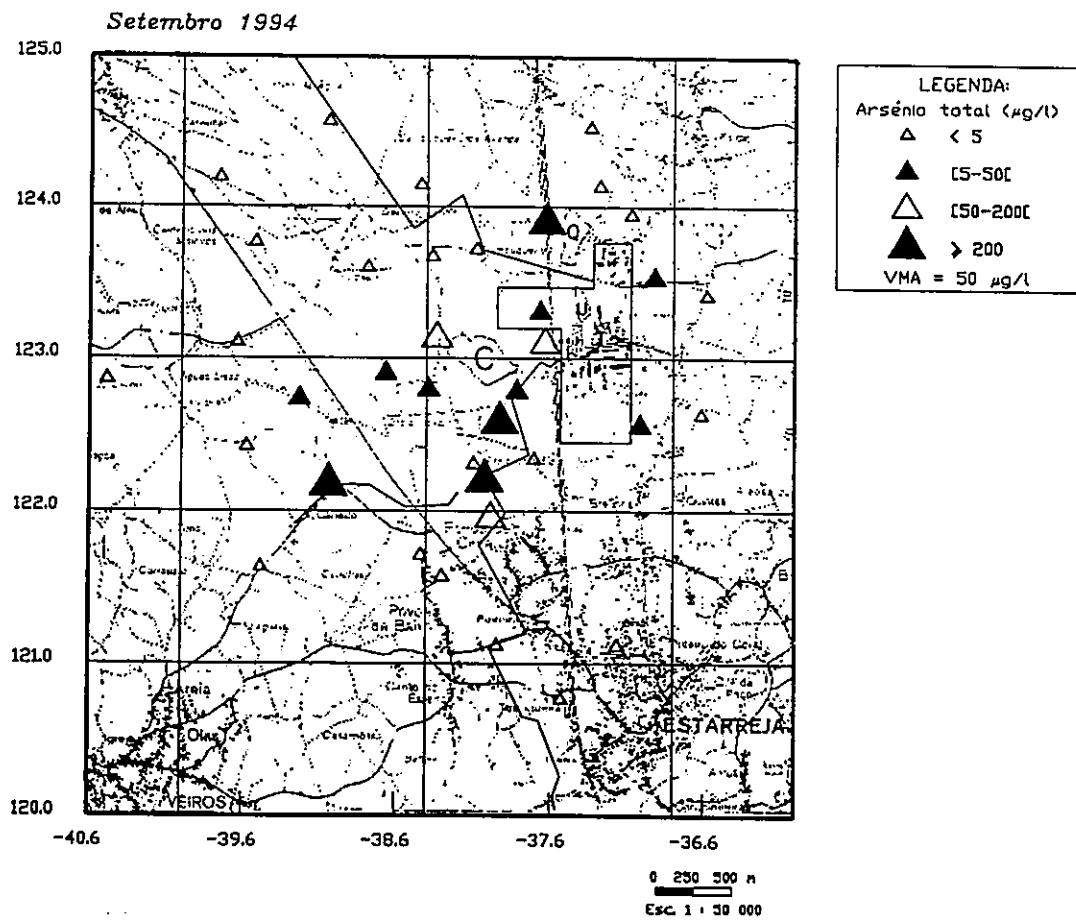
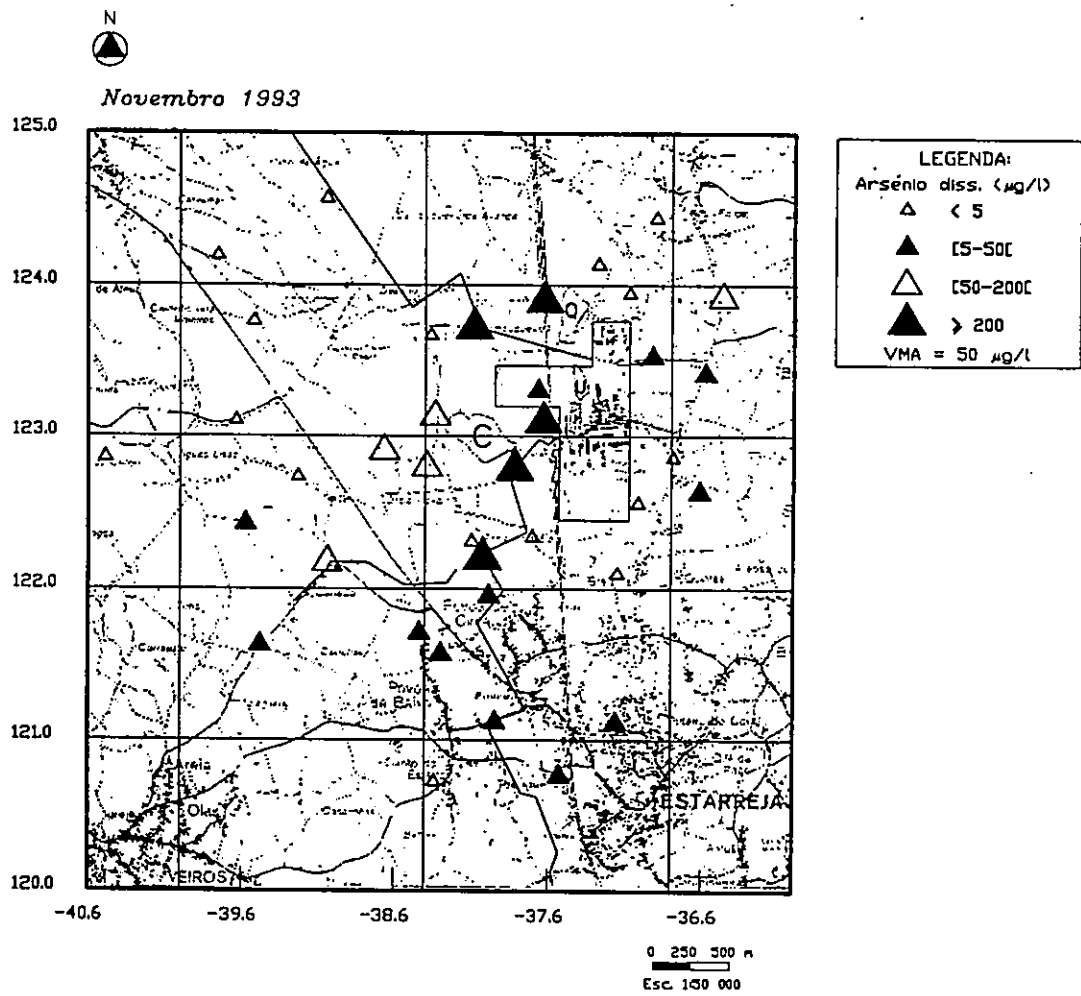


Fig. 7.14 - Cartografia pontual da concentração de arsénio nas águas subterrâneas



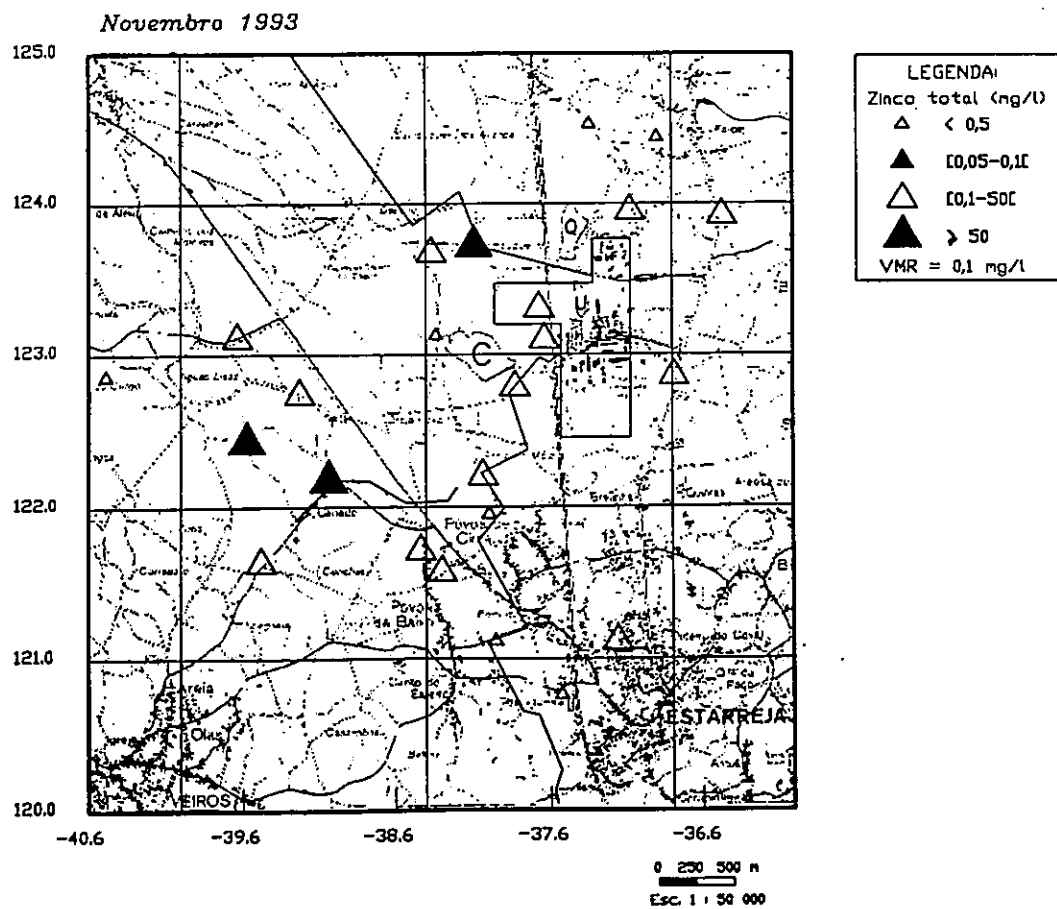
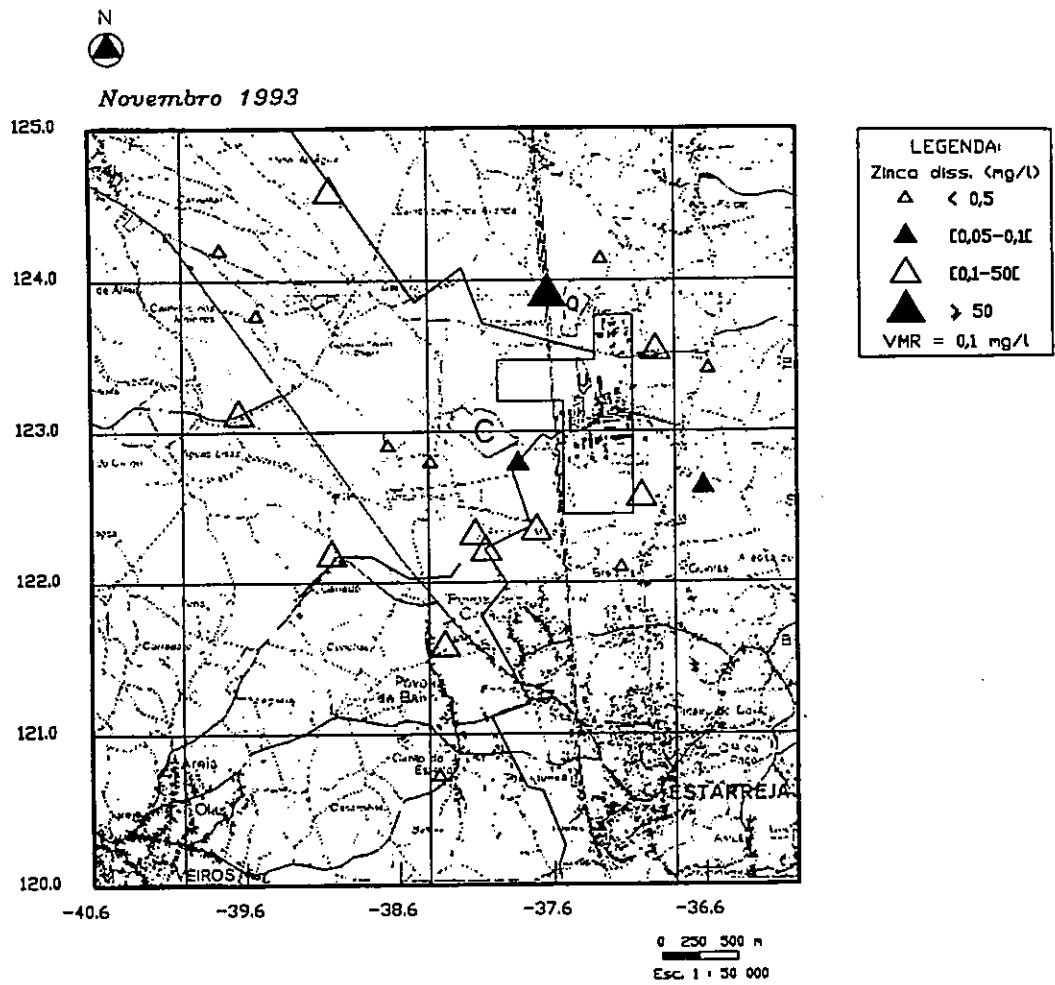


Fig. 7.15 - Cartografia pontual da concentração de zinco nas águas subterrâneas

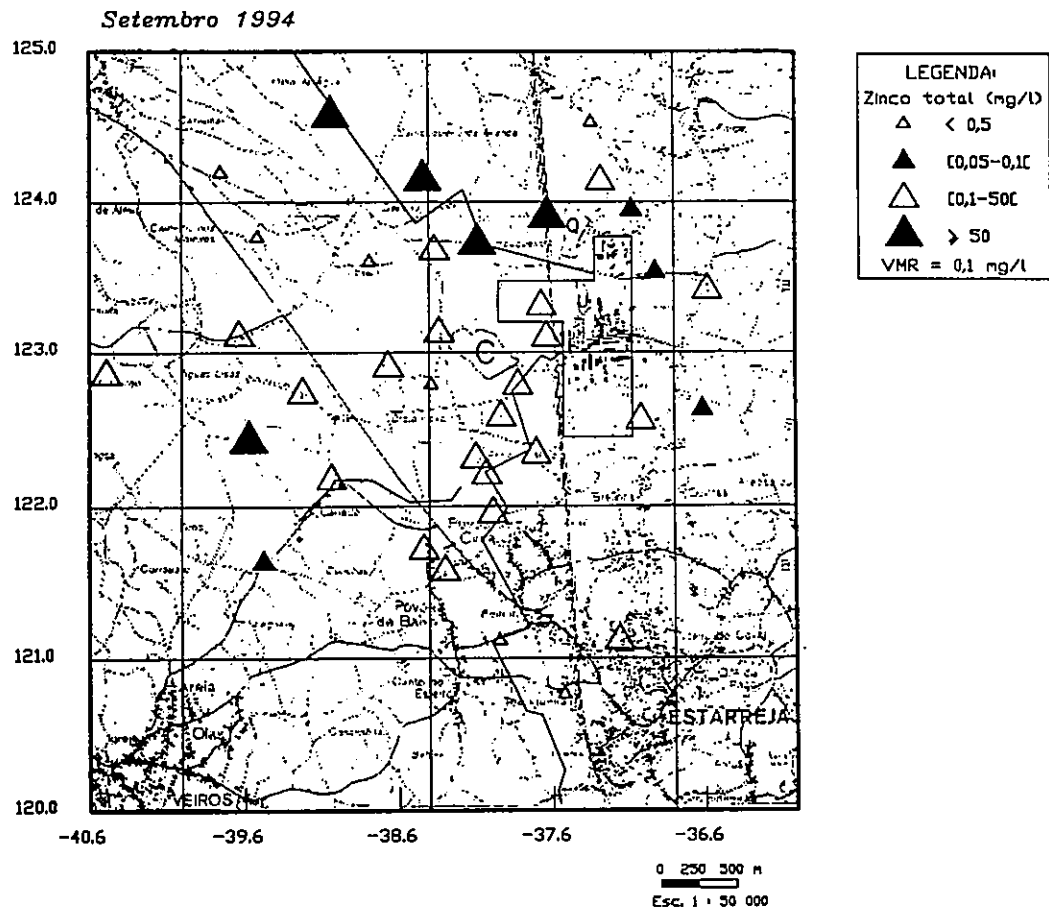
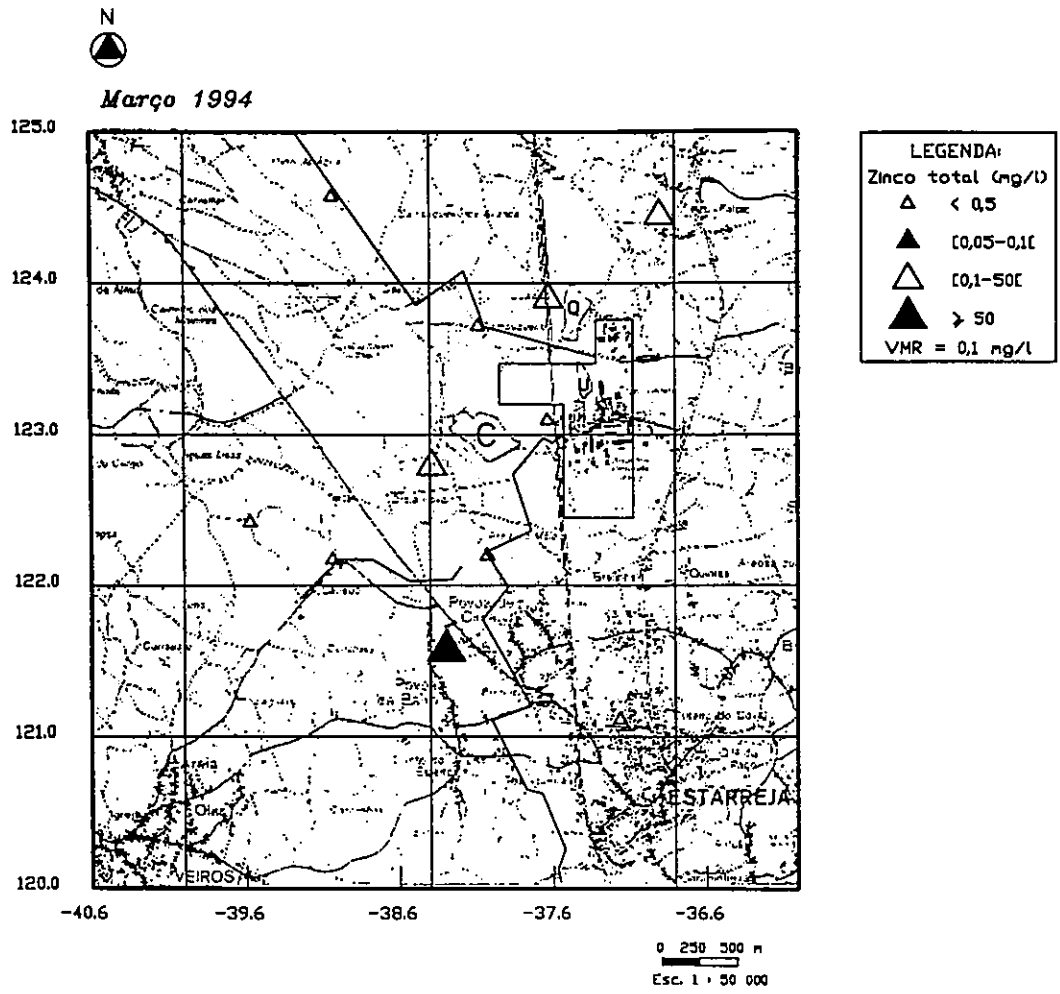


Fig. 7.15 (cont.) - Cartografia pontual da concentração de zinco nas águas subterrâneas

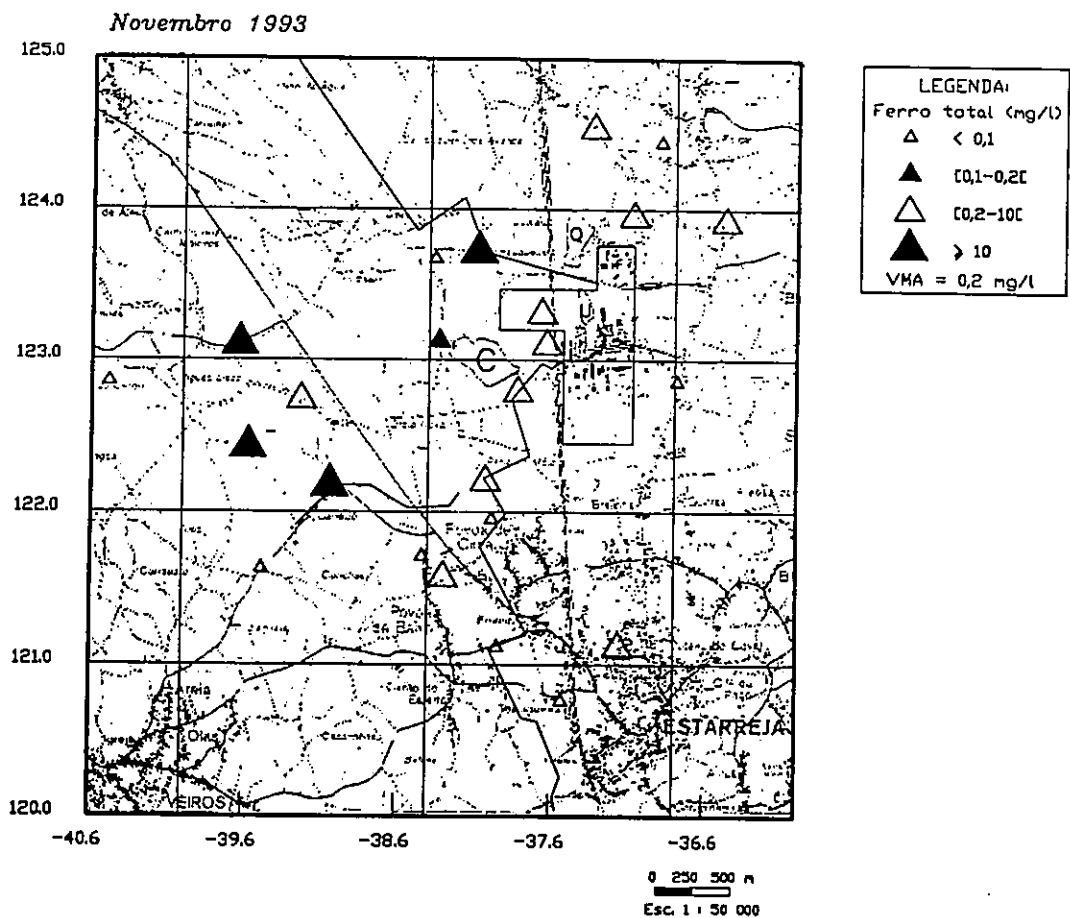
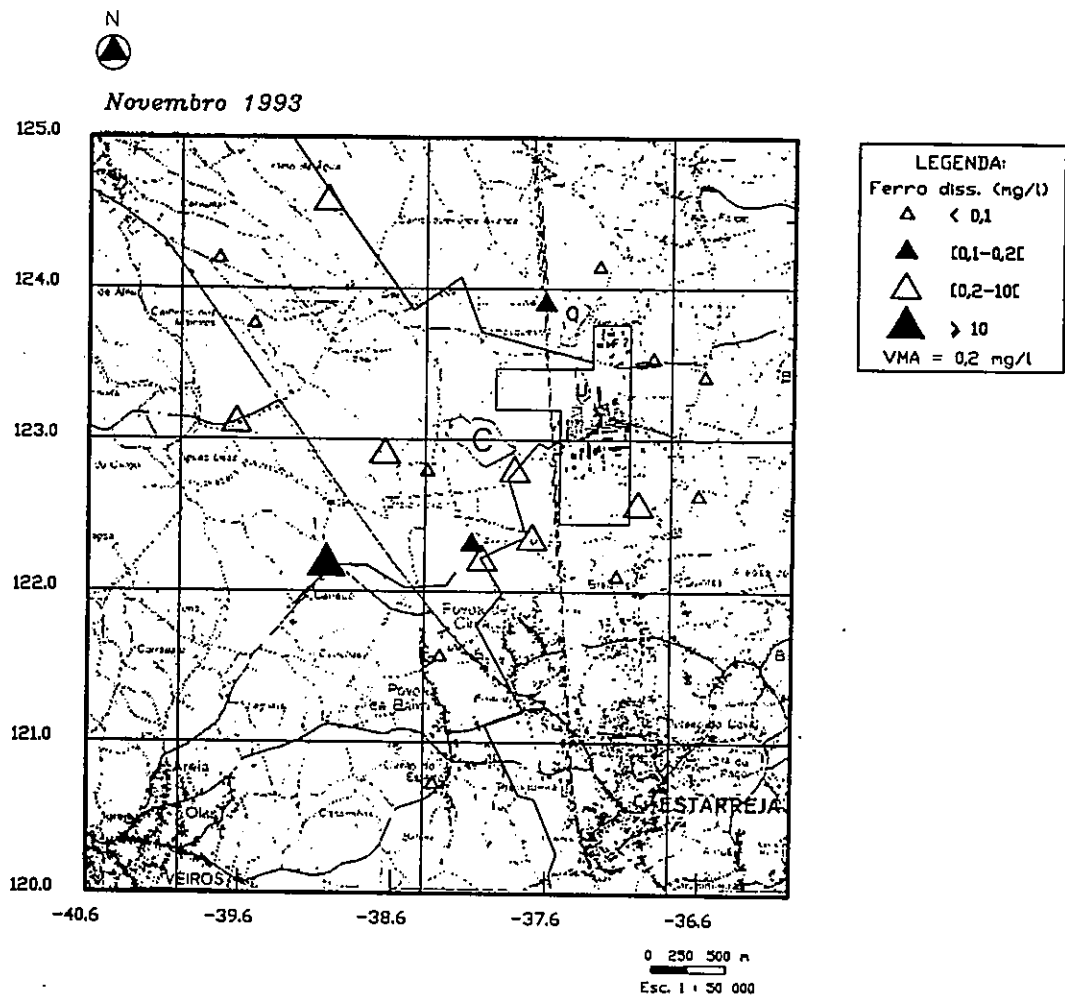


Fig. 7.16 - Cartografia pontual da concentração de ferro nas águas subterrâneas

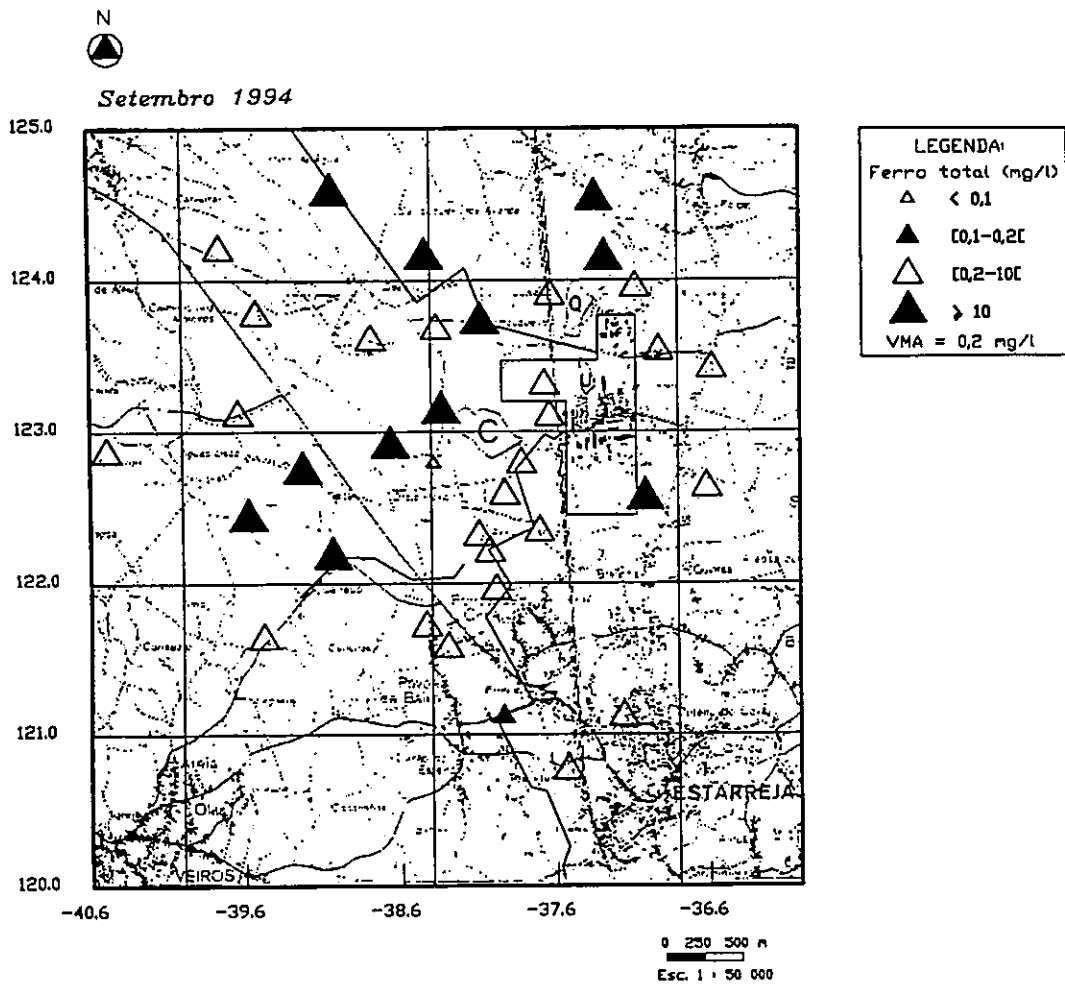


Fig. 7.16 (cont.) - Cartografia pontual da concentração de ferro nas águas subterrâneas

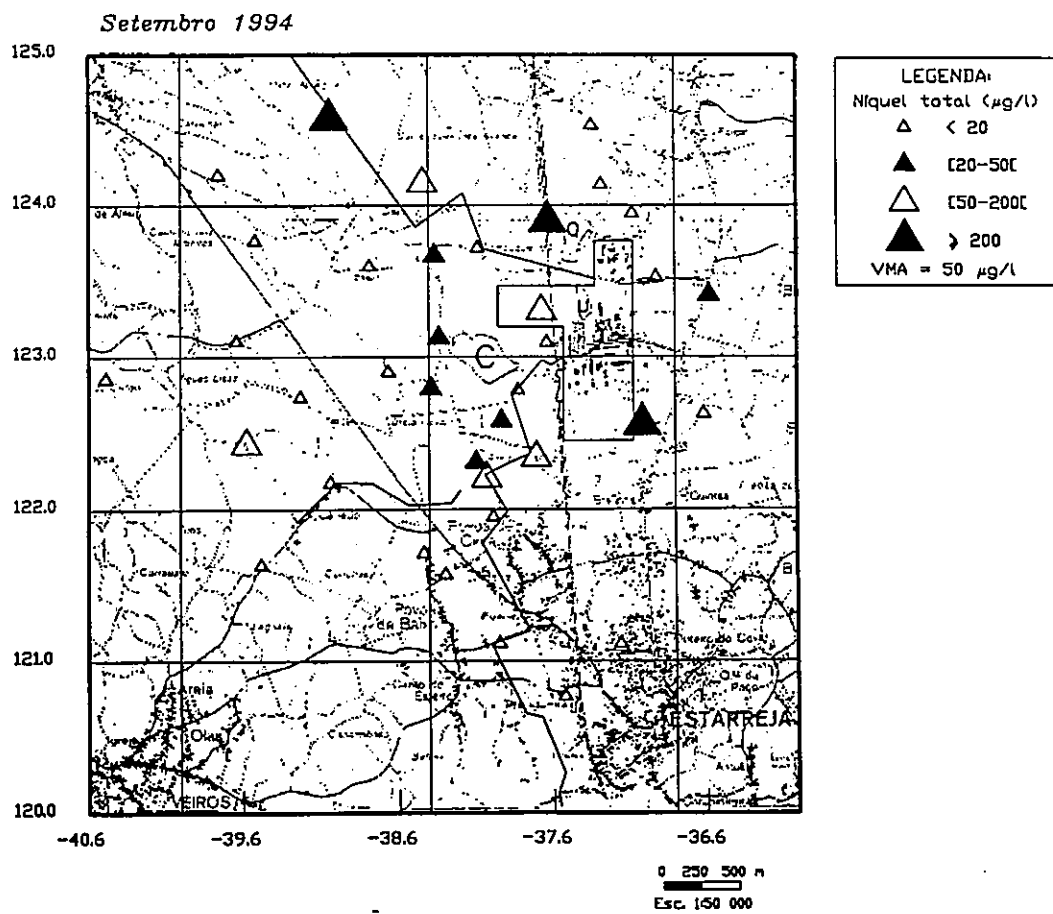


Fig. 7.17 - Cartografia pontual da concentração de níquel nas águas subterrâneas

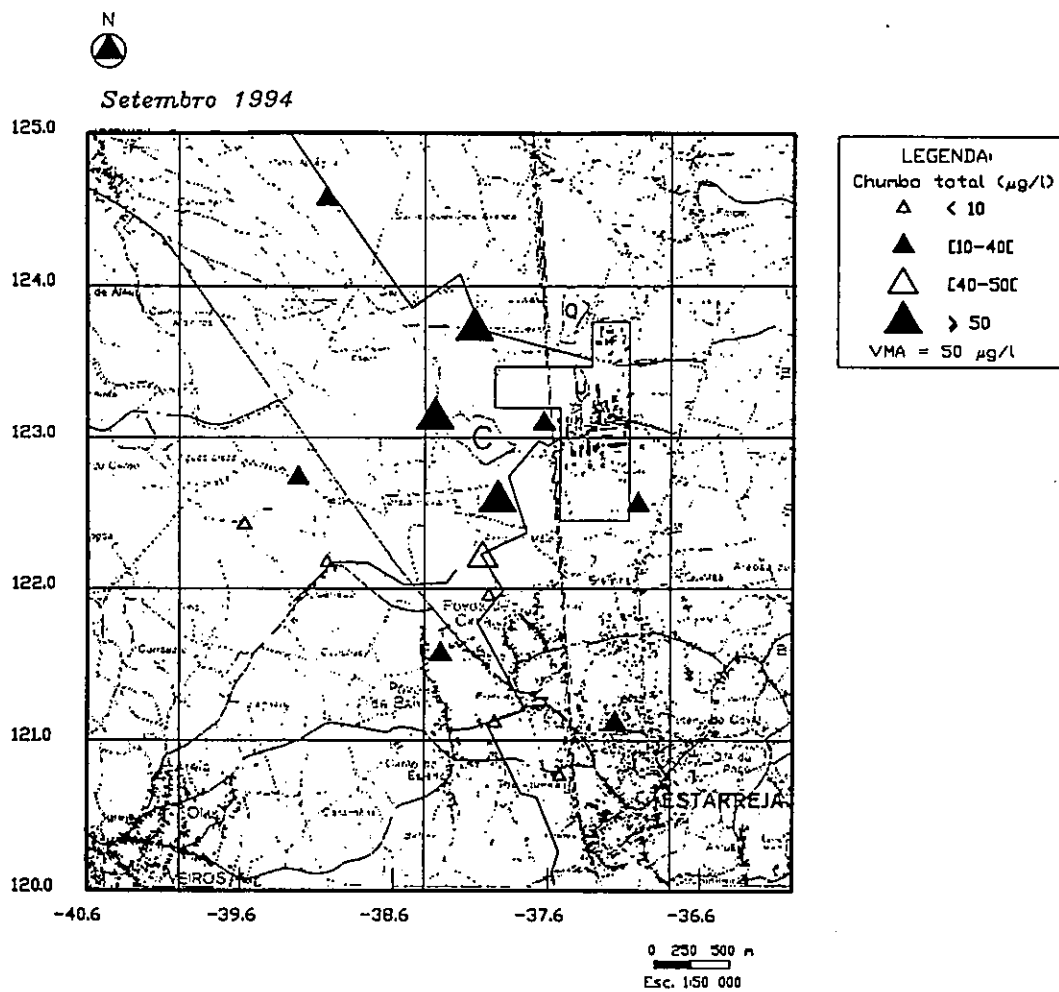


Fig. 7.18 - Cartografia pontual da concentração de chumbo nas águas subterrâneas

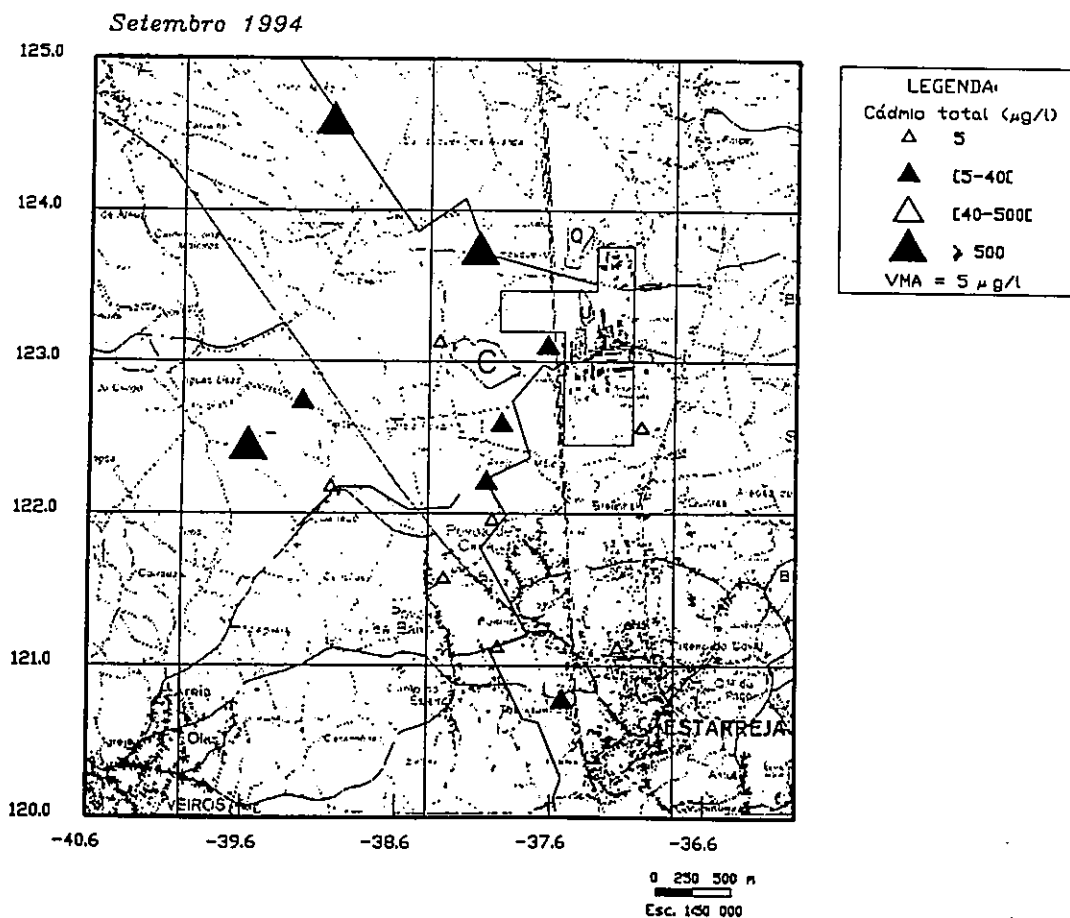


Fig. 7.19 - Cartografia pontual da concentração de cádmio nas águas subterrâneas

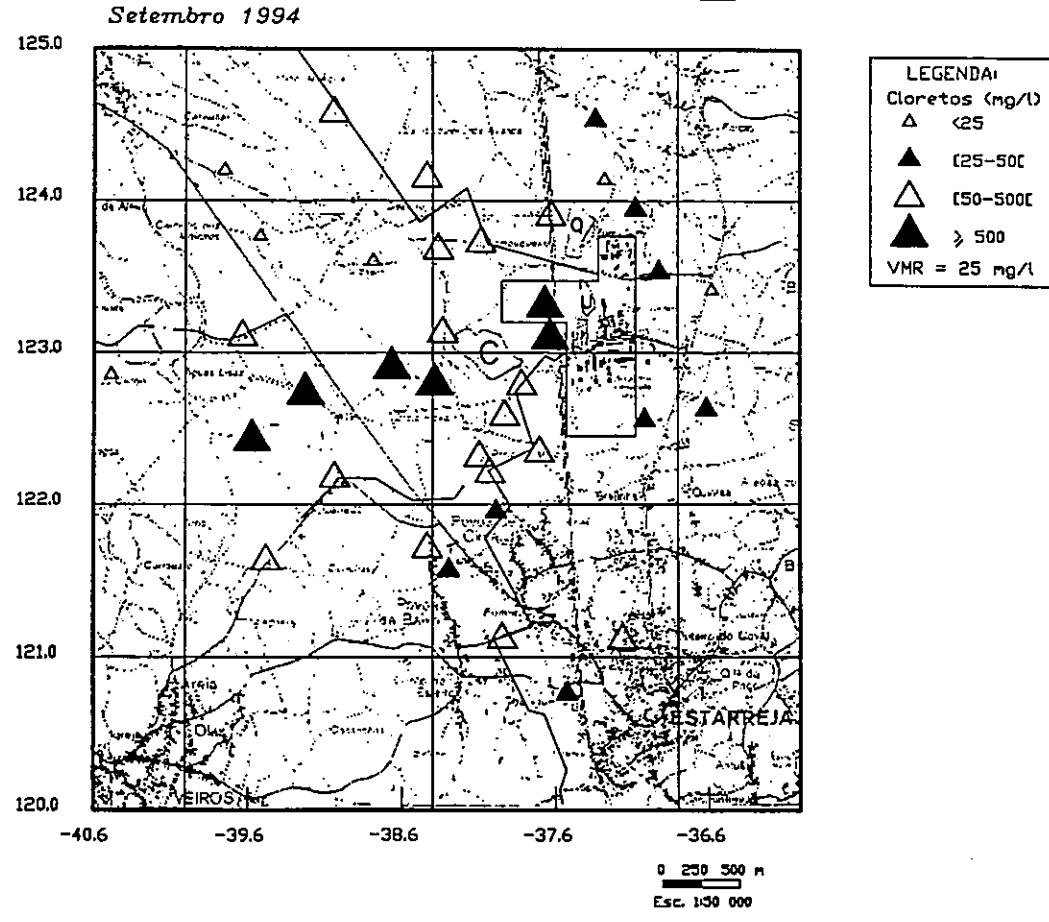
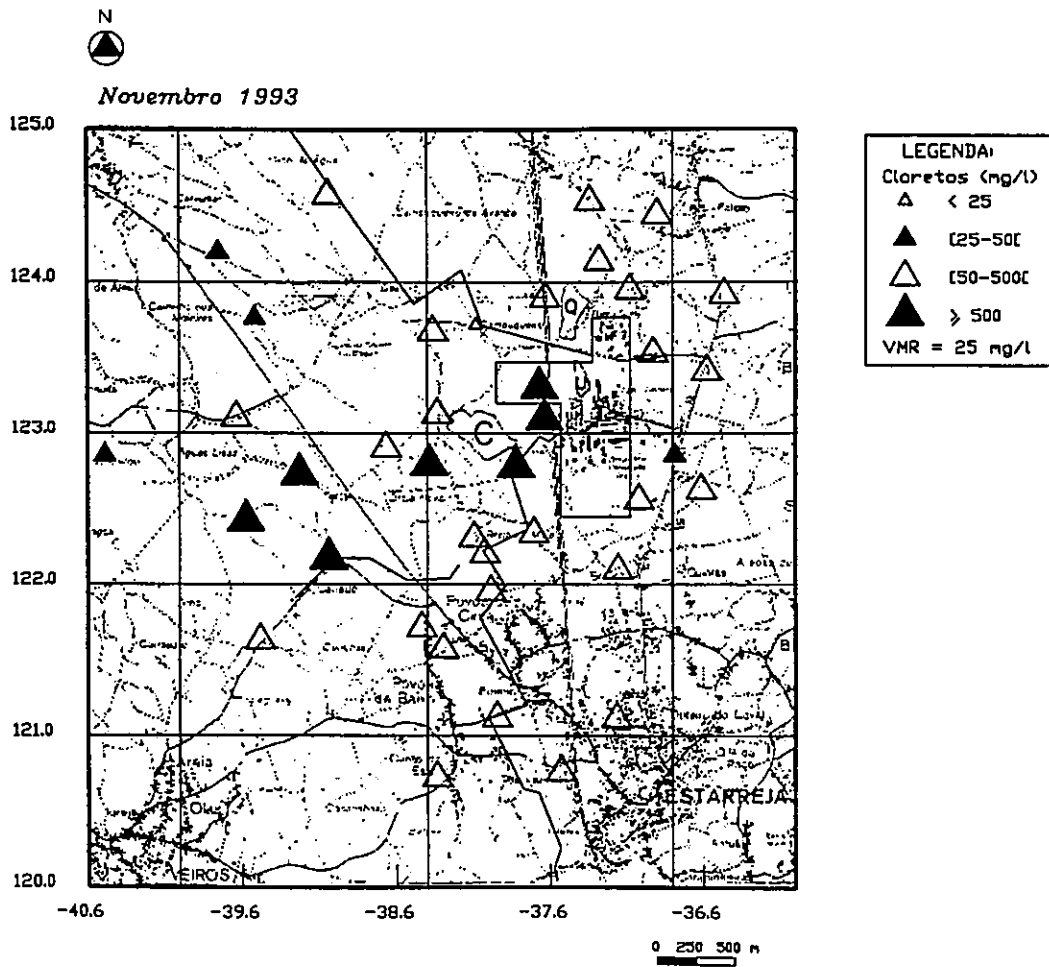


Fig. 7.20 - Cartografia pontual da concentração de cloretos nas águas subterrâneas

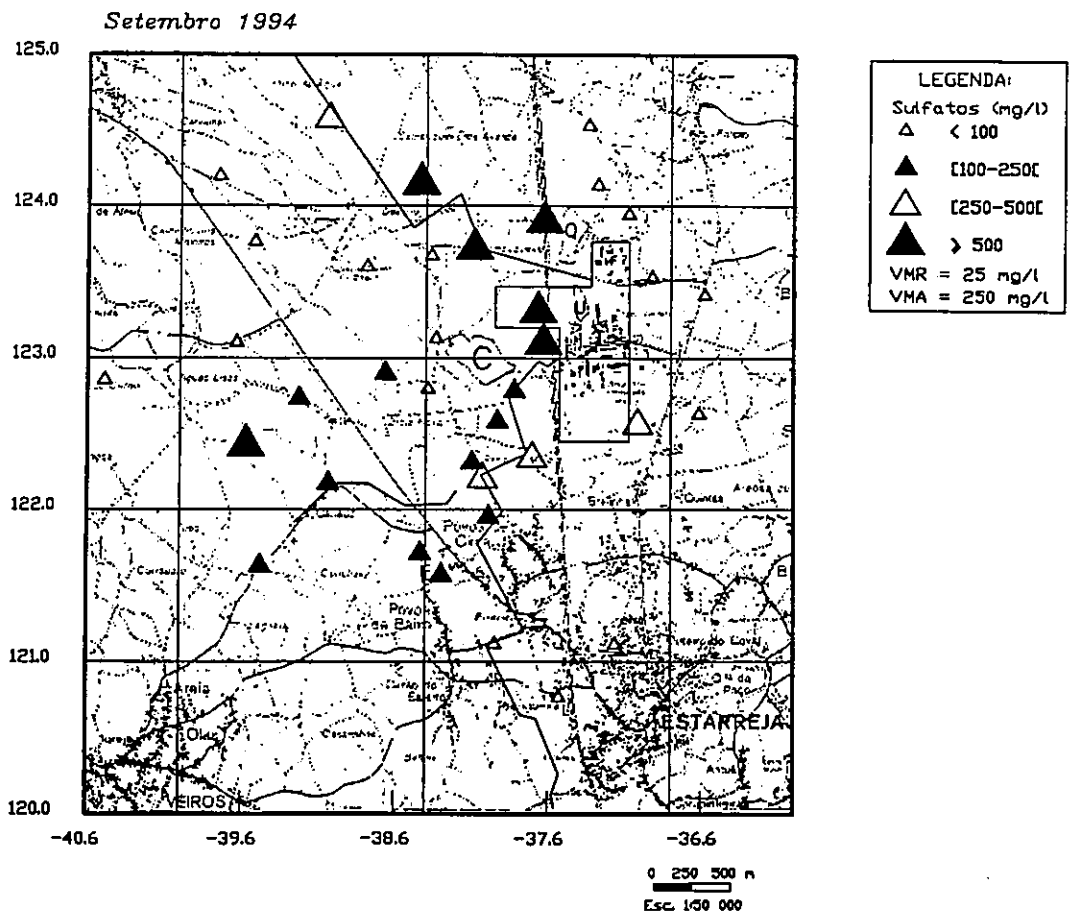
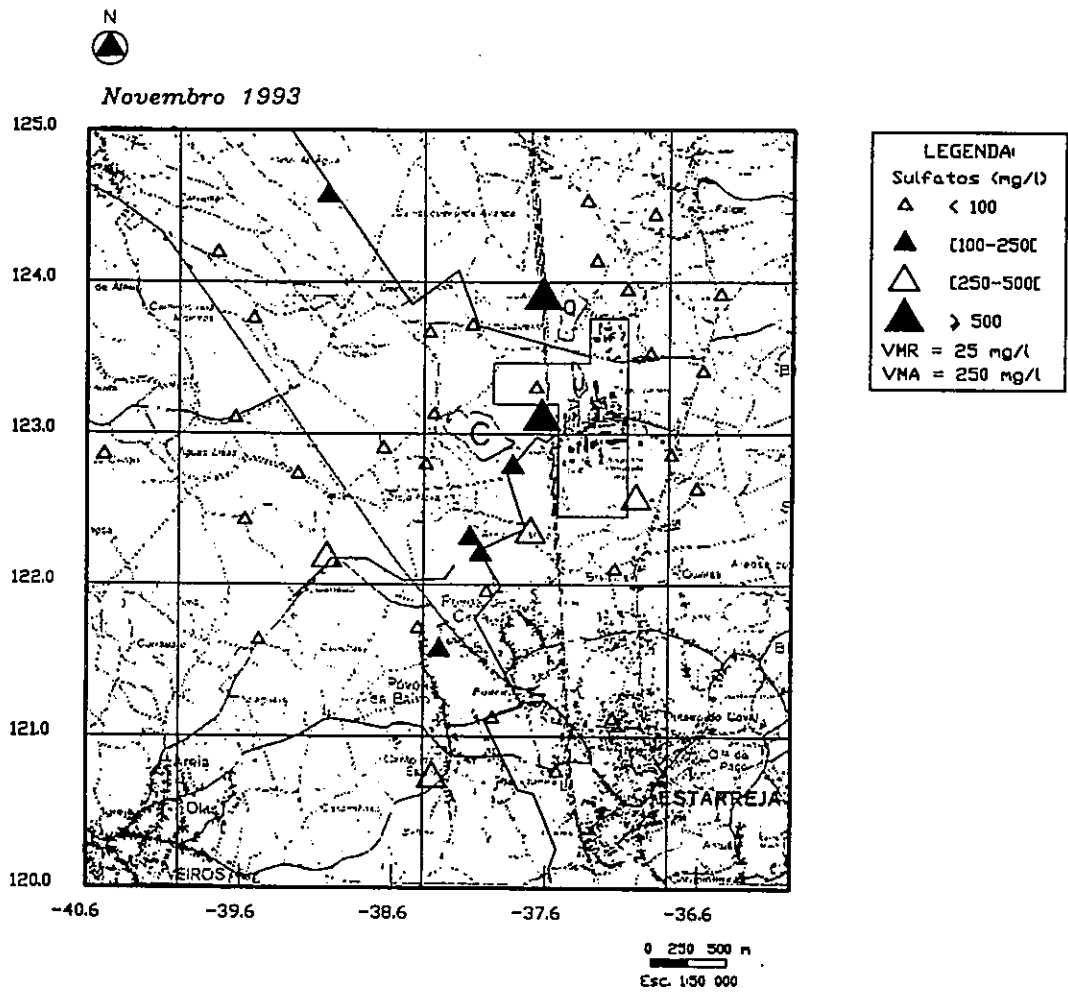


Fig. 7.21 - Cartografia pontual da concentração de sulfatos nas águas subterrâneas

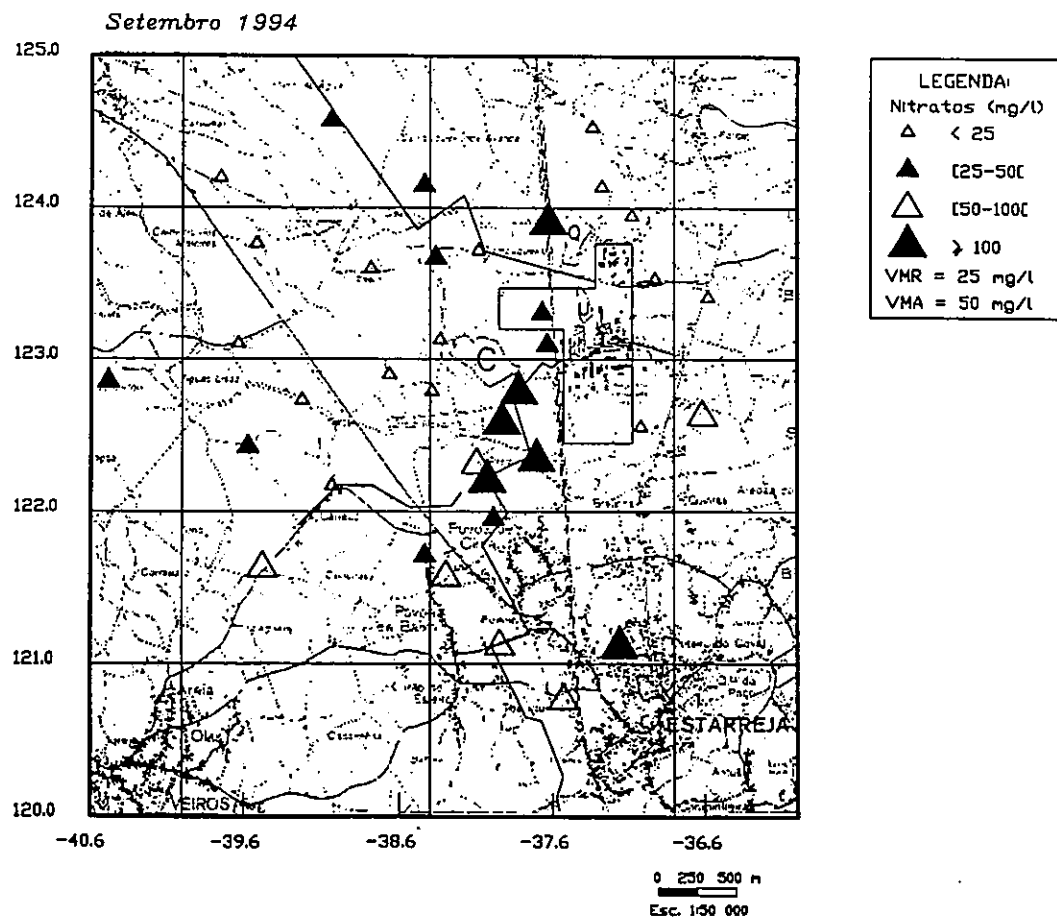
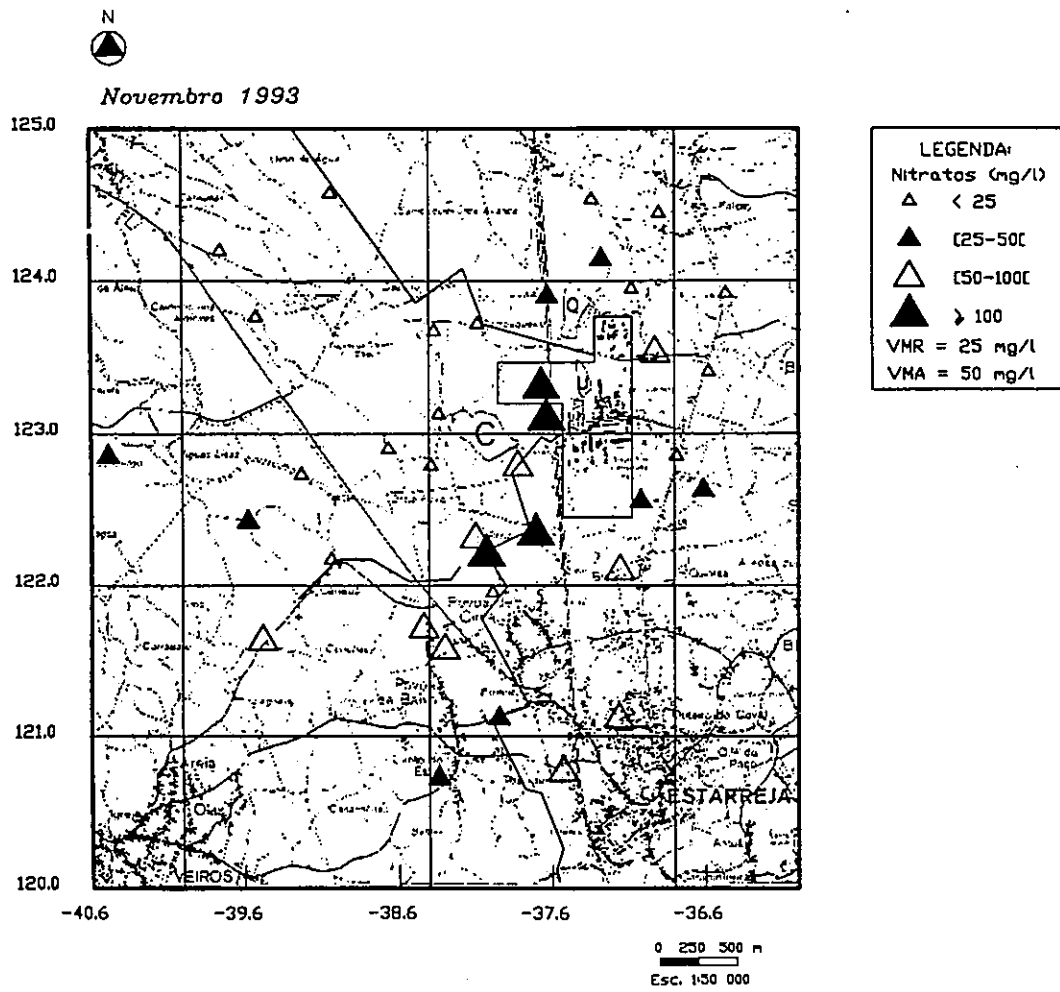


Fig. 7.22 - Cartografia pontual da concentração de nitratos nas águas subterrâneas



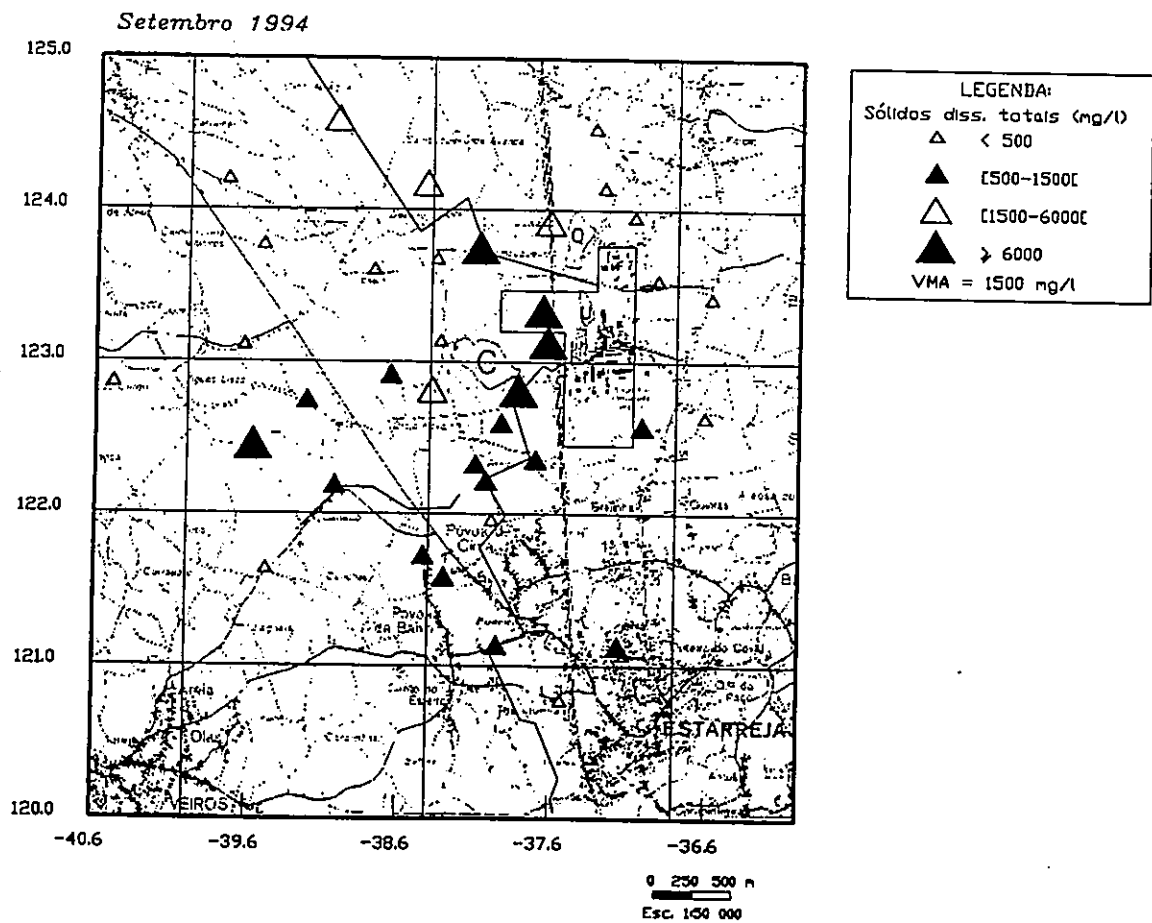
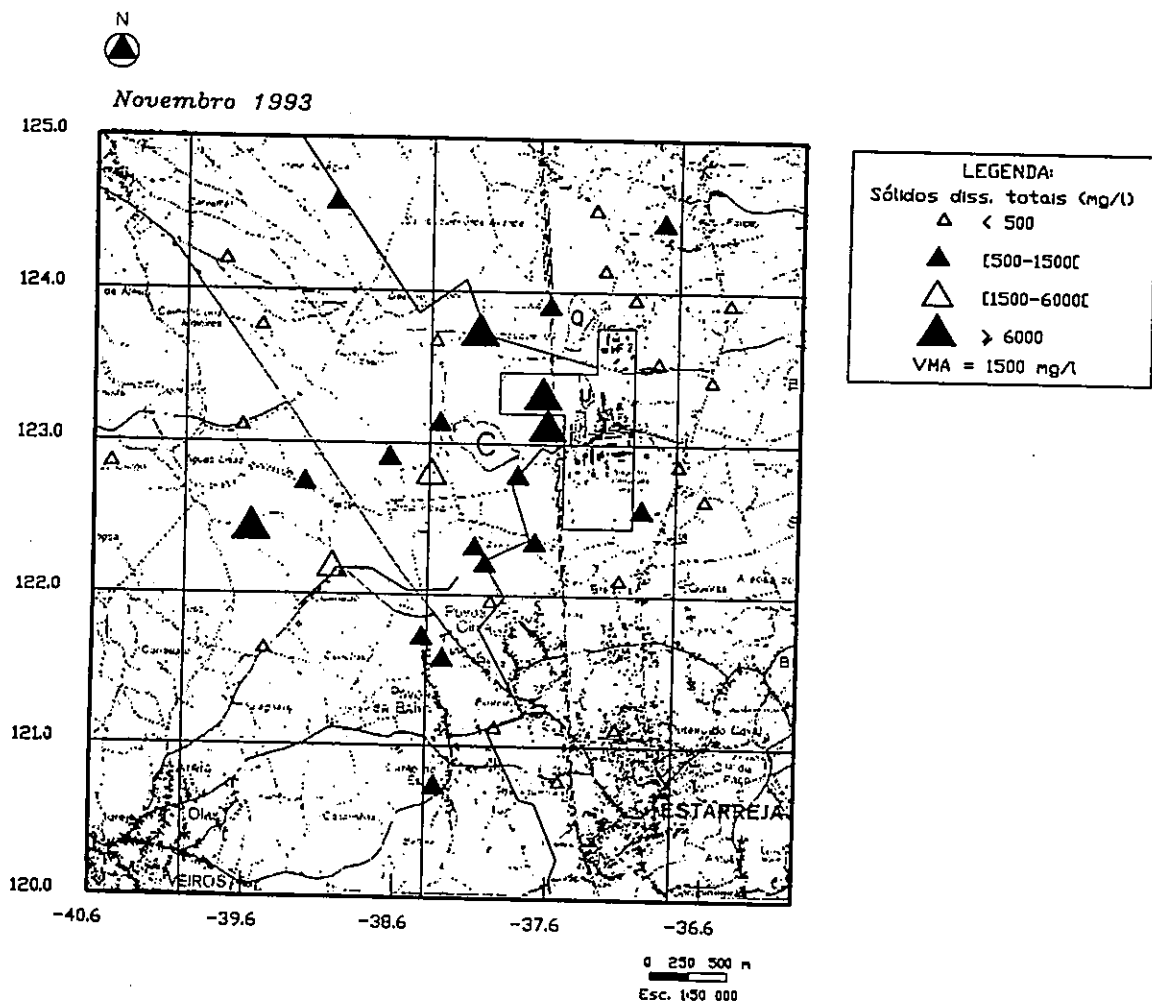


Fig. 7.23 - Cartografia pontual da concentração de sólidos dissolvidos totais nas águas subterrâneas

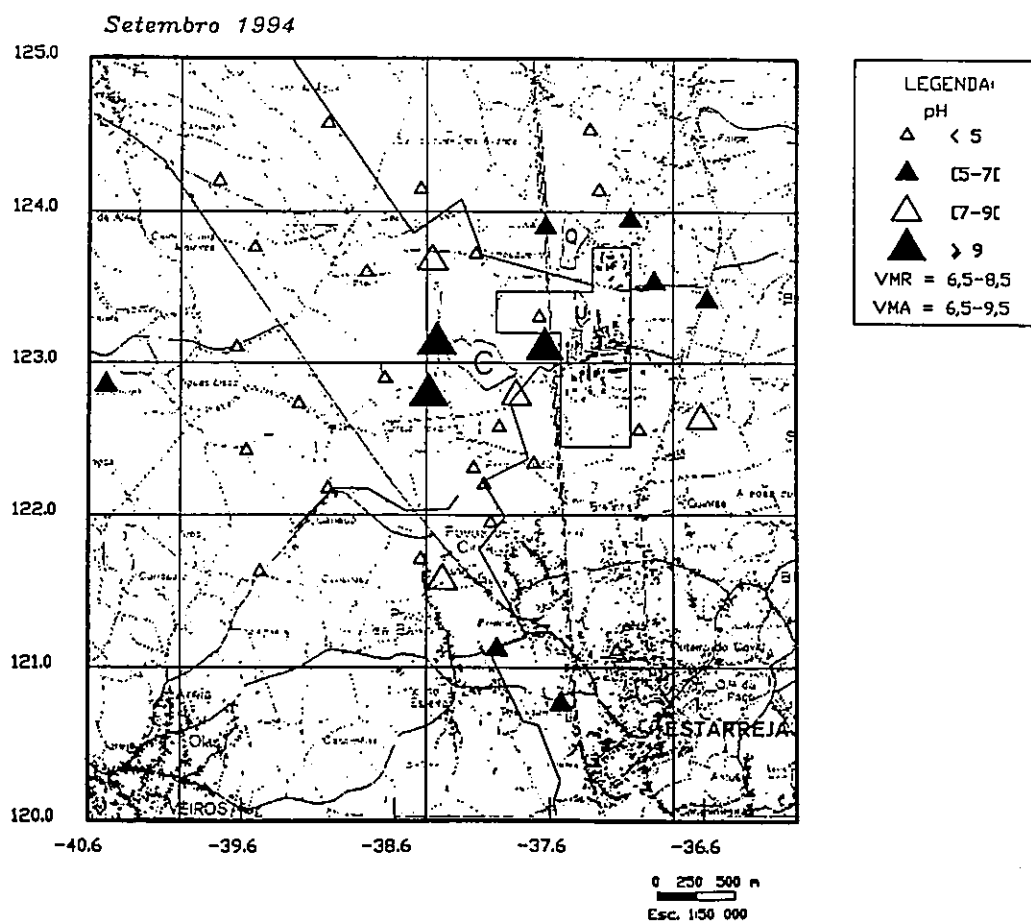
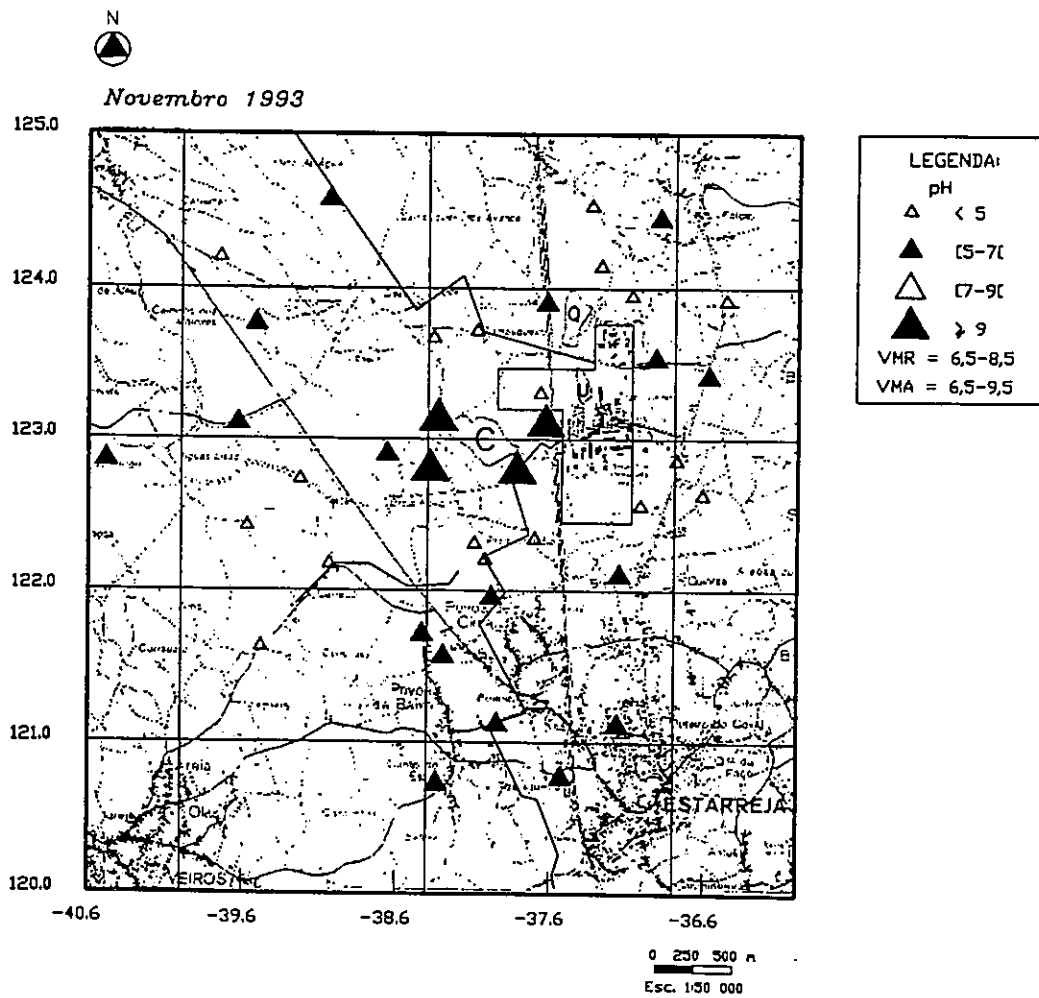


Fig. 7.24 - Cartografia pontual dos valores de pH nas águas subterrâneas

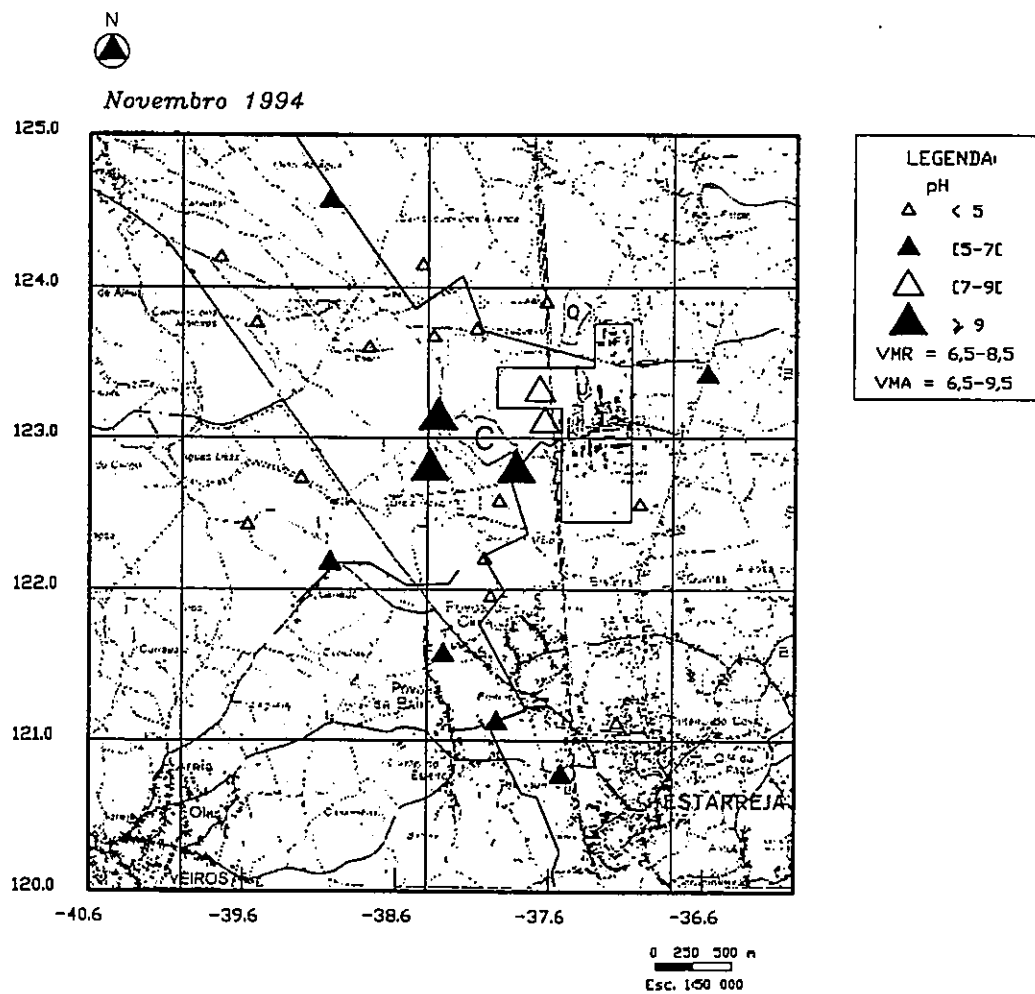


Fig. 7.24 (cont.) - Cartografia pontual dos valores de pH nas águas subterrâneas

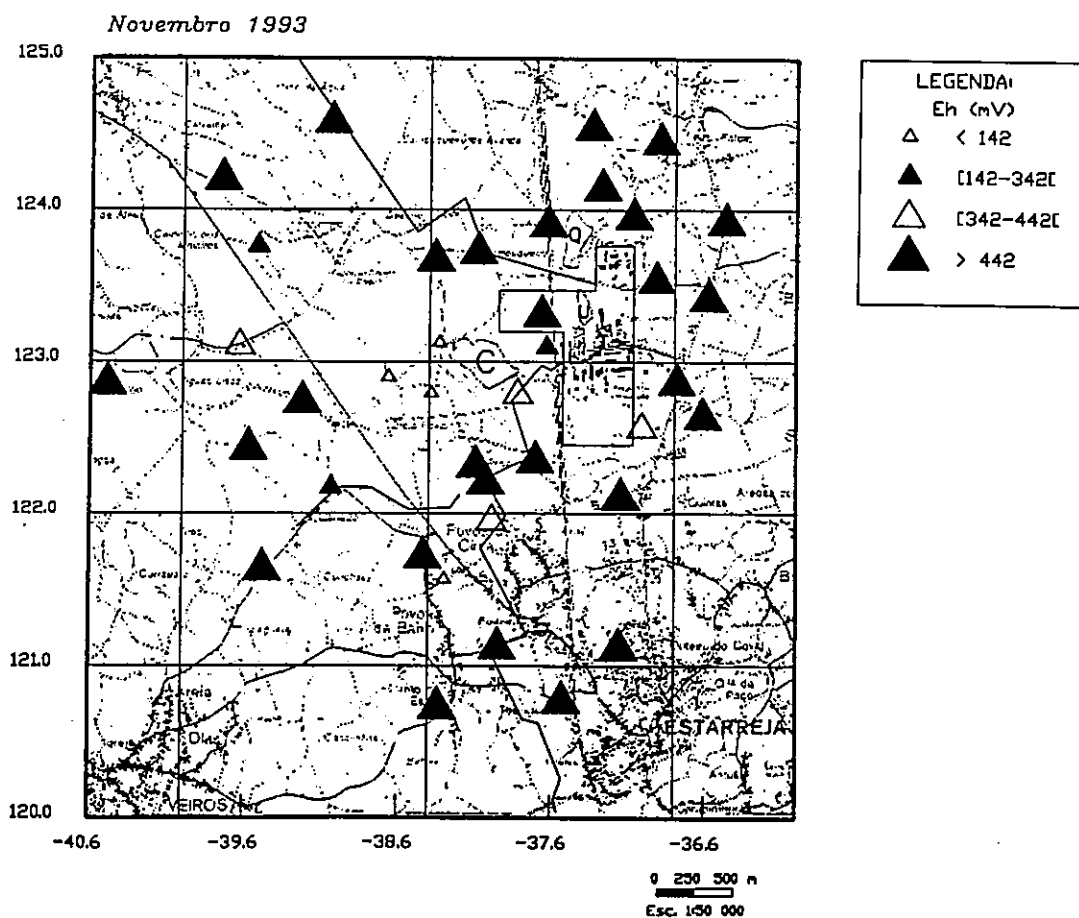


Fig. 7.25 - Cartografia pontual dos valores de Eh nas águas subterrâneas

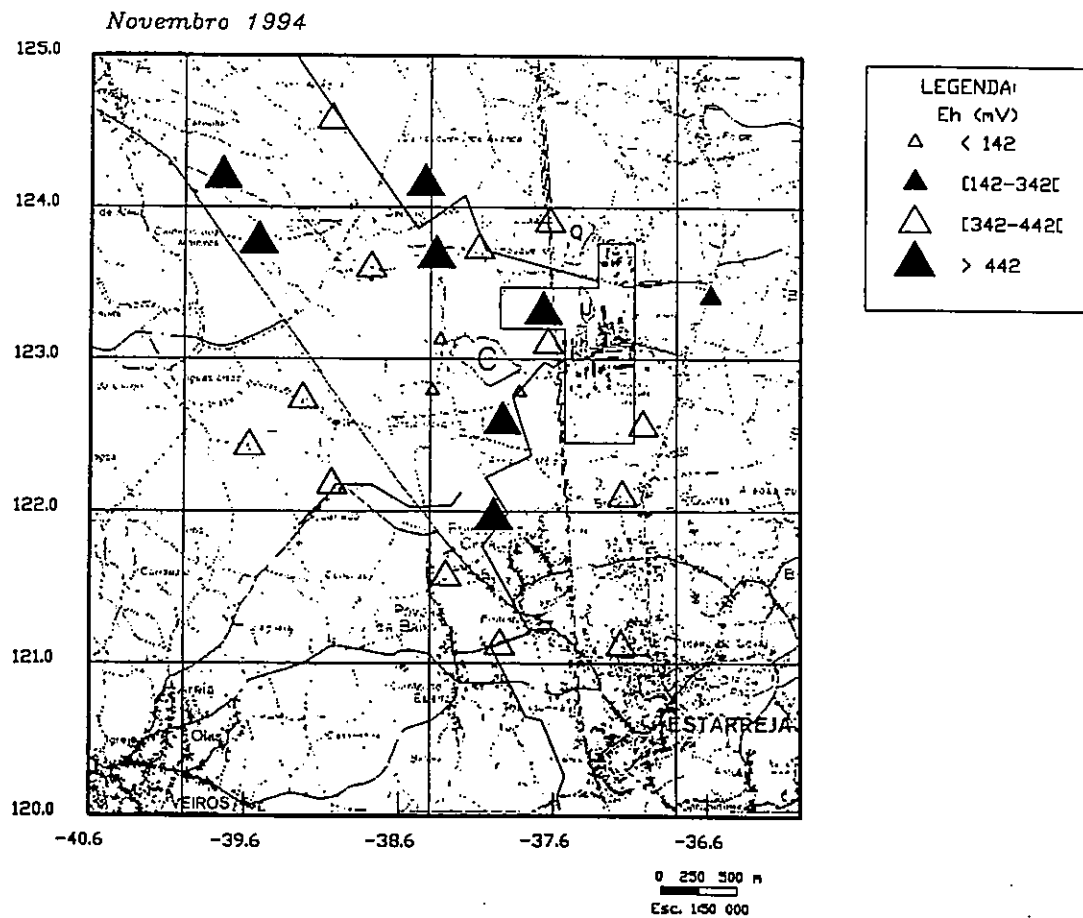
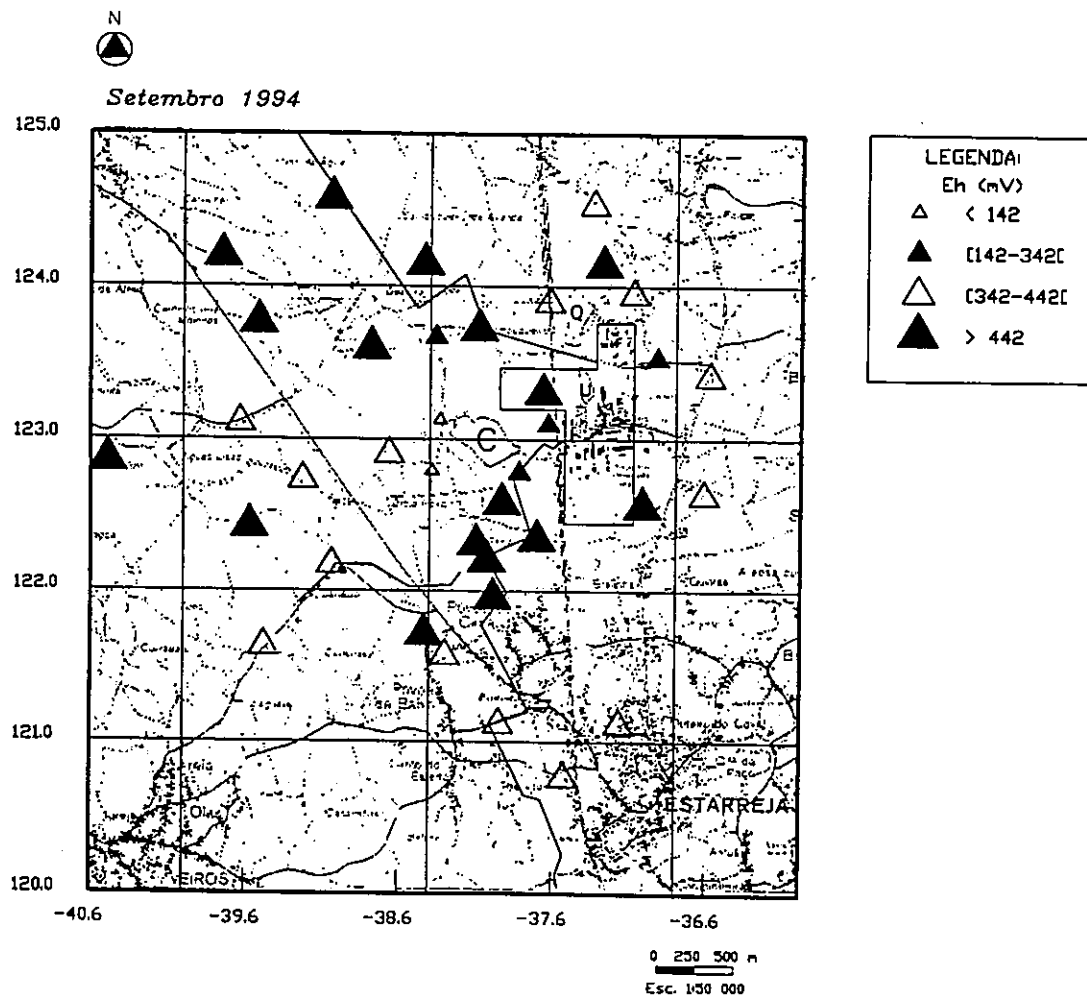


Fig. 7.25 (cont.) - Cartografia pontual dos valores de Eh nas águas subterrâneas

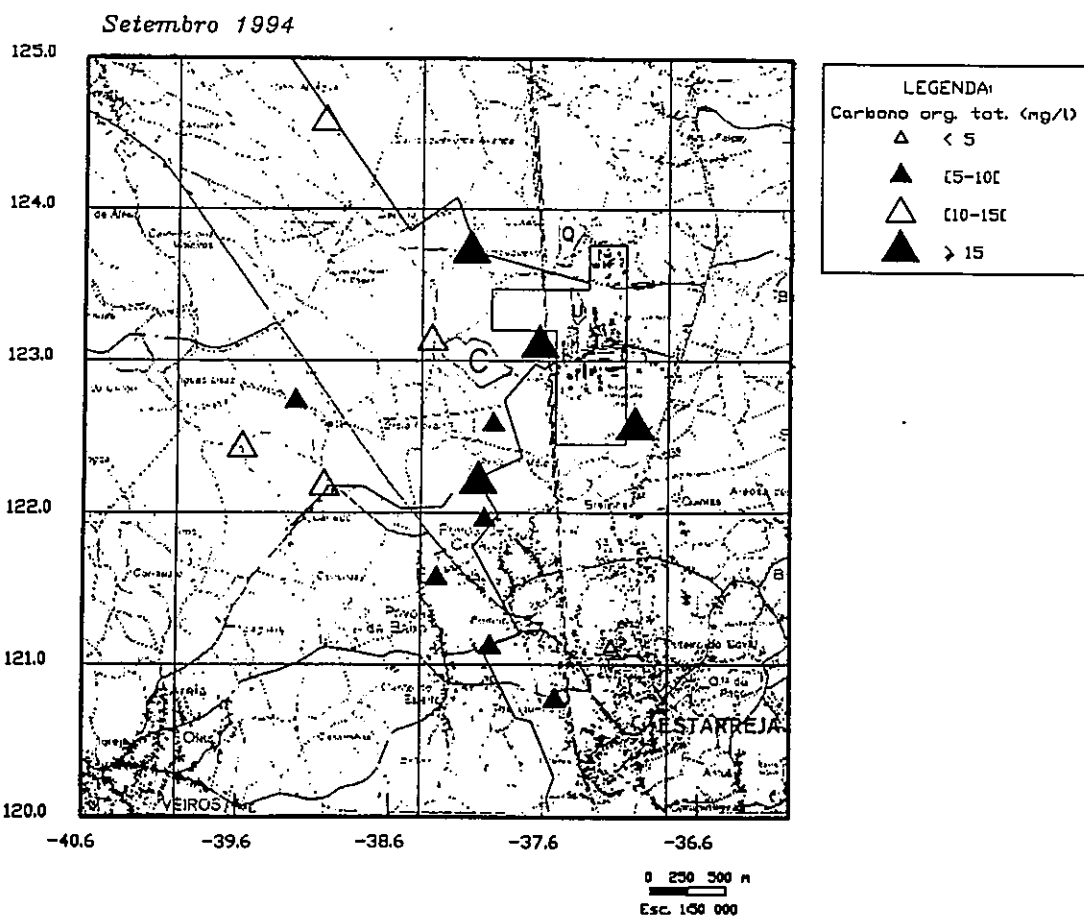
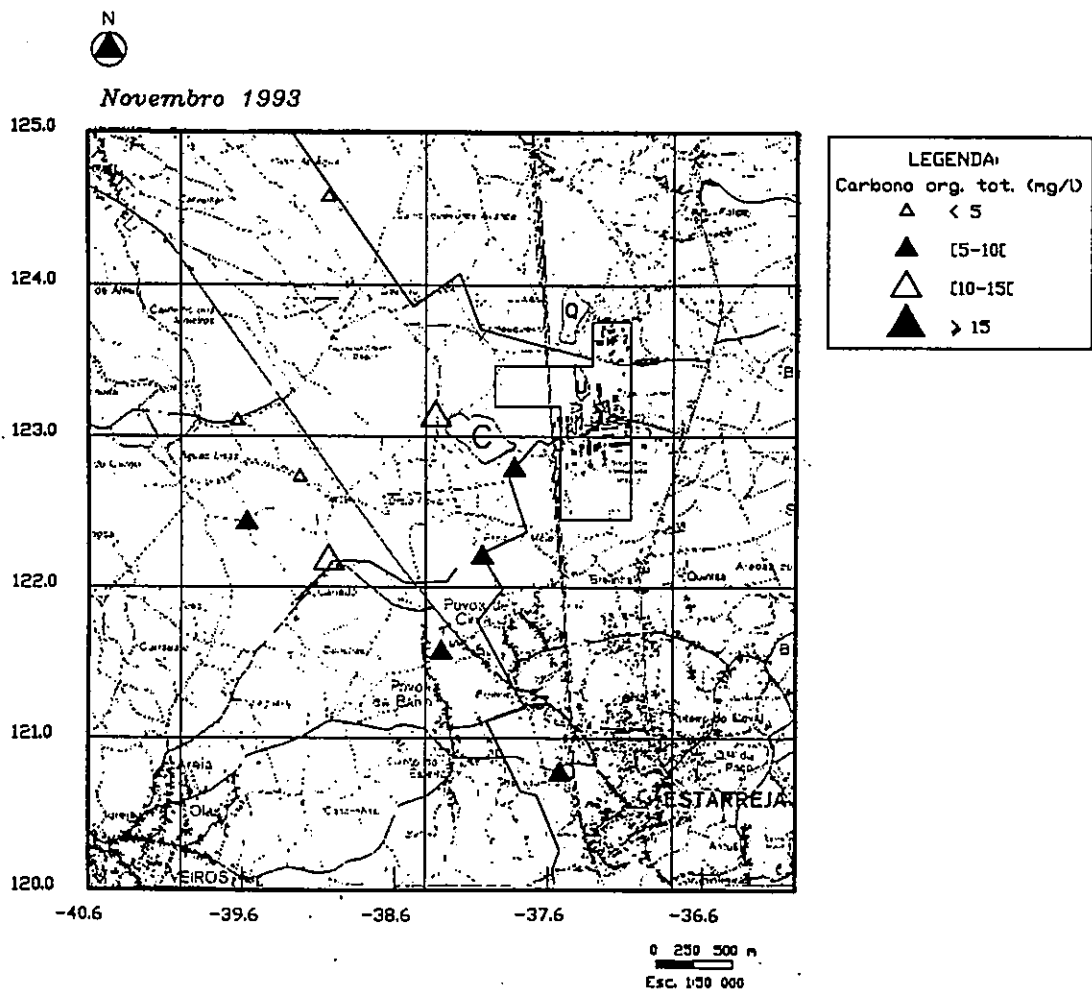


Fig. 7.26 - Cartografia pontual da concentração de carbono orgânico total nas águas subterrâneas

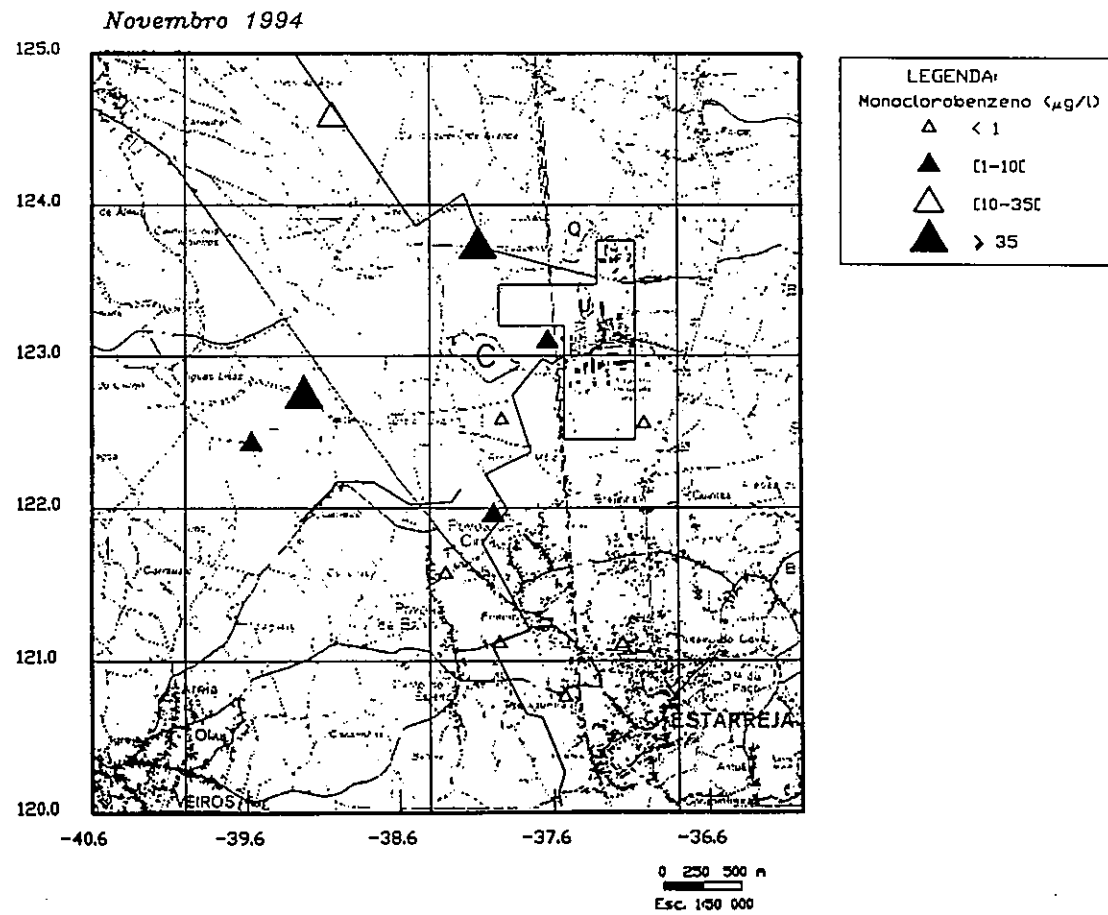
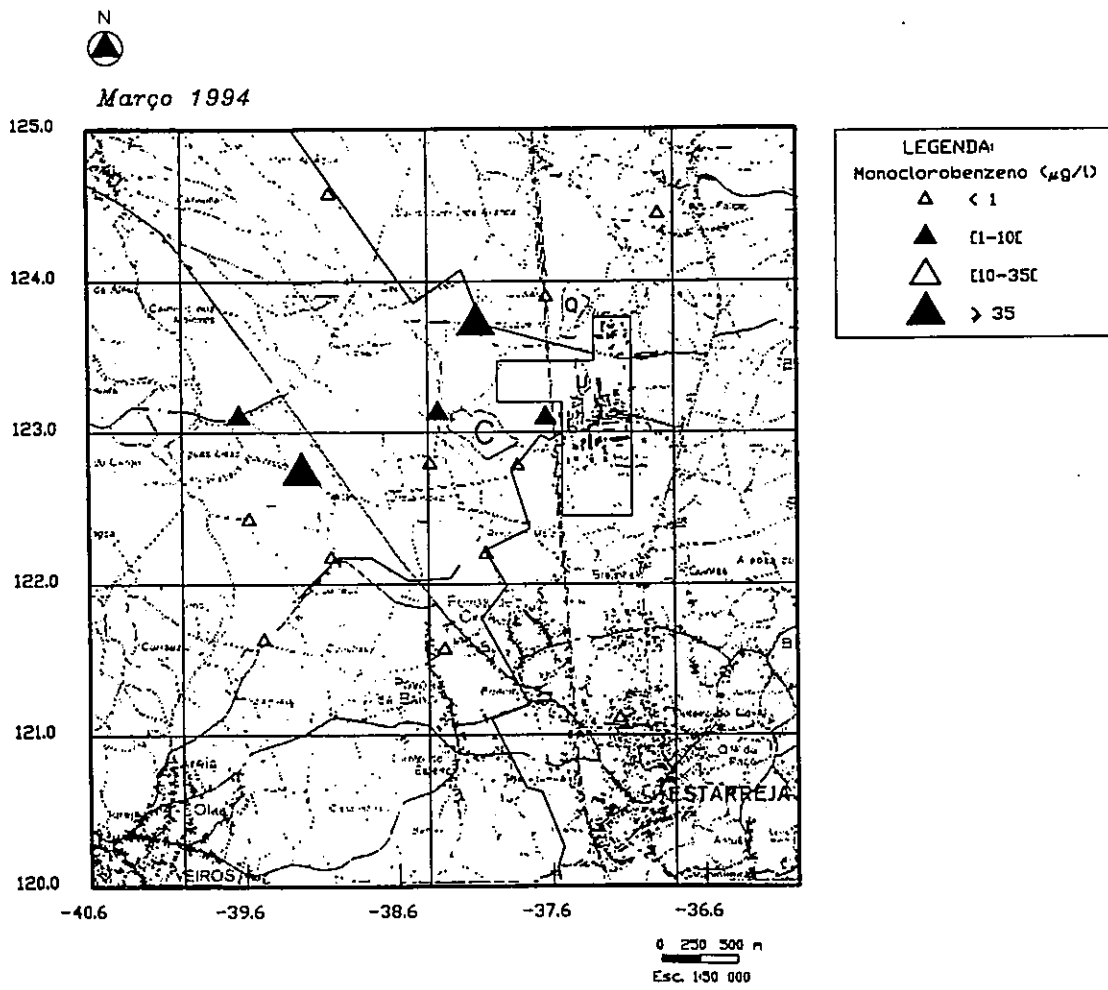


Fig. 7.27 - Cartografia pontual da concentração de monoclorobenzeno nas águas subterrâneas

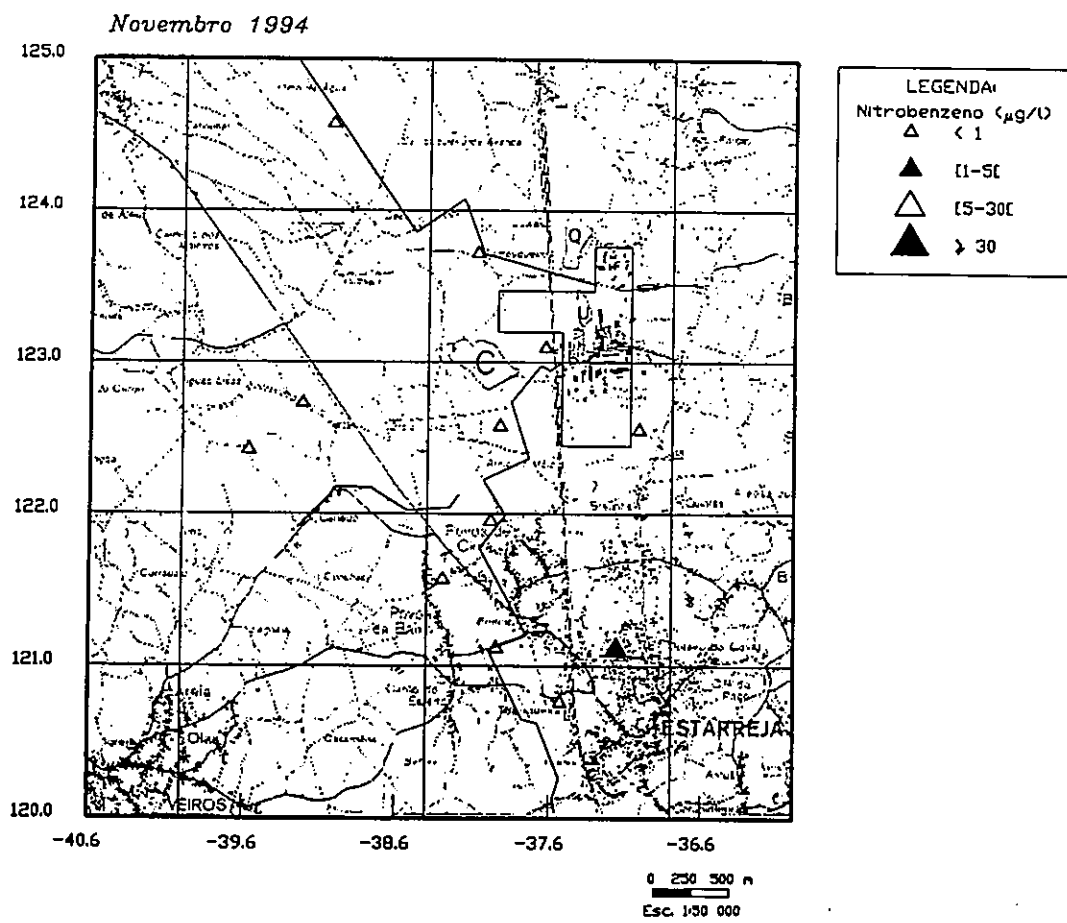
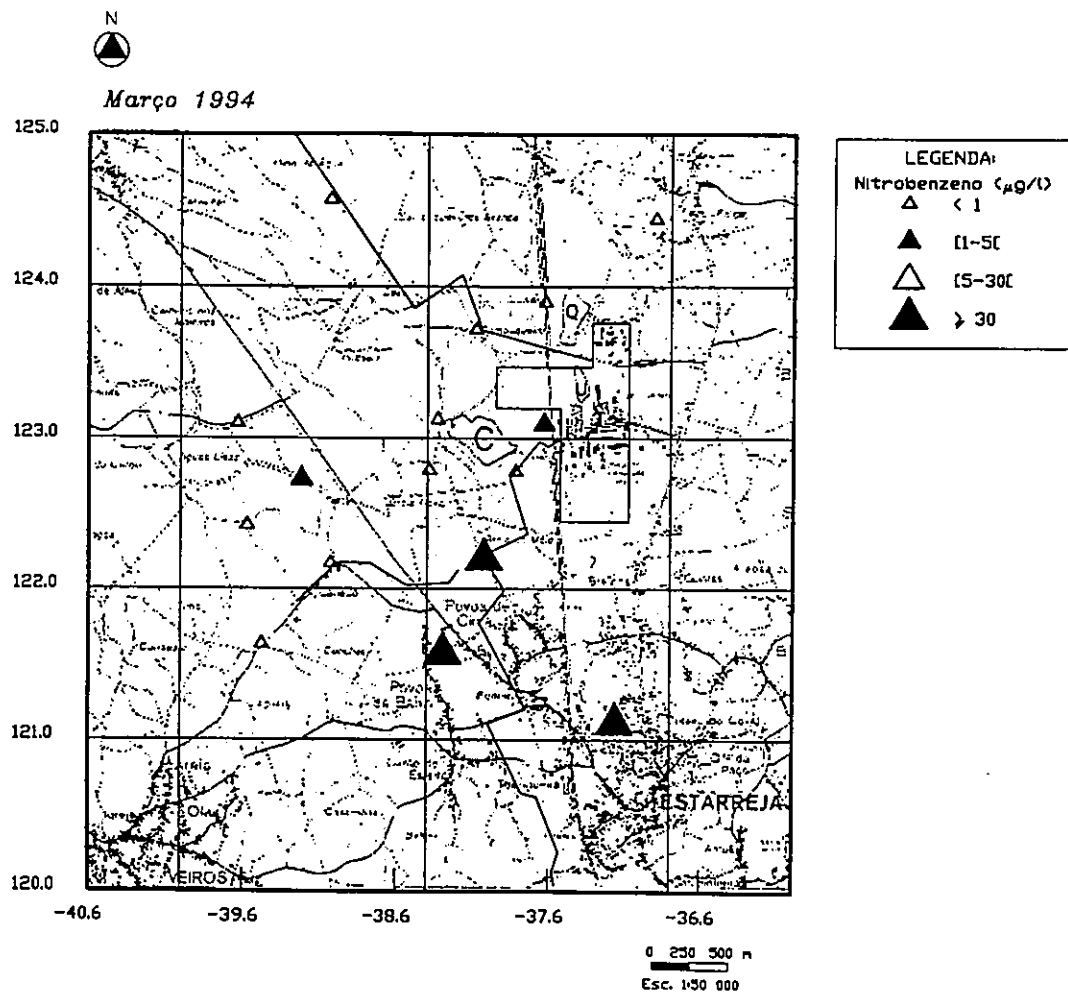


Fig. 7.28 - Cartografia pontual da concentração de nitrobenzeno nas águas subterrâneas

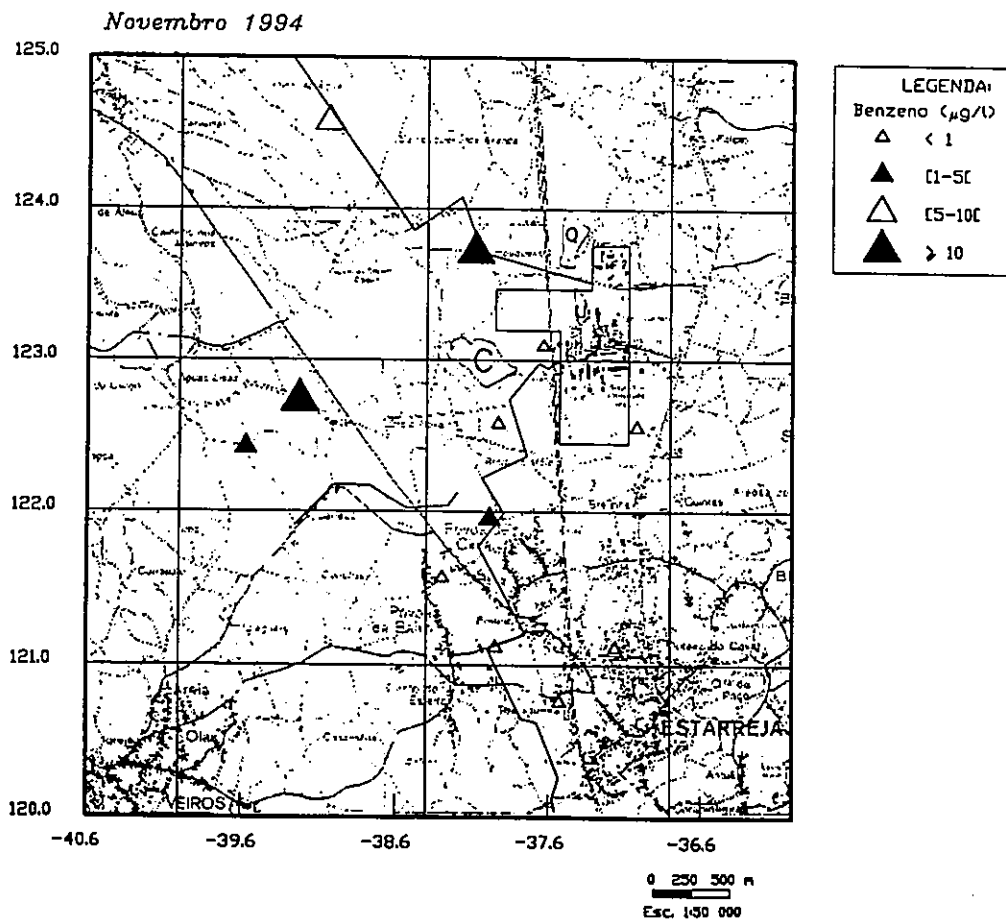
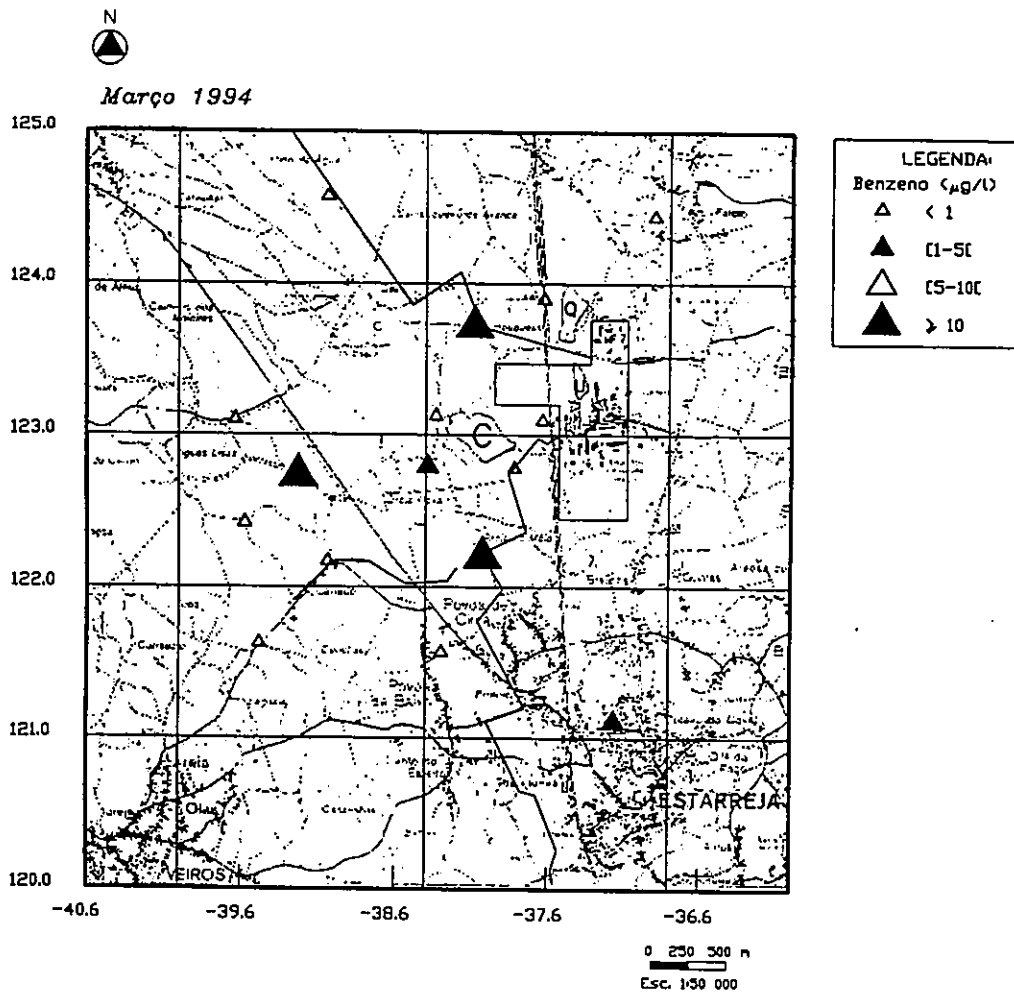


Fig. 7.29 - Cartografia pontual da concentração de benzeno nas águas subterrâneas



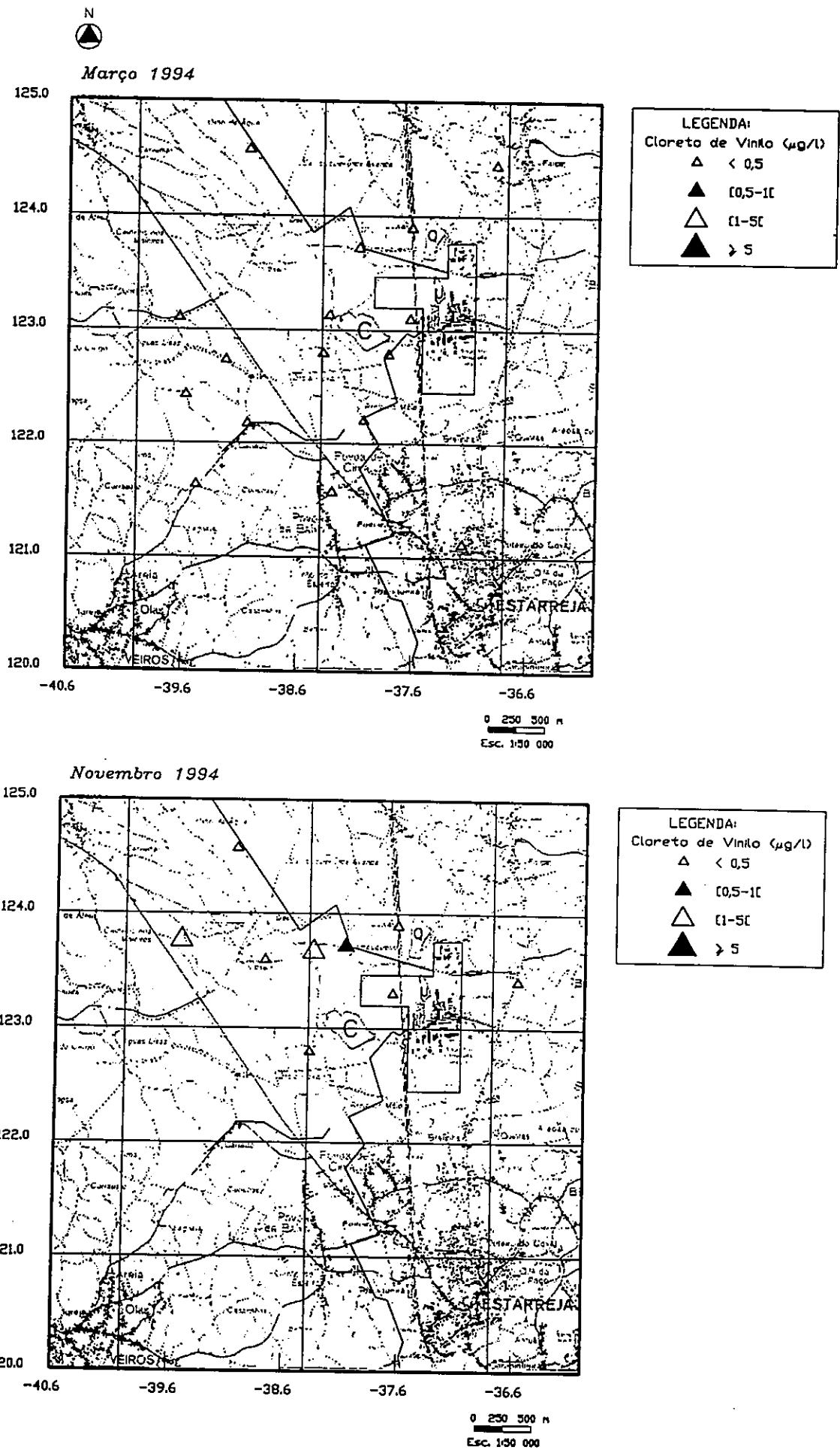


Fig. 7.30 - Cartografia pontual da concentração de cloreto de vinilo nas águas subterrâneas

O processo de adsorção do mercúrio por pequenas partículas em suspensão na água indicia a possível existência de adsorção em maior escala pelos solos das formações aquíferas por onde circula a água. A adsorção constitui, sem dúvida, um fenómeno de extrema importância no retardamento do movimento e propagação dos contaminantes no aquífero e em especial do mercúrio que apresenta maior tendência para ser adsorvido em relação aos outros metais pesados (cf. capítulo quarto). Ainda a variação do pH na área de estudo (cf. Fig. 7.24), com valores neutros a alcalinos é responsável pelo aumento da percentagem de espécies hidrolisadas, mais facilmente adsorvidas pela matriz sólida. As elevadas concentrações em cloretos e sulfatos nestas águas constituem factores favoráveis à formação de complexos entre estes parâmetros, podendo estes elementos encontrar-se sob a forma de espécies dissolvidas.

As figuras apresentadas permitem confirmar que os principais focos de poluição em mercúrio (Fig. 7.4) são o parque de lamas da Uniteca, a vala de S. Filipe e, com menor expressão, a vala da Breja.

A Fig. 7.14 apresenta a cartografia pontual do arsénio dissolvido e total presente nas amostras de águas subterrâneas recolhidas em dois períodos distintos.

O comportamento do arsénio é também muito condicionado pelo pH e pelo Eh da água, surgindo geralmente em solução sob a forma de complexos. As formas  $\text{HAsO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  ocorrem em ambientes de pH básico, sendo a primeira forma mais típica de ambientes oxidantes e a última de ambientes redutores. Para ambientes de pH ácido as formas mais comuns são o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , sendo a primeira forma mais típica de ambientes oxidantes e a última de ambientes redutores (Anexo IV).

A presença do arsénio em diversas formas solúveis justifica a sua migração para uma área muito superior à do mercúrio. As concentrações de arsénio encontradas na água são, de um modo geral, extremamente elevadas quando comparadas com o VMA de 50  $\mu\text{g/l}$ . O valor

máximo encontrado registou-se no furo 30, com 6760 µg/l, sendo os valores dos furos mais próximos de 3640 µg/l (furo 38) e 1360 µg/l (furo 19).

A presença de arsénio nas águas subterrâneas deve-se, em parte, às lamas do parque da Quimigal, cujos teores são muito elevados nesse elemento. Apesar dos esforços conduzidos por parte da indústria responsável para remover as referidas lamas do parque - 40% das lamas já foram retiradas do local - há, ainda, um elevado volume a remover.

Além dos efeitos do parque de lamas, também as valas de efluentes líquidos, nomeadamente a vala de São Filipe são transportadoras de arsénio. Os efluentes da Quimigal, cujo caudal chegou a atingir os 100 m<sup>3</sup>/h em 1988, tem elevadas concentrações em arsénio. As amostragens que foram efectuadas ao efluente da fábrica, de 1987 a 1991, revelam valores máximos de arsénio de 38000 µg/l (caso máximo encontrado em 1990, em treze amostras do efluente analisadas). Os valores médios dos teores em arsénio para os anos referidos são de 8355 µg/l (segundo Decreto-Lei nº 74/90, Anexo XXV - Normas Gerais de Descarga de Águas Residuais - o VMA para o arsénio é 1000 µg/l).

No que respeita à distribuição espacial dos teores em zinco na água (Fig. 7.15), observa-se a existência de concentrações superiores ao VMA para a maioria dos furos analisados e para as diferentes campanhas. A área adjacente ao parque de lamas da Quimigal é claramente a mais afectada, muito embora os furos perto das valas de S. Filipe e Canedo apresentem também valores bastante elevados neste elemento.

A área total afectada por concentrações superiores ao VMA para o zinco denota a sua elevada mobilidade nas duas formas principais em que surge: como ião livre e como complexo com o sulfato. Em condições de pH elevado, o zinco ocorre essencialmente ligado ao carbonato. A menor capacidade deste elemento em ser adsorvido ou sofrer outro processo de retardamento é facilmente perceptível pela sua distribuição espacial na área, facto que se confirma pelas análises químicas deste parâmetro em dissolução e total serem praticamente idênticas (Tabela 7.5).

A principal origem do zinco nas águas subterrâneas parece ser o parque de lamas da Quimigal. De facto, apesar de algumas incertezas sobre a composição química das lamas da Quimigal no que diz respeito ao zinco, estes representam, em média, cerca de 1 a 4% do volume total das lamas provenientes de ustulação das pirites. Este valor estará na origem das concentrações mais elevadas se verificarem nas águas dos furos localizados a oeste do parque de lamas da Quimigal. Com base nos resultados obtidos suspeita-se que também a vala de São Filipe permite o transporte de algum zinco, não havendo contudo dados sobre o zinco nos efluentes líquidos.

A presença de ferro nas águas subterrâneas do aquífero faz-se sentir em quase toda a área a oeste do Complexo Químico de Estarreja, tanto a sul como a norte (Fig. 7.16). As áreas onde este elemento surge com maiores concentrações são muito idênticas às encontradas para o zinco, facto que parece comprovar a sua origem comum. Tal como para o caso do zinco foram encontrados valores elevados não apenas a jusante do complexo mas também a montante do mesmo, facto que indicia a existência de uma fonte de poluição localizada a leste.

Ainda a assinalar a presença dos teores mais elevados para o furo 11, localizado perto da vala da Breja, quer em ferro (máximo de 723 mg/l) quer em zinco (máximo de 2377 mg/l), teor que se alastra aos restantes furos localizados perto da vala da Breja, em zonas mais afastadas do Complexo.

O equilíbrio químico do ferro está directamente ligado às condições de pH e de Eh da água. Assim, para águas com valores de pH e de Eh mais elevados o ferro encontra-se precipitado sob a forma de  $\text{Fe(OH)}_3$  e também como  $\text{Fe(OH)}_4^-$ . Este é o caso do furo 22 e 30, com valores de pH de 8,1 e 8,7 e valores de Eh de 400 e 281 mV (referente ao eléctrodo standard de hidrogénio) respectivamente. Para condições de Eh e de pH mais baixas, o ferro encontra-se essencialmente sob a forma de sulfato de ferro ou  $\text{Fe}^{2+}$ , permitindo a sua migração para mais longas distâncias.

As principais origens do ferro e do zinco surgem claramente ligadas à vala da Breja, muito embora nos dados fornecidos quanto à composição química do efluentes da Cires, que nela é transportado, não conste qualquer referência a estes elementos. O parque de lamas da Cires é outro foco de poluição, com menor expressão, mas capaz de imprimir teores muito elevados em ferro e zinco a todos os furos localizados a jusante daquela área.

A presença de níquel nas águas subterrâneas do aquífero superficial é maior nas amostras recolhidas perto das valas da Breja e de S. Filipe (Fig. 7.17). O furo localizado a oeste do parque de lamas da Quimigal (furo 12) apresenta uma concentração de 410 mg/l, valor curiosamente inferior ao do furo 2 (3100 mg/l), localizado a jusante.

Dos resultados obtidos para o níquel, os efluentes líquidos da vala da Breja e o parque de lamas da Quimigal surgem como os principais responsáveis pela poluição por este elemento.

Foram ainda analisados, nas águas subterrâneas, os seguintes elementos: cobre, chumbo, cádmio e manganés. Estes parâmetros, por se suspeitar terem menores impactos na deterioração da qualidade das águas, foram apenas analisados nos cinco furos de percussão mecânica, nos locais que, *à priori*, constituíam as zonas de maior incidência de poluição.

Quanto ao chumbo, os resultados das análises químicas revelam a presença de concentrações muito próximas ou mesmo ultrapassando ligeiramente o valor definido para o VMA (Tabela 7.5), como é o caso dos furos 11 e 17 (Fig. 7.18). Excepção a estes resultados surge no resultado de uma análise do furo 33 onde a concentração em chumbo foi de 293 mg/l. Este elemento, apesar de presente nas lamas do parque da Quimigal, não apresenta teores elevados nas águas, pelo que não constitui um problema de poluição nas águas subterrâneas da região.

As concentrações em cobre nas amostras de águas subterrâneas analisadas são muito inferiores ao VMR (3 mg/l) não constituindo, com base nos dados disponíveis, motivo de preocupação.

A concentração de cádmio nas águas subterrâneas é superior ao VMA em diversos locais, com especial incidência nos que se situam na vizinhança da vala da Breja e de S. Filipe. Os furos 2, 7 e 11 apresentam concentrações extremamente elevadas neste elemento cuja principal origem se deverá às lamas do parque da Quimigal e à circulação de efluentes com elevadas concentrações neste elemento na vala de S. Filipe e da Breja.

Os metais pesados conferem, no seu conjunto, níveis de poluição bastante elevados ao aquífero Quaternário em estudo. Estes catiões, mais ou menos concentrados em focos de poluição, estão frequentemente associados a aniões cujas concentrações também ultrapassam claramente os VMAs da Água para Consumo Humano. Referem-se os cloretos, nitratos e sulfatos. Naturalmente, a associação dos catiões metálicos com os aniões é favorável à formação de complexos que permitem a propagação destes elementos em maior extensão no aquífero.

### *Aniões principais*

O registo dos valores das condutividades nos furos, realizados para diversas profundidades durante a monitorização em condições estáticas, permitiu antever a existência de concentrações bastante elevadas de aniões na água. De facto, os resultados das análises químicas posteriormente efectuadas revelam uma forte correlação entre os valores dos sólidos dissolvidos totais (SDT) e, portanto de condutividade ( $SDT = 0,640 C$ ) e os teores em cloretos.

Os resultados obtidos para a condutividade devem-se muito possivelmente à presença de cloretos que têm valores acima do VMR praticamente em toda a área analisada. Os teores em cloretos atingem, nos furos 16 e 19, concentrações entre 10 000 e 37 000 mg/l. Estas concentrações resultam da poluição industrial.

As lamas do parque da Uniteca têm valores de cloretos de 7 a 11% nas 60 000 toneladas das lamas de salmouras armazenadas nos terrenos fabris. A sua origem deve-se sem dúvida a

esta situação e à rejeição de compostos cloretados na vala de São Filipe. A concentração dos efluentes líquidos da Quimigal entre 1987 e 1991 chegou a atingir o valor máximo de 4189 mg/l em 1989, tendo sido a média desses anos de 630 mg/l. (Tabela 7.1). Na Fig. 7.20 é clara a presença de valores elevados de cloretos ao longo da vala de São Filipe, da Breja e do Canedo, sendo contudo já bastante inferiores aos da mancha a oeste do parque de lamas.

Pelo facto do ião cloreto ser conservativo, isto é quimicamente pouco reactivo com o meio hidrogeológico, observa-se a sua presença por toda a área de estudo. É assim um bom indicador das linhas preferenciais de migração e de escoamento na área.

Quanto aos sulfatos, apesar de se encontrarem valores superiores ao VMA em diversos furos nas proximidades das valas de efluentes, a sua presença em teores superiores ao VMA é mais restrita que para o caso dos cloretos (Fig. 7.21). Verifica-se a existência de três picos de concentração bem demarcados nos furos 11, 16 e 19, localizados a jusante do parque de lamas da Uniteca.

Os sulfatos provêm dos processos de rejeição das indústrias da região, nomeadamente do parque de lamas da Uniteca, onde o sulfato de cálcio constitui 10 a 14% das lamas. Também os efluentes da Quimigal surgem com valores que atingem os 2300 mg/l de máximo, sendo o VMA das Normas Gerais de Descarga de Águas Residuais de 2000 mg/l.

A ligação do ião sulfato com os catiões maiores e com os metais pesados tem um papel muito importante na migração destes poluentes para zonas mais afastadas. Parte dos sulfatos são também, em ambientes redutores (Fig. 7.25), reduzidos a sulfuretos, conforme se pode constatar pelo teor em sulfuretos encontrado no furo 26 e pelo odor desagradável que caracteriza as águas nesta área. A redução drástica do valor do Eh da vala de São Filipe para a vala do Canedo será responsável pelo processo de redução dos sulfatos e possivelmente da matéria orgânica, acompanhado de libertação de gases das reacções. Nos furos onde o teor em sulfuretos é elevado, ocorre a precipitação deste elemento com os metais, reduzindo a sua presença em solução (Anexo IV, cf. furos 25 e 26).

A cartografia pontual da concentração de nitratos nas águas subterrâneas (Fig. 7.22) permite verificar que os valores mais elevados se concentram à volta da vala de S. Filipe.

Fenómenos de redução dos nitratos para outras formas reduzidas como o amónio devem também verificar-se na área envolvente da vala do Canedo. De facto, nesse local não se verificam teores elevados em nitratos e encontram-se 5,67 mg/l de amónio. O processo de redução dos nitratos dá-se em geral em ambientes moderadamente redutores (Fig. 7.25). Estes fenómenos têm alguma semelhança com a redução de sulfatos, sendo também consequência do meio redutor e do pH baixo (Fig. 7.24).

Uma das origens dos elevados teores de nitratos registados é o tipo de efluente líquido lançado na vala de São Filipe. A hipótese de contaminação consequente da fertilização do solo por práticas agrícolas é igualmente de admitir, sendo difícil distinguir as duas componentes. Das análises químicas efectuadas aos efluentes líquidos aí lançados, entre 1987 e 1991, os nitratos chegaram a ter concentrações de 5116 mg/l, isto é, cerca de cem vezes superiores às normas do Decreto-Lei nº 74/90.

Ainda no furo 26, zona de condições extremamente redutoras, verifica-se a presença de teores em azoto amoniacal na água dez vezes superiores ao VMA. Este facto deve-se muito possivelmente à redução dos nitratos que nesta área apresentam valores inferiores à média da área de estudo.

Quanto aos valores de sólidos dissolvidos totais, os valores mais elevados observam-se nos mesmos locais onde as concentrações de cloretos são mais elevadas.

### **Compostos orgânicos**

A análise dos compostos orgânicos teve como objectivo, à semelhança dos outros parâmetros, clarificar o impacte dos efluentes líquidos e dos parques de lamas das indústrias do Complexo Químico de Estarreja na qualidade das águas subterrâneas do aquífero



Quaternário superficial da região. Deste modo, os compostos orgânicos analisados foram os seguintes compostos, presentes nas rejeições industriais: o monoclorobenzeno, o nitrobenzeno, o benzeno, o cloreto de vinilo e o tetracloreto de carbono.

O facto de existirem compostos orgânicos nas águas subterrâneas provenientes de amostras recolhidas a uma profundidade média de cerca de 5,5 m é um sinal evidente de contaminação. Como se poderá verificar na análise de cada um dos orgânicos que a seguir se apresenta, para alguns compostos surgem valores muito acima dos valores guia indicados na legislação de diversos países europeus e dos EUA.

O Anexo IX do Decreto-Lei nº 74/90 que regula a "Qualidade da Água para Consumo Humano" não contém quaisquer referências aos parâmetros orgânicos analisados, pelo que a análise dos resultados dos teores em orgânicos será feita com base na lei dos países mais desenvolvidos neste domínio que são os Estados Unidos (Canter *et al.*, 1987 e EPA, 1990), a Alemanha (Lühr *et al.*, 1992) e a Holanda (EPA, 1992). À semelhança da legislação encontrada para outro tipo de elementos, também para os orgânicos não existe consenso quanto aos valores estabelecidos nos diferentes países.

A Tabela 7.6 apresenta os valores guia para os orgânicos analisados. No caso holandês, o valor indicado refere-se ao valor de concentração nas águas subterrâneas a partir do qual se deve proceder à sua recuperação. Do mesmo modo, os valores indicados pela EPA 1990 são valores que já indicam um grau de contaminação das águas necessitando de tratamento ("proposed action levels"). Por seu lado, os valores indicados por Canter *et al.* (1987) e por Lühr *et al.* (1992) são valores de padrão de qualidade pretendido para as águas subterrâneas ("ground water quality standards" e "einleiterichtwert") entendidos como equivalentes aos valores máximos admissíveis, a partir dos quais se considera haver contaminação. Nestes dois últimos países qualquer descarga de efluentes líquidos que seja directamente lançada na zona saturada ou vadosa do solo, deverá cumprir as mesmas normas de qualidade que as definidas para as águas subterrâneas.

Quanto ao monoclorobenzeno existe uma enorme discrepância entre os valores guia definidos pela Alemanha e pela Holanda, facto que dificulta a análise dos locais onde os valores se apresentam muito elevados. Não obstante, pode observar-se que em dois furos, o furo 11 e o furo 24, o teor em monoclorobenzeno é muito elevado. Mais uma vez o furo 24, já bastante afastado do Complexo, apresenta os maiores teores encontrados. A propagação deste composto em toda a área está também patente nos resultados das análises químicas efectuadas. A origem do monoclorobenzeno está no efluente líquido que sai da Isopor.

A Fig. 7.27 apresenta a cartografia pontual da concentração em monoclorobenzeno nas amostras de águas subterrâneas recolhidas em dois períodos distintos: Março e Novembro de 1994. Os furos 11 e 24 são os que apresentam águas mais contaminadas nestes elementos. Contudo, enquanto que o primeiro apresenta valores dentro dos limites definidos para a Alemanha, o furo 24 tem concentrações de cerca de 300 µg/l em ambas as campanhas. O aparecimento deste teor sem aparente continuidade com a água a montante levanta a dúvida da existência de uma descarga próxima desta zona que se desconhece. O furo 24 não só apresenta concentrações elevadas neste elemento mas também em benzeno e em tetracloreto de carbono. O facto da cota de amostragem estar muito próxima da cota da base do furo poderá em parte justificar as concentrações elevadas em compostos orgânicos clorados dada a sua tendência para migrar para as zonas mais profundas do aquífero. Não parece, contudo, que a profundidade de amostragem seja, por si só, capaz de justificar esta anomalia.

No que diz respeito aos teores em nitrobenzeno encontrados nas águas subterrâneas (Fig. 7.28), apenas na campanha de Março de 1994 se observaram concentrações elevadas. Os furos mais afectados permitem confirmar a circulação deste composto na vala de S. Filipe. Assinala-se a presença deste composto no furo 28, perto da escola primária, com a concentração de 32 µg/l

Quanto ao benzeno, detectou-se a sua presença em quase todos os furos amostrados. Os valores mais elevados são os dos furos 11, 24, 29 e 38, localizados a oeste do Complexo. Mais uma vez se nota existirem concentrações algo elevadas no centro de Estarreja, no furo

28. Este facto poderá dever-se a contaminação de óleos ou gasolina de estações situadas naquela zona.

O benzeno e o nitrobenzeno são compostos existentes nos efluentes líquidos da Quimigal. A detecção dos teores mais elevados nas proximidades da vala de São Filipe corresponde ao transporte desse tipo de efluentes ao longo de vários anos.

Tabela 7.6 - Valores guia de concentrações em compostos orgânicos para as águas subterrâneas

<i>Elemento</i>	<i>Estados Unidos</i>	<i>Alemanha</i>	<i>Holanda</i>
Monoclorobenzeno	-	50,0 µg/l <sup>c</sup>	1,0 µg/l <sup>d</sup>
Nitrobenzeno	20,0 µg/l <sup>a</sup>	50,0 µg/l <sup>c</sup>	-
Benzeno	5,0 µg/l <sup>b</sup>	5,0 µg/l <sup>c</sup>	1,0 µg/l <sup>d</sup>
Cloreto de vinilo	5,0 µg/l <sup>b</sup>	-	-
Tetracloro de carbono	5,0 µg/l <sup>b</sup>	-	-

<sup>a</sup> valor indicador da necessidade de recuperação, EPA (1990)

<sup>b</sup> valor máximo admissível, Canter *et al.* (1987)

<sup>c</sup> valor máximo admissível, Lühr *et al.* (1992)

<sup>d</sup> valor indicador da necessidade de recuperação, EPA (1992)

A cartografia pontual da concentração em cloreto de vinilo nas águas subterrâneas (Fig. 7.30) permite verificar que os seus valores só são superiores ao limite de detecção em dois furos. Assim, não constitui motivo de preocupação face aos resultados obtidos. Na campanha de Novembro de 1994, é evidenciada a sua presença apenas nos furos localizados perto da vala da Breja, onde circulam os efluentes líquidos da Cires contendo este composto.

O tetracloro de carbono apenas apresenta valores superiores ao limite de detecção no furo 24. Não foi confirmada a sua presença nas análises químicas da campanha de Novembro de 1994.

Sintetizando, os resultados obtidos para os compostos orgânicos, efectuados com base numa amostragem realizada em quinze furos, evidenciam a sua presença para todos os compostos

analisados. Desta amostragem, o cloreto de vinilo surge com menos relevo, com todos os resultados abaixo do limite de detecção. O tetracloreto de carbono só foi encontrado num furo, mas com valor superior ao valor guia máximo. O benzeno, o nitrobenzeno e o monoclorobenzeno apresentam valores claramente superiores aos valores guia em alguns furos, concentrando a sua presença na área central do estudo, principalmente representada pelos furos 11, 22, 24 e 38. Tal como para os restantes elementos analisados, também a distribuição espacial dos orgânicos surge controlada por diversas condicionantes químicas, como por exemplo as variações de pH, Eh e ainda pela presença de outros iões na água.

## **7.8 MODELAÇÃO MATEMÁTICA DO ESCOAMENTO NO AQUÍFERO**

### **7.8.1 Objectivos gerais**

A modelação matemática do escoamento do aquífero Quaternário superficial da região de Estarreja foi desenvolvida atendendo aos seguintes dois objectivos principais:

1. Contribuir para a compreensão do comportamento do aquífero do ponto de vista hidrodinâmico, quantificando as suas principais variáveis e, desse modo, obtendo uma aproximação do transporte de poluentes resultante apenas dos processos de convecção e de dispersão hidrodinâmica; e
2. Servir de suporte para a determinação de medidas de controlo hidráulico da poluição através da realização de cenários de contenção ou de recuperação das áreas afectadas pela poluição. A modelação matemática permitiu simular, com base nas propriedades do aquífero, a contenção da pluma principal de contaminação por meio de captações e a sua reabilitação. A posição e caudal óptimo de extracção das captações foram determinados recorrendo à utilização integrada de modelos analíticos e numéricos, conforme se descreve nas secções seguintes.

A modelação do escoamento do aquífero Quaternário superficial foi efectuada pela aplicação do modelo matemático MODFLOW.

### **7.8.2 Apresentação do modelo de escoamento utilizado**

#### **7.8.2.1 Generalidades**

O modelo MODFLOW foi desenvolvido pelo United States Geological Survey (McDonald e Harbaugh, 1988). O modelo encontra-se escrito em Fortran 77.

O MODFLOW é um modelo de diferenças finitas que permite simular o escoamento em sistemas uni, bi e tridimensionais, em aquíferos confinados e não-confinados, em regime transitório ou permanente. O modelo utiliza um método de diferenças finitas, sendo o domínio do estudo dividido numa malha centrada no centro das células (*block-centered grid*, em terminologia anglo-saxónica), permitindo representar sistemas hidrogeológicos anisotrópicos, heterogéneos e estratificados.

A equação tridimensional do escoamento subterrâneo utilizada pelo modelo é:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) - W = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (7.1)$$

onde  $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$ ,  $K_{zz}$  são os valores de condutividade hidráulica ao longo dos eixos xx, yy e zz ( $Lt^{-1}$ )

$h$  é a cota piezométrica (L)

$W$  é o volume de escoamento por unidade de volume ( $t^{-1}$ )

$S_s$  é o coeficiente de armazenamento específico das formações geológicas ( $L^{-1}$ )

$t$  é o tempo (t)

A equação (7.1) juntamente com a especificação das condições do fluxo e/ou da piezometria inicial nas fronteiras e, ainda, das condições iniciais, constituem a representação matemática do sistema do escoamento subterrâneo.

#### 7.8.2.2 Descrição da estrutura do modelo

O MODFLOW está organizado numa estrutura modular que consiste num programa principal com um conjunto de subrotinas ou módulos. Os módulos estão agrupados em "packages" cada um responsável por simular uma parte do sistema hidrológico.

A representação conceptual da estrutura do aquífero no modelo é conseguida através da sua individualização em diferentes camadas, que permitem simular níveis confinados, não-confinados e uma combinação entre ambos. A discretização do aquífero é feita por células definidas por linhas e colunas, e em camadas.

A representação conceptual do sistema aquífero, no modelo MODFLOW, é efectuada por discretização em células, que se dividem em três grupos distintos:

- ◆ células inactivas ou sem fluxo: são células onde nunca se verifica entrada ou saída de fluxo, isto é células de transmissividade nula;
- ◆ células de nível piezométrico constante: são células onde o nível piezométrico é definido como um valor fixo que é mantido durante toda a simulação;
- ◆ células de nível piezométrico variável: são células onde é atribuído um valor piezométrico inicial, que pode variar.

As condições de fronteira e iniciais são definidas por representações em células de diferentes tipos. Por exemplo, numa área com uma fronteira impermeável, a representação é feita através de células inactivas. Por outro lado, células de nível constante permitem representar áreas de recarga como, por exemplo, a presença de um rio onde o nível da superfície é constante e tem cota mais elevada que a superfície piezométrica do aquífero. No caso da superfície média do rio ter uma cota mais baixa que a da superfície piezométrica do aquífero, será o aquífero a recarregar o rio, sendo igualmente representado por células de nível constante.

A discretização na vertical pode ser representada especificando o número de camadas a utilizar - caso se pretendam estudar vários sistemas aquíferos - os seus parâmetros hidráulicos e a espessura de cada camada. Esta última característica pode ser variável no espaço, correspondendo a diferentes espessuras de uma mesma camada.

A caracterização de cada uma das células depende de um conjunto de dados de entrada necessários para activar o modelo, que se descrevem:

- ◆ níveis piezométricos iniciais;
- ◆ transmissividade horizontal;
- ◆ condutividade hidráulica;

- ◆ coeficiente de armazenamento;
- ◆ drenância;
- ◆ nível do topo e da base do aquífero.

Os efeitos de captação de água do aquífero através de furos (ou a adição de água ao aquífero) são simulados num processo paralelo onde se define, para cada célula, o caudal que é captado, processo esse que é posteriormente integrado no programa principal.

Os resultados do modelo são apresentados em termos dos valores dos níveis piezométricos no centro de cada célula, e do balanço hídrico do sistema aquífero para cada período de tempo simulado.

As potencialidades do modelo resultam da eficaz análise que é desenvolvida para os diversos factores condicionantes do escoamento permitindo integrar os caudais de extracção de captações com os processos de recarga provenientes de rios, a percolação através de camadas com diferentes propriedades e, ainda, considerar a recarga por precipitação.

### ***7.8.3 Modelo conceptual do aquífero analisado***

O aquífero modelado corresponde ao aquífero Quaternário superficial composto pelas areias finas a médias que maioritariamente afloram na região (Figs. 7.2 e 7.3). O modelo é composto por uma camada. A área delimitada para modelação matemática do escoamento encontra-se representada na Fig. 7.1. É formada por 46 x 50 células quadradas com 100 m de lado, representadas na Fig. 7.31.

O modelo conceptual definido para a área considera as seguintes condições de fronteira (Fig. 7.31): lateralmente, o aquífero encontra-se confinado na área inferior leste pelo afloramento dos xistos antigos (Fig. 7.2) que constituem uma fronteira impermeável. Ainda no limite leste, mas na área mais a norte, o modelo admite a entrada de fluxo no sistema, representando um conjunto de pequenas linhas de água efluentes da ribeira da Sardinha (Fig.



7.1). A norte, o modelo é delimitado por uma fronteira impermeável, uma vez que nos níveis piezométricos utilizados para a calibração (Fig. 7.9), as linhas de fluxo são paralelas ao limite norte do modelo, não havendo nem entrada nem saída de fluxo. A sul e a oeste o modelo é aberto, tendo células de potencial constante.

No que diz respeito às condições iniciais, foram introduzidos os níveis piezométricos iniciais para cada célula, com base na interpolação espacial dos valores médios registados entre Outubro de 1993 e Fevereiro de 1994 (Tabela 7.4). Dada a importância da vala da Breja, como única linha de água presente durante todo o ano, consideram-se as células que a atravessam de nível piezométrico constante. A influência do rio Antuã foi considerada nula para a modelação do aquífero Quaternário superficial, dada a sua localização sobre os xistos antigos e, portanto, a inexistência de uma interface directa com o aquífero.

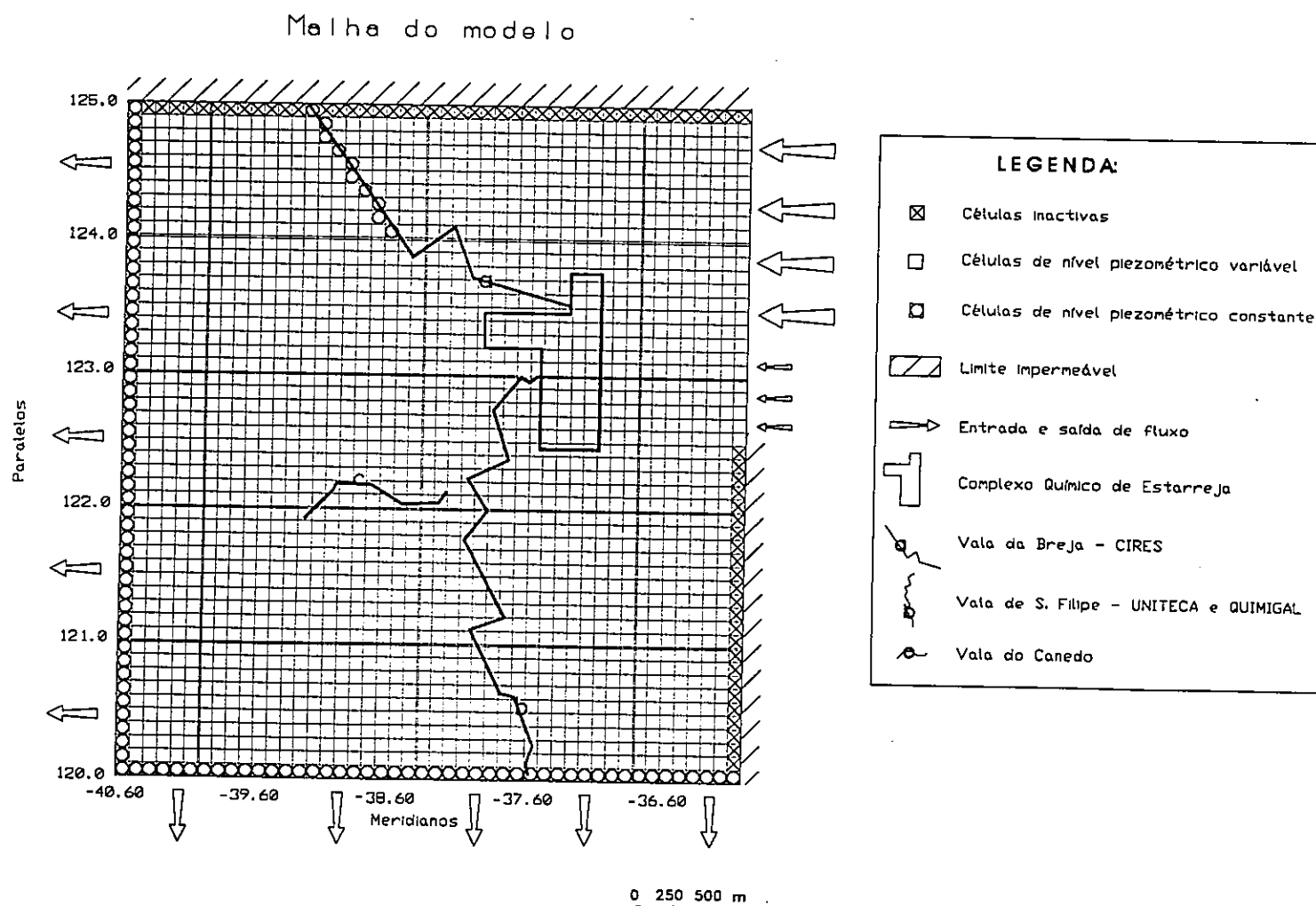


Fig. 7.31 - Malha utilizada para a modelação matemática, com indicação das células activas, de potencial constante e variável, e das células inactivas

Uma vez que a evolução dos níveis piezométricos revela uma aparente estabilização (Fig. 7.10), o modelo foi calibrado considerando o escoamento em regime permanente.

#### ***7.8.4 Determinação dos dados de entrada do modelo de escoamento***

##### *7.8.4.1 Dados gerais*

Os dados de entrada introduzidos para a execução do modelo de escoamento foram os seguintes:

- ◆ cotas piezométricas iniciais em cada célula → ver Fig. 7.9
- ◆ cota do topo do aquífero → ver Fig. 7.32
- ◆ cota da base do aquífero → ver Fig. 7.33
- ◆ tipo de aquífero → Livre
- ◆ condições de fronteira → ver Fig. 7.31
- ◆ condutividade hidráulica horizontal
- ◆ recarga → modelo BALSEQ
- ◆ extracções → ver Fig. 7.34

Os primeiros quatro conjuntos de dados foram determinados com os resultados obtidos nas campanhas de monitorização que precederam a modelação matemática (até Fevereiro de 1994). As condições de fronteira adoptadas foram as referidas na secção anterior. Nas secções seguintes apresentam-se os cálculos efectuados para a determinação da recarga e das extracções na área. O modelo foi calibrado com base no ajuste, pelo método de tentativa e erro, dos valores de condutividade hidráulica.

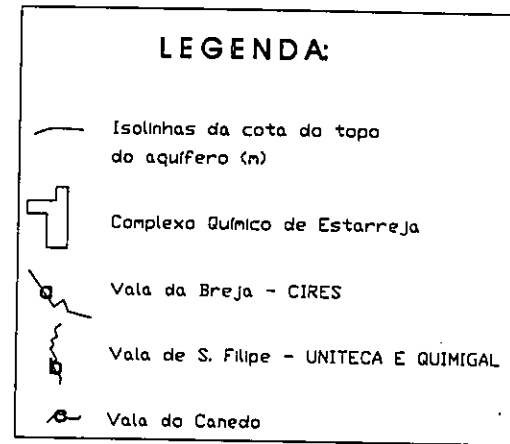
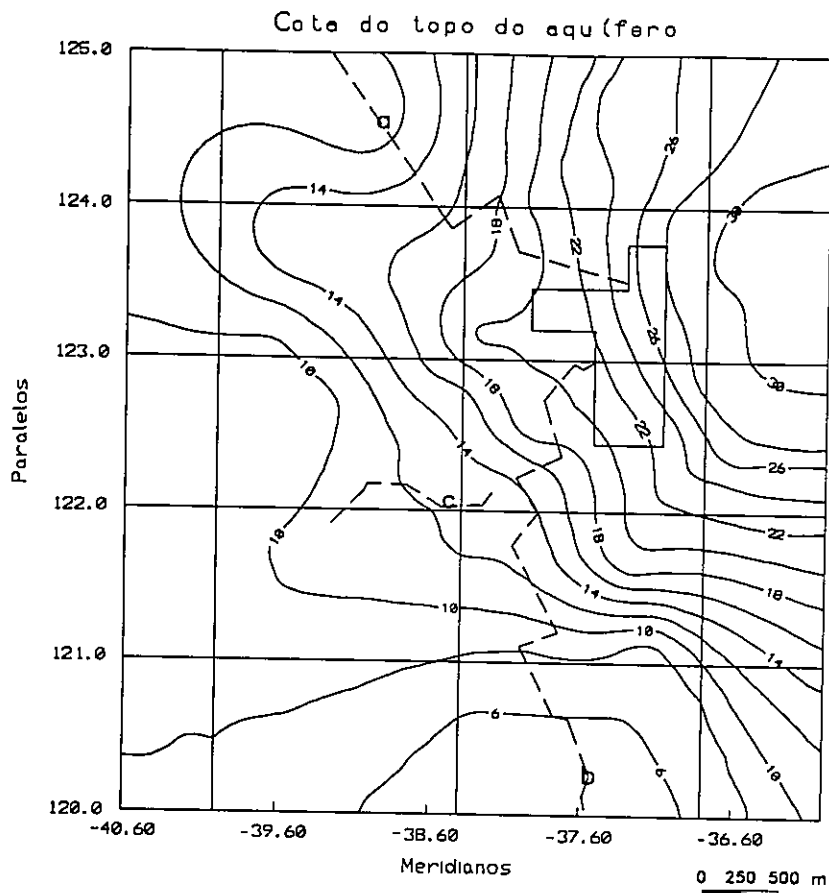


Fig. 7.32 - Isolinhas da cota do topo do aquífero

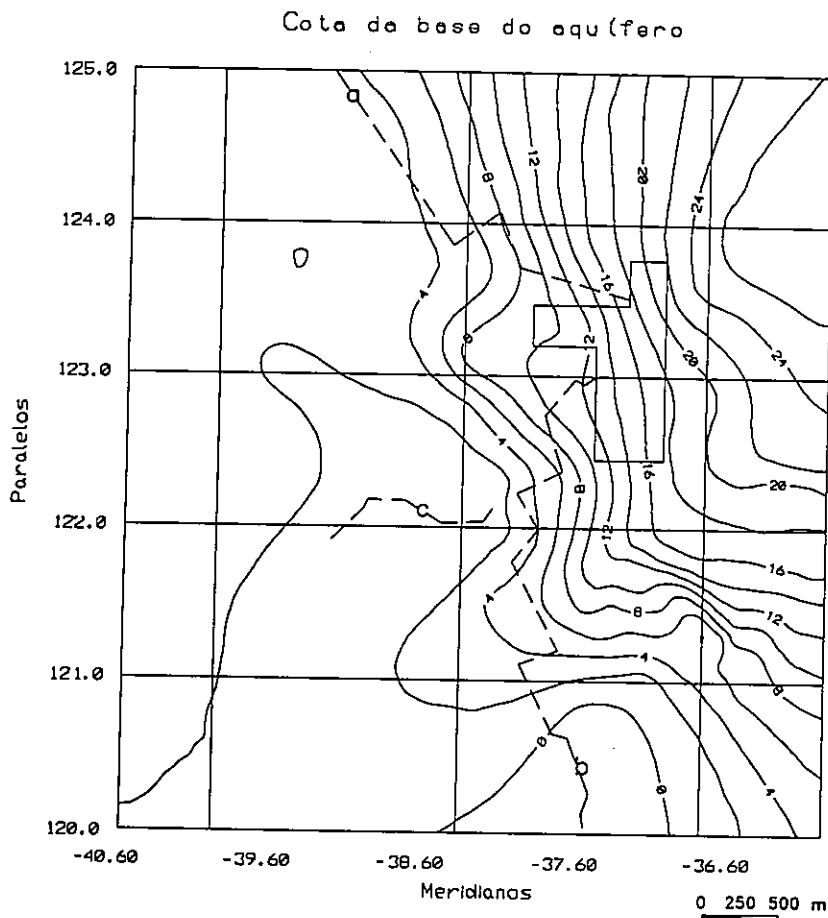


Fig. 7.33 - Isolinhas da cota da base do aquífero

### 7.8.4.2 Cálculo da recarga

Os métodos utilizados para o cálculo da recarga do aquífero Quaternário superficial de Estarreja foram os desenvolvidos em Lobo-Ferreira (1982), Lobo-Ferreira e Rodrigues (1988), Lobo-Ferreira e Oliveira (1993) e Vermeulen *et al.* (1993). A base conceptual para a avaliação da recarga é a subjacente ao modelo matemático do balanço hídrico sequencial diário BALSEQ, que usa como dados de entrada as seguintes variáveis:

- ◆ precipitação diária;
- ◆ evapotranspiração potencial mensal;
- ◆ número característico do escoamento (superficial) - NC;
- ◆ máxima quantidade de água sujeita a evapotranspiração nas camadas superficiais do solo - AGUT;
- ◆ humidade do solo no primeiro dia de cálculo.

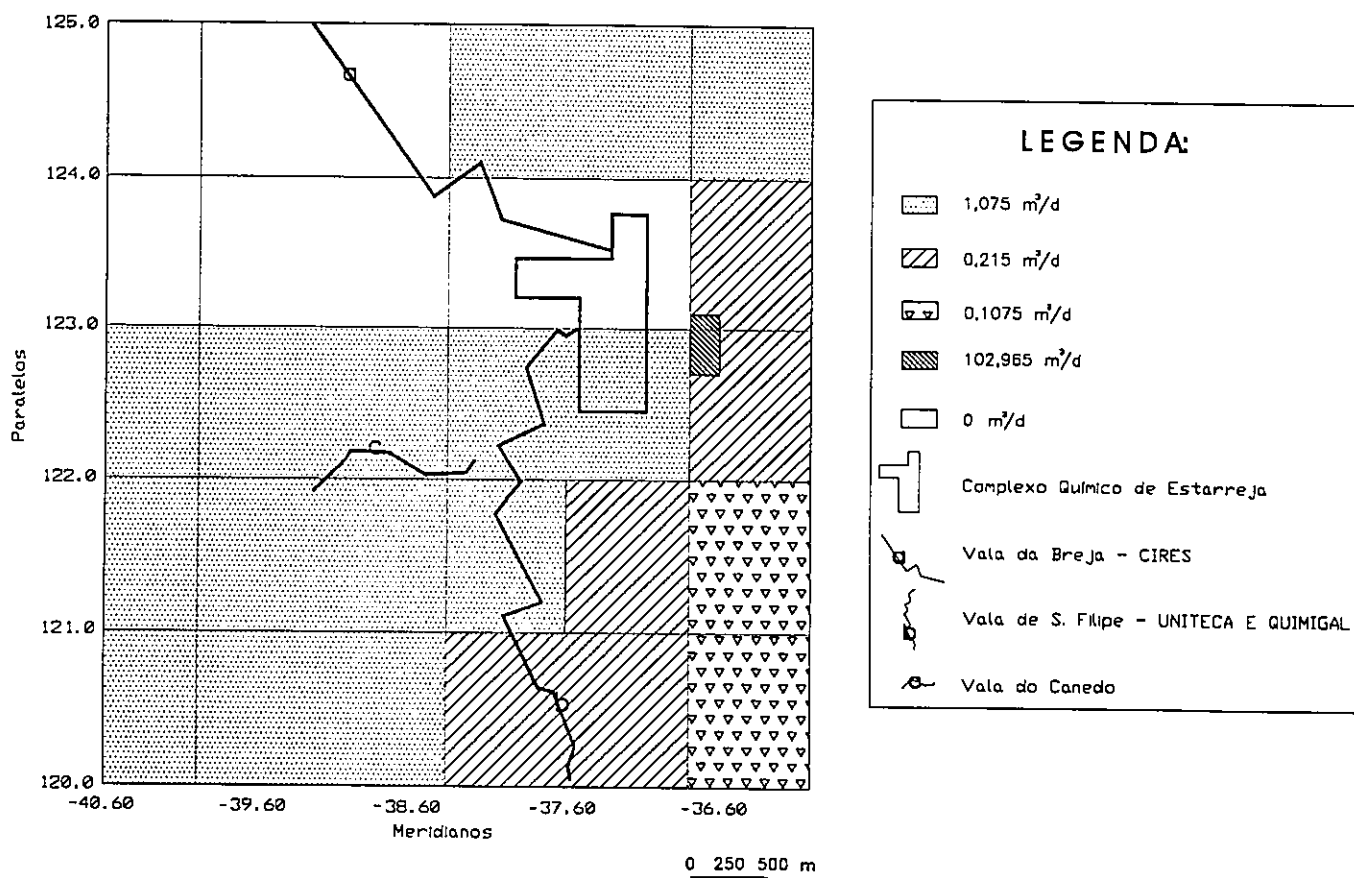


Fig. 7.34 - Representação esquemática das extracções de águas subterrâneas no aquífero Quaternário de Estarreja

A avaliação do escoamento superficial foi efectuada de acordo com o método de cálculo do número característico de escoamento do U.S. Soil Conservation Service (USSCS). O método pode ser sumariamente descrito do seguinte modo:

- ◆ determinação do tipo ou tipos de solos existentes na bacia hidrográfica e sua classificação de acordo com as tabelas do USSCS (os solos são classificados de acordo com o escoamento superficial que produzem);
  - ◆ caracterização do uso do solo e do tipo de ocupação florestal da bacia;
  - ◆ avaliação ponderada do número característico do escoamento da bacia - NC;
- determinação da precipitação útil ( $P_u$ ) para escoamento superficial (ESC) a partir da precipitação total ( $P_t$ ) pela equação:

$$P_u = \frac{25,4(P_t / 25,4 - 200 / NC + 2)^2}{P_t / 25,4 + 800 / NC - 8} \quad (\text{em mm}) \quad (7.2)$$

Consideram-se as perdas iniciais de precipitação de modo a permitir a saturação do nível superior do solo, no início das chuvadas. Por essa razão, para o cálculo do escoamento superficial, são apenas consideradas as chuvadas que excedem o valor mínimo necessário para saturar a camada superficial do solo, produzindo posteriormente escoamento. A tabela de valores considerada corresponde à de um solo medianamente saturado.

O valor da precipitação total (mm) a partir do qual se produz escoamento superficial depende do tipo de solo e da sua ocupação. Este facto é considerado no modelo em função do número característico do escoamento NC, de acordo com a equação:

$$P_t > 5080/NC - 50,8 \quad (\text{em mm}) \quad (7.3)$$

Se a precipitação diária for inferior a  $P_t$  será totalmente adicionada ao valor da humidade superficial do solo, sendo evapotranspirada em seguida até ao valor máximo da evapotranspiração diária.

Se a precipitação diária exceder o valor mínimo obtido pela equação (7.3), o modelo calcula

o escoamento superficial de acordo com a equação (7.2) e utiliza o restante volume hídrico precipitado para satisfazer as necessidades diárias da evapotranspiração, aumentando com o remanescente o valor da humidade do solo. Estas três variáveis são calculadas em sequência.

A recarga profunda do aquífero ocorre sempre que a humidade do solo excede o valor inicialmente calculado para a variável AGUT. O excesso de água constituirá o valor diário da recarga do aquífero. Neste modelo, a variável AGUT é calculada como a coluna de água (em mm) necessária para incrementar a humidade do solo do teor mínimo de humidade, correspondente à humidade higroscópica do solo, até ao valor máximo correspondente à retenção específica. No cálculo da variável AGUT considera-se toda a profundidade do solo sujeita a evapotranspiração (i.e. da superfície do solo até à profundidade média das raízes).

A profundidade de solo sujeita à transpiração das plantas depende do tipo de cultura. Para plantas de pequeno porte a profundidade máxima das raízes não excede 0,5 a 0,7 m. Para culturas de maior porte, por exemplo para árvores de fruto, a profundidade das raízes pode atingir 2 a 3 m.

Vermeulen *et al.* (1993) desenvolveram, com base no modelo BALSEQ, um método de extrapolação baseado na determinação de parâmetros de regressão para o melhor ajustamento dos valores calculados pelo modelo BALSEQ, por equações do tipo exponencial. Estas equações foram determinadas e calibradas a partir de 47 diferentes situações de aplicação do modelo em Portugal.

Os cálculos da recarga para Estarreja, dada a inexistência de dados de precipitações diárias, seguiram a metodologia descrita em Vermeulen *et al.* (1993), onde se utilizam valores médios de precipitação.

A análise preliminar da área em estudo permitiu confirmar a aplicabilidade do modelo à região uma vez que a área é composta por formações porosas e as inclinações do terreno são pouco acentuadas.

Tabela 7.7 - Tipo de solo, derivado da carta de solos de Portugal para a determinação do número de escoamento, segundo Vermeulen *et al.* (1993)

# no mapa de tipo de solo	Tipo de solo	# no mapa de tipo de solo	Tipo de solo	# no mapa de tipo de solo	Tipo de solo	# no mapa de tipo de solo	Tipo de solo
1	C	10	B	19	D	28	D
2	D	11	B	20	D	29	D
3	D	12	B	21	D	...	...
4	D	13	C	22	D	...	...
5	C	14	C	23	D	...	...
6	A	15	D	24	D	194	B
7	A	16	D	25	D	195	B
8	B	17	D	26	D	196	D
9	B	18	C	27	D	197	D

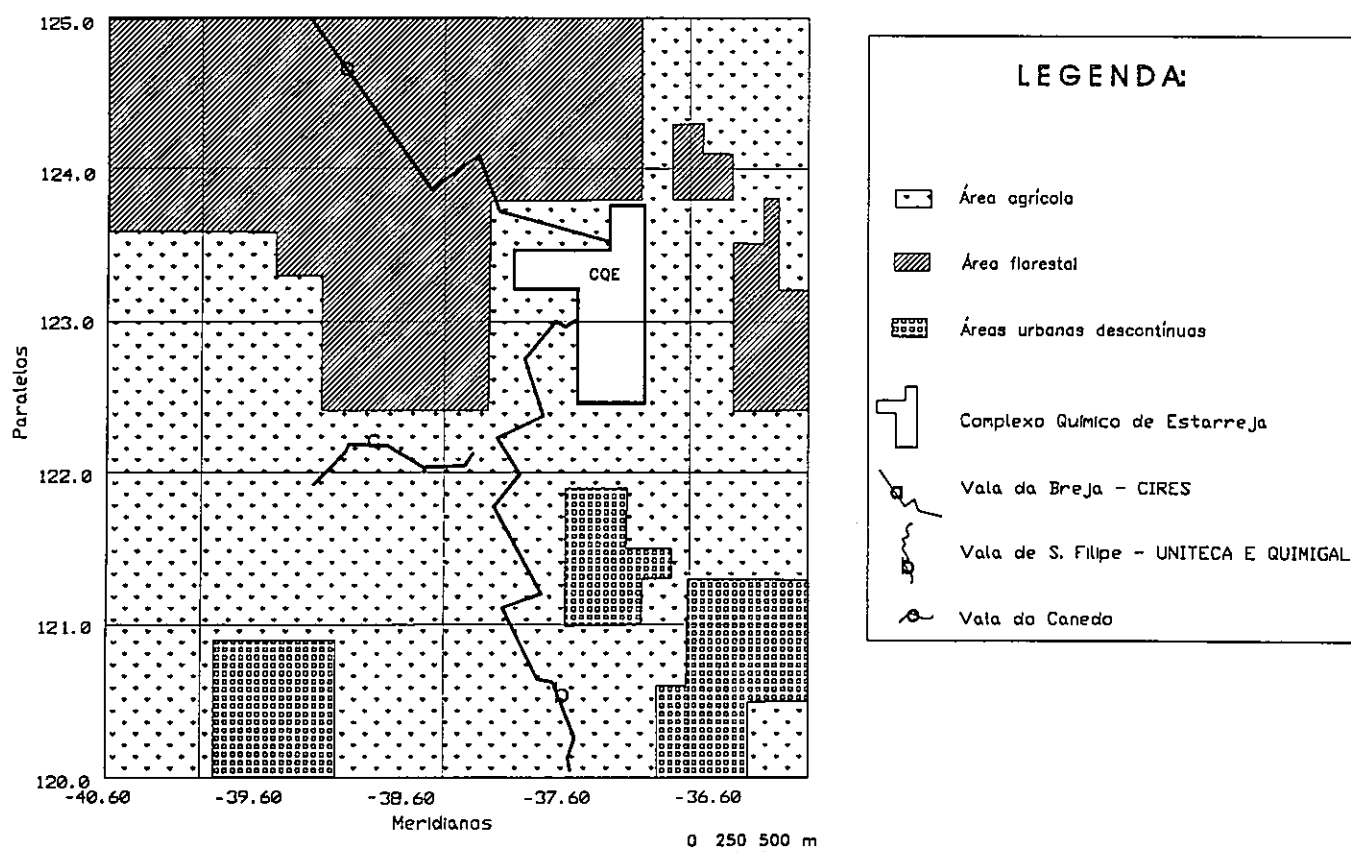


Fig. 7.35 - Representação esquemática da ocupação do solo na área analisada

Tabela 7.8 - Número característico do escoamento e profundidade aproximada das raízes das plantas, segundo Vermeulen *et al.* (1993)

Descrição	Profundidade aproximada das raízes das plantas (mm)	NC			
		Tipo de solo			
		A	B	C	D
Tecido urbano contínuo	0	100	100	100	100
Tecido urbano descontínuo		69	80	86	89
Zonas industriais, comerciais e de equipamentos gerais		85	90	92	94
Redes rodoviárias e ferroviárias e terrenos associados		82	88	93	94
Zonas portuárias		81	88	91	93
Aeroportos		98	98	98	98
Pedreiras		250	81	88	91
Áreas de rejeitados					
Áreas de construção	1000				
Espaços urbanos verdes					
Zonas de desporto e de lazer	500	44	65	76	82
Terra arável não irrigada					
Terra arável permanentemente irrigada		60	73	80	85
Arrozais	600				
Vinhas	1300				
Pomares	1500	62	74	82	85
Oliveiras	1300				
Prados	800	38	61	77	83
Culturas anuais associadas a culturas permanentes	1000				
Sistemas culturais complexos		62	74	82	85
Áreas predominantemente agrícolas com áreas de vegetação natural	1200	46	61	72	77
Áreas agroflorestais	2750				
Florestas de folhosas					
Florestas de coníferas		36	60	70	76
Florestas mistas					
Pastos naturais	800				
Pântanos e charnecas	500	30	58	71	78
Vegetação esclerófito	600				
Transição floresta-arbustos	1500	56	75	86	91
Praias, dunas e areias	250	30	60	70	80
Rocha nua	0	100	100	100	100
Áreas esparsamente vegetadas	250				
Áreas áridas		30	58	71	78
Pântanos interiores					
Turfeiras		90	92	94	96
Sapais					
Salinas	0				
Zonas intertidais					
Cursos de água					
Planos de água		100	100	100	100
Lagunas					
Estuários					



Procedeu-se para a aplicação do modelo à caracterização das variáveis referentes ao tipo de solo e à utilização do solo. Consideraram-se os seguintes três tipos de ocupação do solo, com base na carta de Estarreja dos Serviços Cartográficos do Exército e no reconhecimento da região (Fig. 7.35): (1) zona agrícola; (2) zona florestal e (3) zona urbana descontínua. O tipo de solo da região é classificado como tipo B, através da carta de classificação de solos do País, para 197 diferentes tipos de solos. A Tabela 7.7 apresenta um extracto da classificação do tipo de solos onde se inserem os solos da área analisada.

O número característico do escoamento, NC, considerado foi seleccionado com base no tipo e ocupação dos solos, de acordo com a classificação das tabelas do USSCS. O valor do NC para os três tipos de cobertura são 60, 73 e 80 (Tabela 7.8) para a ocupação florestal, agrícola e urbana descontínua, respectivamente.

O cálculo da recarga foi efectuado com base na metodologia descrita por Vermeulen *et al.* (1993), que se transcreve de forma sucinta. Para mais informações sobre o método original desenvolvido para a estimação da recarga remete-se para a leitura dos documentos originais.

O valor da recarga de aquíferos é calculado com base na seguinte expressão:

$$RAQ = P - ESC - EVR \quad (\text{em mm}) \quad (7.4)$$

onde P é a precipitação total, ESC é o escoamento superficial e EVR é a evapotranspiração real.

Os valores de precipitação utilizados para o cálculo da recarga são os valores médios registados entre 1956 e 1977 (correspondente a vinte e um anos hidrológicos) nos registos efectuados durante o único período de funcionamento da estação hidrológica de Estarreja (40°47' N; 8°35' W). O valor médio de precipitação da estação de Estarreja, para os anos referidos, é de 1151 mm/ano.

De acordo com Vermeulen *et al.* (1993), a relação entre o escoamento superficial (mm) e a

precipitação (mm) é dada pela expressão:

$$ESC = a (P/100)^b \quad (7.5)$$

onde a e b são variáveis que dependem do valor do NC, definidas do seguinte modo:

Para  $NC < 80$

$$\log a = 0,1407 NC - 12,04$$

$$b = - 0,082 NC + 9,11$$

Para  $80 \leq NC < 90$

$$\log a = 0,1399 NC - 12,04$$

$$b = - 0,082 NC + 9,11$$

Para  $NC \geq 90$

$$\log a = 0,1459 NC - 12,59$$

$$b = - 0,078 NC + 8,8$$

Com base nos valores calculados para o NC referente aos três tipos de ocupação do solo, calcularam-se para as variáveis a e b os seguintes valores:

NC = 60 (zona florestal)

$$a \cong 2,5 \times 10^{-4}$$

$$b = 4,19$$

NC = 73 (zona agrícola)

$$a \cong 0,017$$

$$b = 3,124$$

NC = 80 (zona urbana descontínua)

$$a \cong 0,1419$$

$$b = 2,55$$

Determinados os valores de  $a$  e  $b$  para os diversos casos analisados podem calcular-se os valores para o escoamento superficial através da expressão (7.5). Obtém-se:

$$\text{ESC (NC = 60)} = 6,980 \text{ mm}$$

$$\text{ESC (NC = 73)} = 35,095 \text{ mm}$$

$$\text{ESC (NC = 80)} = 72,065 \text{ mm}$$

Em relação à evapotranspiração real, para os diferentes casos de NC, a expressão definida pelos autores acima referidos para o cálculo é:

$$\text{EVR} = c (1 - e^{-\text{IS}/c}) \quad (7.6)$$

onde IS é o valor da infiltração superficial ( $\text{IS} = \text{P} - \text{ESC}$ )

$c$  é um parâmetro que depende da variável AGUT, segundo a expressão:

$$c = 118 \text{ AGUT}^{0,388} \quad (7.7)$$

AGUT é uma variável que representa a diferença entre o valor da retenção específica ( $\theta_s$ ) e o do ponto de emurchecimento permanente ( $\theta_{wp}$ ), multiplicada pela profundidade das raízes das plantas:

$$\text{AGUT} = (\theta_s - \theta_{wp}) \times \text{prof. raízes das plantas} \quad (7.8)$$

O tipo de solo da região de Estarreja, obtido da carta de solos de Portugal (CNA, 1978), corresponde ao nº 12, equivalente a um solo do tipo B (Tabela 7.7, cf. Vermeulen *et al.*, 1993). Este tipo de solo corresponde, segundo os autores do mesmo trabalho a uma diferença de  $\theta_s - \theta_{wp}$  de 9% (Tabela 7.9).

Uma vez efectuada a classificação da ocupação do solo na região e determinado o respectivo NC pode-se, através da Tabela 7.8, apresentado pelos mesmos autores, obter a profundidade

aproximada das raízes das plantas. Assim, segundo a expressão (7.8):

AGUT (zona florestal) = 247,5 mm

AGUT (zona agrícola) = 45 mm

AGUT (zona urbana descontínua) = 100 mm

No caso da zona urbana descontínua, foi considerado um valor padrão médio de AGUT igual a 100 mm, uma vez que se verifica a presença de pequenas áreas de cultivo, sem impermeabilização do solo, no interior da área urbana.

Tabela 7.9 -  $\theta_s - \theta_{WP}$  derivado da carta de solos de Portugal para a determinação do AGUT, segundo Vermeulen *et al.* (1993)

# no mapa de tipo de solo	$\theta_s - \theta_{WP}$	# no mapa de tipo de solo	$\theta_s - \theta_{WP}$	# no mapa de tipo de solo	$\theta_s - \theta_{WP}$	# no mapa de tipo de solo	$\theta_s - \theta_{WP}$
1	0,15	10	0,09	19	0,14	28	0,15
2	0,14	11	0,09	20	0,14	29	0,09
3	0,13	12	0,09	21	0,14	...	...
4	0,12	13	0,15	22	0,14	...	...
5	0,15	14	0,15	23	0,14	...	...
6	0,09	15	0,14	24	0,14	194	0,10
7	0,09	16	0,14	25	0,14	195	0,09
8	0,09	17	0,15	26	0,09	196	0,13
9	0,11	18	0,15	27	0,12	197	0,14

Com base na expressão (7.7) obtém-se,

c (zona florestal) = 1001,4

c (zona agrícola) = 516,8

c (zona urbana descontínua) = 704,5

O valor da precipitação subtraído do valor do escoamento superficial permite obter o da infiltração superficial (IS), isto é,  $P - ESC = IS$ . Obtiveram-se assim os seguintes valores:

IS (zona florestal) = 1144 mm

IS (zona agrícola) = 1116 mm

IS (zona urbana descontínua) = 1079 mm

A evapotranspiração real, calculada a partir da expressão (7.6), é a seguinte:

EVR (zona florestal) = 682 mm

EVR (zona agrícola) = 457 mm

EVR (zona urbana descontínua) = 552 mm

Com base na expressão (7.4), obtiveram-se finalmente os seguintes valores de recarga, para áreas com diferentes usos do solo:

RAQ (zona florestal) = 462 mm/ano

RAQ (zona agrícola) = 659 mm/ano

RAQ (zona urbana descontínua) = 527 mm/ano

Os valores obtidos para a recarga utilizando a metodologia acima descrita, foram introduzidos como dados de entrada do modelo de escoamento.

#### *7.8.4.3 Cálculo das extracções*

O cálculo das extracções na área em estudo foi efectuado com base num levantamento geral da zona visando determinar as áreas onde existem furos de captação ou poços e os valores aproximados de captação.

Em primeiro lugar foram identificadas as áreas onde não existem furos ou poços que correspondem a uma zona de ocupação florestal, designada por "Deserto", localizada no quadrante NW da área (Fig. 7.34). Nessa área consideraram-se inexistentes as extracções. Também na área ocupada pelas fábricas do Complexo Químico de Estarreja se atribuiu um volume captado nulo, uma vez que presentemente as indústrias utilizam águas superficiais

para o seu abastecimento ou captações localizadas no aquífero Cretácico.

Após a identificação das áreas sem extracções significativas, localizaram-se as captações da Câmara Municipal de Estarreja, que exploram o aquífero Quaternário em estudo. O valor de extracção obteve-se com base em dados do GEPAT (1989), posteriormente confirmados pela Câmara Municipal de Estarreja. Segundo aquele inquérito, as extracções de água subterrânea para o abastecimento doméstico e industrial no Concelho de Estarreja são de  $307 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{ano}$ . As extracções concentram-se na área onde estão instalados os furos de captação da Câmara, correspondente a 8 hectares (8 malhas do modelo com 100 m de lado). O valor da extracção considerado para cada malha foi de cerca de  $100 \text{ m}^3/\text{dia}$  (Fig. 7.34).

Além destes dois casos, a área total de estudo foi ainda subdividida em três zonas com diferentes taxas de exploração (Fig. 7.34): (1) a área agrícola; (2) a área correspondente à zona urbana descontínua (onde existem captações de particulares) e mista entre agrícola e urbana e (3) na área onde a espessura do aquífero Quaternário é muito baixa ou mesmo nula, pelo que se considerou baixo o valor total das extracções.

No que diz respeito à área agrícola, de acordo com Cristo (1985), as extracções anuais para o regadio são estimadas em cerca de  $170 \text{ hm}^3$ , para uma área de  $650 \text{ km}^2$ . Este valor corresponde a cerca de  $261 \text{ mm/ano}$ . Uma vez que a simulação matemática se processou com base nos níveis piezométricos inverniais, altura em que as extracções são muito inferiores à média anual, multiplicou-se o valor das extracções médias por um factor de 15%. Para células de 100 m de lado, o valor diário de extracções considerado é de  $1,075 \text{ m}^3/\text{célula}$ , para as áreas de exploração agrícola.

Em relação à área coberta por urbanização descontínua, intercalada com pequenos campos agrícolas, considerou-se que o valor das extracções corresponde a cerca de 20% ( $0,215 \text{ m}^3/\text{d}$ ) do valor estimado para as áreas agrícolas.

Por último, as áreas onde a espessura saturada do aquífero é muito baixa, o valor das

extracções foi considerado metade do valor anterior (0,1075 m<sup>3</sup>/d).

### 7.8.5 Resultados finais da calibração do modelo de escoamento

A calibração do modelo de escoamento foi feita com base na análise da sensibilidade (por tentativa e erro) dos valores da condutividade, tendo-se comparado os níveis piezométricos calculados com a média dos níveis piezométricos registados até Fevereiro de 1994 (6 registos). Os resultados obtidos para a superfície piezométrica do modelo são apresentados na Fig. 7.36.

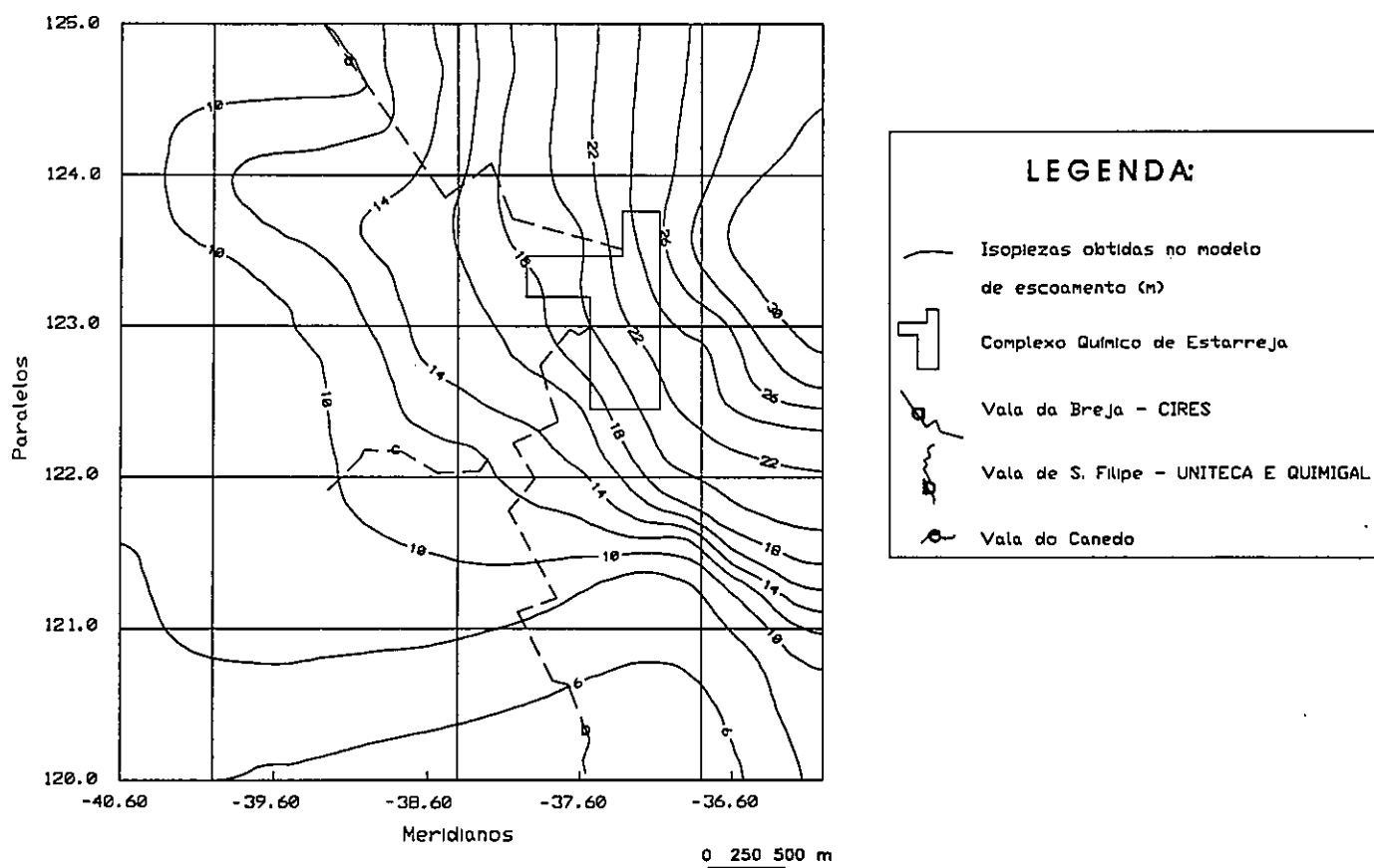


Fig. 7.36 - Isopiezas obtidas no modelo de escoamento

No que diz respeito ao balanço hídrico obtido pelo modelo obteve-se um fluxo total de entrada de  $3,971 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , correspondente à recarga do aquífero mais às entradas na zona do limite noroeste da área, e um fluxo de saída de  $2,083 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{d}$ , correspondente às extracções nos poços e furos (Tabela 7.10). Anualmente, cerca de  $3,592 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  percolam através das fronteiras para oeste e para sul da área em estudo. O balanço de entrada e saída do modelo registou uma diferença de 0,04%.

Tabela 7.10 - Resultado do balanço hídrico efectuado pelo modelo MODFLOW

<i>Fluxo</i>	<i>Entradas (m<sup>3</sup>/d)</i>	<i>Saídas (m<sup>3</sup>/d)</i>	<i>Entradas - Saídas (m<sup>3</sup>/d)</i>
Armazenamento	0	0	0
Níveis constantes	$1,7 \times 10^3$	$3,76 \times 10^4$	$- 3,59 \times 10^4$
Furos	0	$2,08 \times 10^3$	$- 2,08 \times 10^3$
Recarga	$3,48 \times 10^4$	0	$3,48 \times 10^4$
Níveis nas condições de fronteira	$3,19 \times 10^3$	0	$3,19 \times 10^3$
<b>Total</b>	$3,969 \times 10^4$	$3,968 \times 10^4$	Discrepância dos somatórios = 0,04%

## 7.9 PROPOSTAS PARA A CONTENÇÃO E PARA A REABILITAÇÃO DO AQUIFERO

### 7.9.1 Caracterização sumária do problema de poluição

Os principais problemas de poluição das águas subterrâneas do aquífero estudado devem-se às elevadas concentrações que apresentam em metais pesados, alguns compostos orgânicos e em diversos aniões. Os primeiros dois grupos de elementos têm a particularidade de apresentar toxicidades muito elevadas quando ingeridos, mesmo para concentrações muito baixas.

A complexidade do problema de poluição do aquífero Quaternário superficial de Estarreja, resulta da rejeição prolongada (cerca de meio século) de efluentes líquidos, em valas a céu aberto não impermeabilizadas, e da presença de depósitos de resíduos sólidos, em parques de lamas indevidamente isolados do exterior. A juntar a estes dois tipos principais de fontes



de poluição associam-se a poluição de origem agrícola, causada pelo excesso de utilização de fertilizantes e de pesticidas, a poluição pontual originada pela deposição de resíduos e pela descarga de águas residuais provenientes da criação de gado e, por fim, a deposição atmosférica de poluentes com origem industrial.

O tipo de poluição descrito, com diversos focos principais, conjuga, numa mesma região, poluição pontual, linear e difusa, tendo como consequência a dispersão de diferentes tipos de poluentes por uma larga área.

Um outro factor que contribui para a evolução diferenciada dos diversos poluentes é a variação espacial dos valores de pH e de Eh, que se deve, em grande parte, à influência do parque de lamas da Cires. Este parque imprime aos solos e às águas subterrâneas valores muito básicos, contrastantes com a acidez das águas nas zonas envolventes. Como se sabe, o pH e o Eh controlam de forma marcante, a estabilidade química dos elementos (capítulo quarto), nomeadamente dos metálicos, e a tendência de se combinarem com determinados compostos que possam formar precipitados. Por este motivo, estas características dominam os processos de dissolução/precipitação e controlam a presença dos elementos nas formações sedimentares ou dissolvidos na água.

No aquífero de Estarreja, a existência de zonas com o pH básico e Eh pouco elevado, mais concretamente a zona em torno do parque de lamas da Cires, parece jogar a favor da retenção dos metais, por precipitação, sob a forma de carbonados e de hidróxidos. Pelo contrário, na restante área onde os valores de pH são ácidos, a hipótese que surge como mais provável é a existência dos iões na forma livre ou ligados a sulfatos, ambos em solução e com uma maior capacidade de migração. A concentração dos poluentes na água em valores superiores ao VMA é, no entanto, restrita a uma zona bem localizada, representada na Fig. 7.37.

Finalmente, na área analisada, o facto de o escoamento se processar para oeste (Fig. 7.10), apresentando linhas de fluxo que abrem em direcção ao mar, contribui para uma mais

alargada propagação espacial dos poluentes.

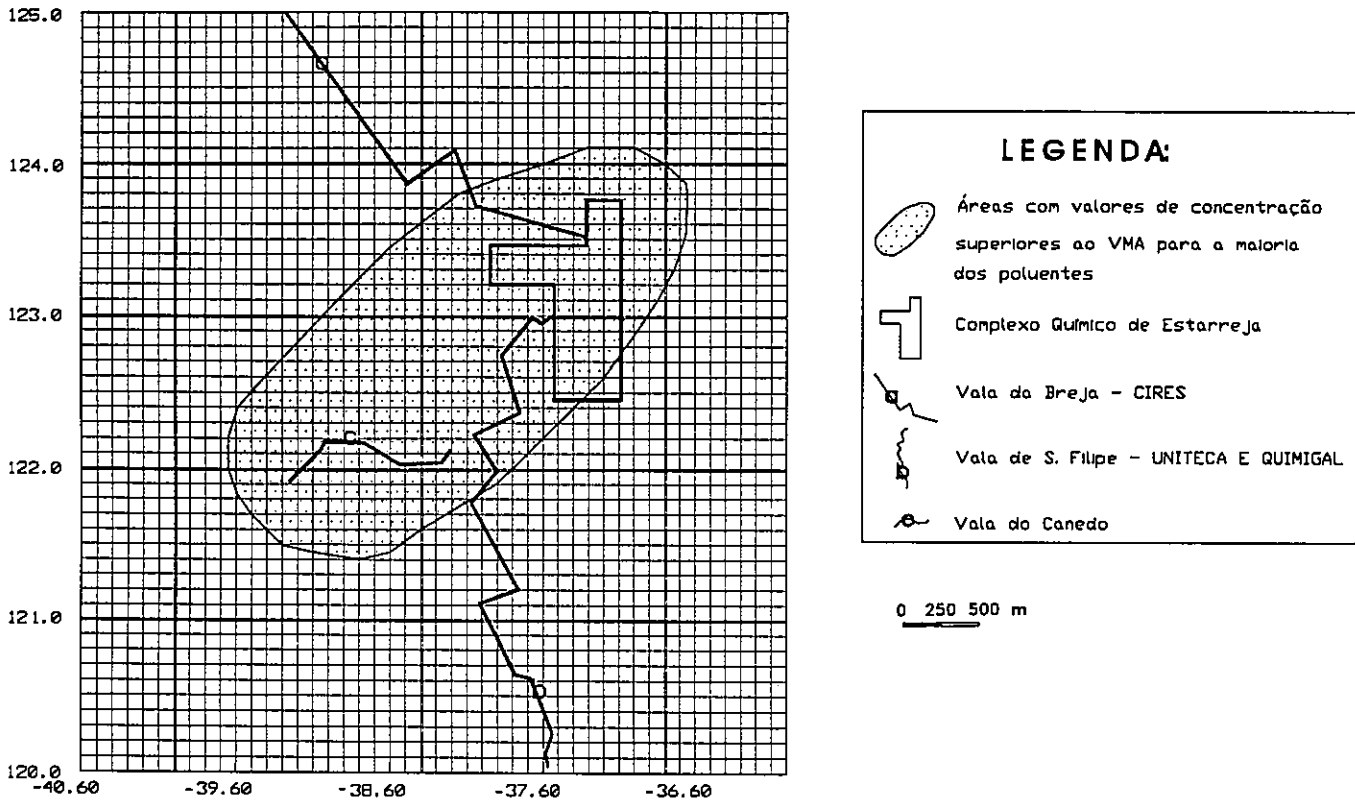


Fig. 7.37 - Localização esquemática da mancha global de poluição, onde as concentrações da maioria dos elementos são superiores aos VMAs definidos no Decreto-Lei nº 74/90 para a "Água para Consumo Humano"

### 7.9.2 Seleção de técnicas de contenção e de reabilitação

No capítulo anterior apresentaram-se os principais critérios a ter em consideração na selecção da técnica de reabilitação mais apropriada à resolução de um determinado problema de poluição de águas subterrâneas. Com base nesses critérios, na caracterização do problema de poluição em presença e na consulta do diagrama de decisão e apoio desenvolvido neste trabalho (Fig. 6.20) podem adoptar-se, para o caso de Estarreja, ou técnicas físicas de contenção ou técnicas de reabilitação.

O diagrama apresentado na Fig. 6.20 facilita a eliminação das tecnologias não indicadas para a reabilitação de um aquífero poluído com base, nomeadamente, no seguinte conjunto de parâmetros: a condutividade hidráulica do aquífero, o pH da água e as concentrações químicas dos elementos. No caso da poluição do aquífero de Estarreja, a condutividade

hidráulica é muito superior ao valor mínimo de  $10^{-6}$  m/s apresentado, não constituindo, por isso, motivo de restrição para a aplicação de qualquer tecnologia. O pH é geralmente ácido, localmente básico (no parque de lamas da Cires). A contaminação abrange metais pesados, diversos aniões e alguns compostos orgânicos.

Percorrendo o diagrama referido, pode verificar-se que a ausência da limitação na condutividade hidráulica permite ir mais além que a simples contenção por barreiras físicas da poluição, único processo possível para formações com a condutividade hidráulica inferior a  $10^{-8}$  m/s. A ausência de compostos voláteis e a presença, entre outros, de compostos biodegradáveis (p.e benzeno) permitiria seleccionar a bioreabilitação como um processo indicado para a eliminação dos compostos orgânicos. Contudo, o pH geralmente inferior a 6,5, para a maioria da região, e as consequências negativas que teria a indução do seu aumento, nomeadamente na retenção temporária dos metais pesados nos sedimentos, leva a pôr de parte esta hipótese, remetendo a remoção dos compostos biodegradáveis para processos físicos de bombagem e de tratamento.

Quanto aos compostos não biodegradáveis, a diferente capacidade em serem retidos por adsorção nos sedimentos, conseqüente das variações espaciais do pH, impedem a adopção, por exemplo, de um determinado processo (tendo em vista a precipitação química *in situ*), pois verificar-se-iam resultados favoráveis apenas em determinados grupos de elementos e em determinados locais, anulando o efeito global de recuperação. Também para os metais e aniões, a contenção ou a reabilitação da área poluída por processos físicos de bombagem surgem, então, como as técnicas mais favoráveis (Fig. 6.20).

Neste estudo propõem-se duas hipóteses para a resolução dos problemas de poluição hídrica de Estarreja:

1. O controlo hidráulico da pluma poluente, evitando a sua propagação para jusante e facultando a remoção de parte das águas subterrâneas poluídas;

2. A reabilitação da pluma poluente, através da extracção total da água poluída por furos.

É essencial que, antes de se dar início a qualquer um dos processos referidos, sejam tomadas medidas de contenção na fonte dos focos de poluição, por forma a anular a continuada emanção de poluentes e a própria indução de novos poluentes como consequência dos processos de reabilitação (e.g. lixiviação induzida pela alteração das linhas de escoamento).

O primeiro passo de uma acção de contenção na fonte deve consistir na remoção, isolamento e/ou tratamento dos principais focos de poluição, que são: o parque de lamas da Quimigal, o parque de lamas da Uniteca e os efluentes líquidos lançados na vala de São Filipe, na vala do Canedo e na vala da Breja. Devem, também, ser diminuídas as utilizações de fertilizantes na agricultura e devem ser tomadas as medidas necessárias para o isolamento de depósitos localizados de resíduos agro-pecuários.

No sentido de anular os focos de poluição provenientes dos parques de lamas, dois tipos de acções podem ser conduzidas a curto prazo: (1) a cobertura dos parques, por forma a impedir que chova sobre eles, evitando assim a continuação do arraste de poluentes para os solos e para as águas subterrâneas e (2) a anulação de qualquer fuga de poluentes dos parques para o meio ambiente. Esta segunda acção pode ser efectuada através da remoção das lamas dos parques para uma zona adequada e devidamente impermeabilizada (proposta que consta no projecto ERASE, Esmeraldo, 1994), ou por um isolamento físico dos parques através da injeção, nos terrenos envolventes dos mesmos e até à base do aquífero (aproximadamente a 15 m de profundidade), de estruturas que evitem a percolação de poluentes. Qualquer destas acções é exequível, a curto prazo, prevendo-se que conduzam a uma melhoria significativa da situação.

Por outro lado, as valas de efluentes líquidos constituem igualmente um importante foco de poluição. Importa acabar definitivamente com qualquer emissão de efluentes líquidos poluentes com possibilidade de vir a contaminar os solos e as águas. Para o efeito, ou se alteram os processos de produção, por forma a evitar a produção de efluentes com resíduos

perigosos, ou se constroem estações de tratamento para os efluentes.

Além destas medidas de contenção na fonte dos poluentes, afigura-se essencial a contenção ou a descontaminação das águas subterrâneas, actualmente já poluídas de uma forma bastante grave. Para o efeito, e com base no que se referiu anteriormente, apresentam-se os estudos realizados para a contenção e para a descontaminação das águas subterrâneas poluídas, determinando-se o volume hídrico afectado e os procedimentos necessários para a sua remoção e tratamento, através de medidas físicas de reabilitação.

### ***7.9.3 Caracterização do cenário de contenção***

#### *7.9.3.1 Descrição do modelo utilizado*

O método que se descreve tem por objectivo a remoção de uma mancha de água contaminada por um sistema de bombagem. Este método baseia-se numa aproximação analítica. A sua aplicação destina-se apenas aos casos em que é conhecida a extensão aproximada da pluma de contaminação.

O conceito fundamental do método é que a bombagem em regime permanente permite capturar um determinado caudal em torno de uma captação. A sua aplicação consiste na optimização do caudal necessário para captar uma mancha de poluição (cf. capítulo sexto). O caudal óptimo deve influenciar uma área ligeiramente superior à área da pluma. Há, contudo, um limite máximo de caudal por captação, imposto pelo rebaixamento máximo possível. Por forma a evitar rebaixamentos demasiado elevados é necessário distribuir o caudal total por vários furos de captação. O seu espaçamento deve ser tal que a poluição não se escape entre os furos. A condição básica de aplicação é a de os furos serem totalmente penetrantes.

A metodologia utilizada para o cálculo do controlo hidráulico da pluma poluente foi a desenvolvida por Javandel e Tsang (1986) através da modelação analítica (cf. capítulo

sexto). Efectuou-se a aplicação da metodologia ao aquífero de Estarreja, utilizando para o efeito, os resultados médios obtidos na modelação do escoamento (níveis piezométricos e condutividade hidráulica). Seguidamente os resultados analíticos foram aferidos com o modelo matemático do escoamento MODFLOW e com o modelo de simulação do escoamento e do transporte ASM, desenvolvido por W. Kinzelbach na Universidade de Kassel, Alemanha. Com a utilização do modelo ASM pretende-se visualizar as linhas de fluxo geradas pelo cenário de recuperação.

O modelo desenvolvido por Javandel e Tsang (1986), utiliza uma complexa teoria que permite o desenvolvimento de uma aproximação gráfica para estimar os seguintes elementos:

- ◆ caudal óptimo de extracção;
- ◆ número de furos necessário;
- ◆ espaçamento óptimo entre furos.

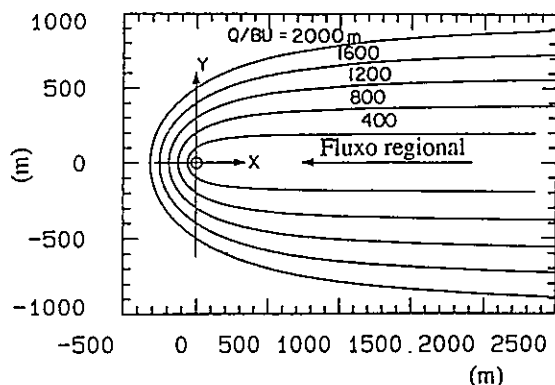
O modelo inclui a aplicação de curvas tipo, calculadas de um a quatro furos, necessitando a sua utilização dos seguintes elementos do aquífero (dados de entrada):

- ◆ espessura saturada média (B);
- ◆ condutividade hidráulica média (K);
- ◆ velocidade média de Darcy (V);
- ◆ máximo rebaixamento possível.

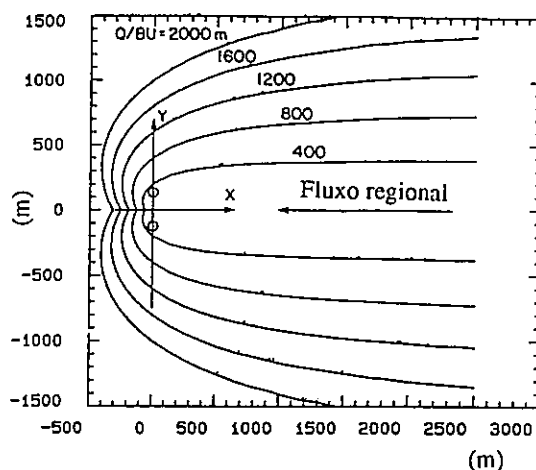
Com base nestes valores, o modelo permite otimizar o caudal de extracção, a localização dos furos e o número de furos necessários para conter hidraulicamente uma determinada mancha de poluição hídrica.

A metodologia é aplicada da seguinte forma: sobrepõe-se a curva tipo (Type Curve Value, TCV) para o caso de um furo (ver Fig. 7.38) à mancha de poluição do aquífero - que terá de

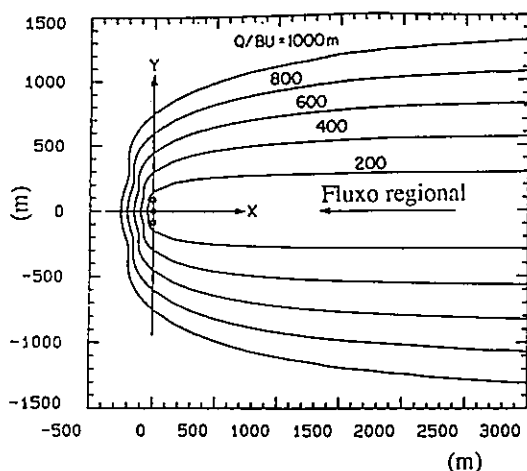
de estar à mesma escala - mantendo o eixo dos xx paralelo à direcção do fluxo e ao longo da linha central com o furo de captação localizado a jusante, retirando-se da figura o valor de TCV.



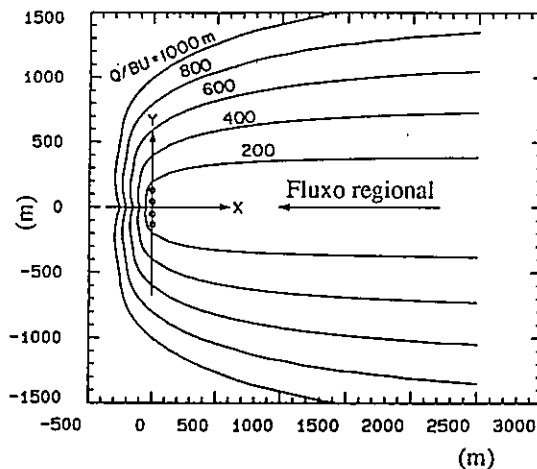
Curvas tipo da zona de captação para um furo



Curvas tipo da zona de captação para dois furos



Curvas tipo da zona de captação para três furos



Curvas tipo da zona de captação para quatro furos

Fig. 7.38 - Zona de captura dos furos de bombagem, colocados de forma a impedir a passagem de poluentes no espaço entre furos, segundo Javandel e Tsang (1986)

A curva tipo seleccionada é aquela que envolve a mancha de poluição. Sabendo o valor da espessura saturada do aquífero (B), da velocidade de Darcy (V) e de TCV pode determinar-se o caudal óptimo de extracção (em  $m^3/d$ ) com base na seguinte expressão:

$$Q = B \cdot V \cdot (TCV)$$

(7.9)

Determinado o caudal óptimo de extracção, o passo seguinte é verificar se o rebaixamento

provocado não excede o rebaixamento máximo admissível, ao fim de um determinado período de tempo (em geral um ano). O cálculo é efectuado pela conhecida fórmula de Jacob:

$$s = \frac{Q}{4\pi T} \ln \frac{2,25 T t}{r^2 S} \quad (7.10)$$

onde  $s$  é o rebaixamento (m),  $T$  é a transmissividade ( $m^2/d$ ),  $t$  o tempo (d),  $S$  a porosidade eficaz (para o caso de aquíferos livres) e  $r$  é o raio do furo (m).

Quando o valor do rebaixamento calculado excede o limite possível (por exemplo, se for inferior à base do aquífero), é necessário refazer os cálculos, considerando as curvas tipo definidas para dois ou mais furos até que o valor do rebaixamento seja aceitável.

O cálculo da distância óptima entre furos,  $x$  (em m) é por sua vez, determinado a partir da expressão:

$$x = Q/(\pi.B.V) \text{ para dois furos}$$

$$x = 1,26 Q/(\pi.B.V) \text{ para três furos}$$

$$x = 1,2 Q/(\pi.B.V) \text{ para quatro furos}$$

(7.11)

A aplicação do método descrito ao aquífero superficial de Estarreja foi efectuada em duas etapas sucessivas. Inicialmente foram determinados pelo método analítico os valores para o caudal óptimo de extracção, a localização e o número de furos e, numa fase posterior, os valores determinados foram validados através da introdução dos resultados do modelo analítico, no modelo numérico de escoamento e de transporte.

Este procedimento teve a intenção de utilizar o método analítico apenas para os cálculos iniciais uma vez que a solução apenas permite a consideração de um único valor de



transmissividade, de espessura saturada. A sua aplicação directa simula, assim, a realidade apenas de forma aproximada. A introdução dos resultados no modelo de escoamento e transporte (ASM), onde as diferentes propriedades do aquífero foram respeitadas permitiu efectuar a validação dos valores calculados pelo método de Javandel e Tsang (1986).

### *7.9.3.2 Cálculo do número de captações, sua localização e dimensionamento*

Para aplicação do método de cálculo de Javandel e Tsang (1986), foram introduzidos os seguintes dados de entrada: (1) espessura saturada média (B); (2) condutividade hidráulica média (K) e (3) velocidade média de Darcy (V). A determinação destes parâmetros para o aquífero superficial de Estarreja foi efectuada com base nos resultados do modelo de escoamento. Assim, os valores da espessura saturada, condutividade hidráulica e velocidade correspondem aos valores médios da região que se considerou afectada pela pluma de contaminação (com valores superiores ao VMA para a maioria dos elementos analisados). Os valores determinados são os seguintes:

$$B = 7,91 \text{ m}$$

$$K = 152,6 \text{ m/d}$$

$$V = 0,9 \text{ m/d}$$

O máximo rebaixamento possível corresponde à espessura mínima do aquífero na zona sujeita a bombagem no valor de 5 m.

Após o ajustamento da pluma poluente à curva tipo para o cenário de um furo, a curva tipo (TCV) que envolveu a pluma de contaminação foi de 2500 m (Figs. 7.37 e 7.38). Deste modo, e através da expressão (7.9), determinou-se o valor do caudal óptimo de extracção:

$$Q = 7,91 \text{ m} \times 0,9 \text{ m/d} \times 2500 \text{ m} = 17\,797,5 \text{ m}^3/\text{d} \cong 18\,000 \text{ m}^3/\text{d}$$

Considerando o valor médio da porosidade de formações geológicas semelhantes às da área envolvida, de 20% (Custodio e Llamas, 1976), foi efectuada o cálculo do rebaixamento

provocado pela extracção do caudal referido, através da expressão (7.10). A sua aplicação revelou valores de rebaixamento superiores à espessura do aquífero para extracção do caudal tanto para um, como para dois e três furos, pelo que essas soluções foram rejeitadas. Considerando a captação do caudal determinado, através de quatro furos de bombagem, o valor do rebaixamento médio obtido foi de cerca de 4 m.

O valor do espaçamento entre os furos, calculado com base na expressão (7.11), foi de cerca de 230 m.

Os valores determinados foram em seguida introduzidos no modelo de escoamento e de transporte ASM para análise dos cenários de recuperação e para a definição das linhas de fluxo.

O ASM (Aquifer Simulation Model) foi escrito por W. Kinzelbach (Universidade de Kassel, Alemanha). O ASM é um modelo numérico de diferenças finitas que permite simular o escoamento e o transporte de poluentes. O modelo é bidimensional, para escoamentos em regime permanente ou transitório, aquíferos homogéneos ou heterogéneos, confinados ou livres. A representação conceptual da estrutura do modelo é efectuada através da discretização do aquífero em células rectangulares. As equações de balanço de água para cada célula são estabelecidas com base na lei de Darcy. O programa permite ainda a incorporação de injeção e de extracção de caudais, constantes ou variáveis, em furos seleccionados. A injeção de poluentes pode ser permanente ou instantânea. As linhas de fluxo e as isócronas são calculadas por pontos traçadores usando a integração Euleriana. O transporte de solutos é simulado pelo método de *random walk* baseado na teoria de Ito-Fokker-Planck. A simulação do transporte apenas se fez para escoamento em regime permanente.

O modelo de transporte ASM utilizou como dados de entrada os resultados obtidos na calibração do modelo de escoamento MODFLOW, nomeadamente os dados de níveis piezométricos e condutividades hidráulicas. Os resultados finais da simulação para a

contenção da pluma são apresentados na Fig. 7.39. Os valores analíticos inicialmente calculados para o número e localização dos furos e para o caudal de extracção foram validados pelo modelo numérico, ajustando-se bastante bem à pluma de contaminação.

O cálculo do volume contaminado foi efectuado considerando as células do modelo que se localizam na zona da mancha poluente (431 células), que correspondem a uma área ( $A$ ) de  $4,31 \text{ km}^2$ , sendo o valor médio de espessura saturada ( $B$ ) de  $7,9 \text{ m}$ , e tendo-se admitido para o aquífero uma porosidade eficaz ( $S$ ) de  $20\%$ .

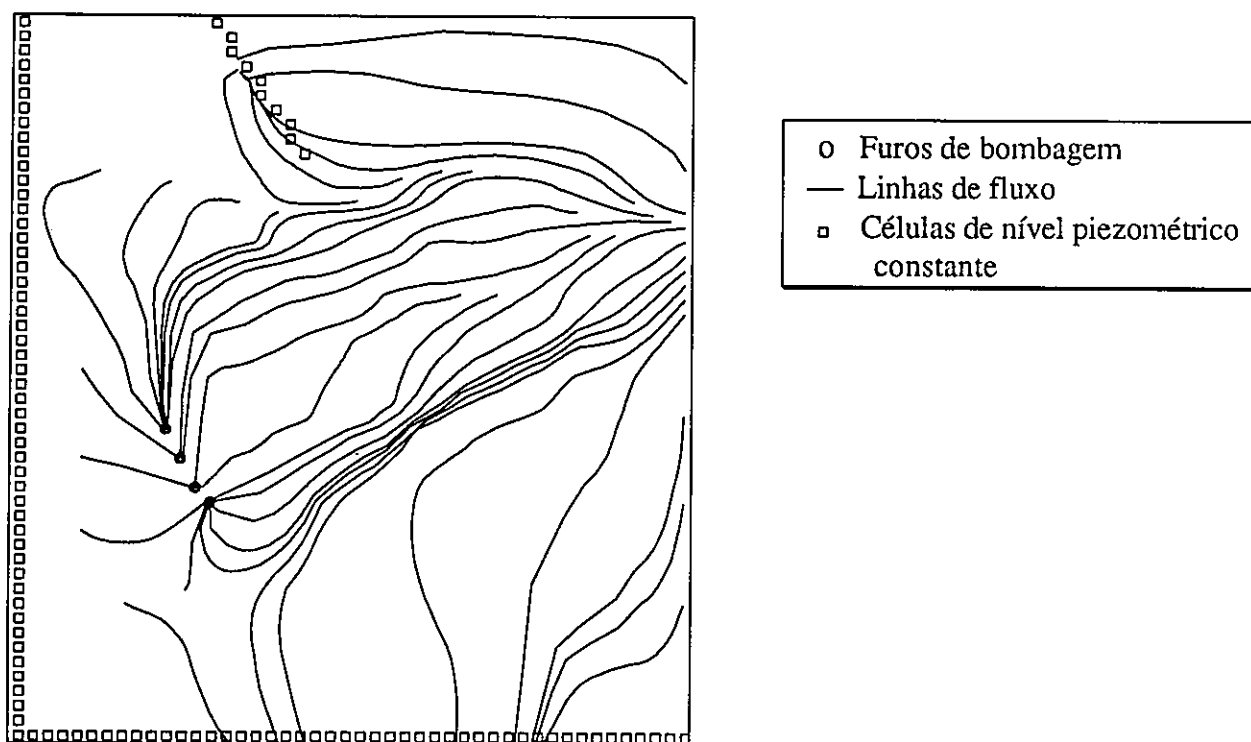


Fig. 7.39 - Linhas de fluxo induzidas pelo caudal extraído de quatro furos de captação

O volume hídrico poluído foi assim determinado com base na expressão:

$$\text{Vol.} = A.B.S = 7 \times 10^6 \text{ m}^3 \quad (7.12)$$

Este primeiro cenário que se propõe visa apenas a contenção hidráulica da pluma. A reabilitação da área, com base neste processo revelou ser pouco satisfatória, demorando a

recuperação total do aquífero mais de 10 anos (cf. 7.9.4.4). Na secção seguinte, apresenta-se o resultado da optimização do número de furos, local de furação e caudais de extracção visando a reabilitação total do aquífero.

#### ***7.9.4 Caracterização do cenário de reabilitação***

##### ***7.9.4.1 Introdução***

Nesta secção apresenta-se a metodologia utilizada para a caracterização de cenários de reabilitação total do aquífero em estudo. São utilizadas técnicas de bombagem e de tratamento, pelas razões já expostas para o cenário de contenção.

O objectivo dos cenários que se propõem é a optimização da reabilitação das águas subterrâneas para níveis de qualidade aceitáveis, e não apenas a contenção hidráulica da pluma, utilizando, para o efeito, um menor número de infra-estruturas e minimizando os custos de exploração.

Como está em causa um grande conjunto de poluentes na água, a reabilitação que se propõe considera a sua remoção simultânea, tendo o cenário-guia sido escolhido para o caso dos cloretos. De facto, a pluma inicial de cloretos ocupa uma área muito superior a qualquer uma dos outros elementos e os valores de concentração pretendidos para a reabilitação dos cloretos são cerca de três ordens de magnitude inferiores aos iniciais. As condições hidráulicas impostas por este cenário-guia são, assim, as mais exigentes. Deste modo, o cenário-guia proposto permitirá também satisfazer a reabilitação dos restantes elementos. No entanto, se por um lado a utilização das concentrações iniciais em cloretos representa o pior cenário e as propriedades conservativas deste ião o tornam o elemento com maior expansão na área, por outro lado, o seu comportamento não integra processos de adsorção/desadsorção que poderão ocorrer no caso de outros elementos, dificultando a sua extracção e a consequente reabilitação total do aquífero.

#### 7.9.4.2 Descrição do modelo utilizado

O modelo matemático utilizado para a proposta de reabilitação do aquífero foi o MT3D (Zheng, 1992). Este modelo permite efectuar a simulação tridimensional da advecção, da dispersão e de reacções químicas de elementos dissolvidos na água. O programa utiliza uma estrutura modular idêntica à do MODFLOW, tendo sido programado para ser utilizado juntamente com um modelo de diferenças finitas com aproximação de blocos centrados, como é o caso do modelo de escoamento MODFLOW. A construção e a calibração do modelo de escoamento é efectuada de modo independente da do modelo de transporte.

O MT3D tem as seguintes capacidades de discretização espacial e de condições de fronteira para o transporte (Zheng, 1992): (1) aquíferos confinados, livres e semiconfinados; (2) várias camadas, com espessuras diferentes; (3) concentração ou fluxo de massa nas fronteiras; e (4) os efeitos do transporte de solutos de fontes exteriores, como furos, drenos, rios e recarga.

A equação diferencial do transporte tridimensional utilizada pelo modelo é a seguinte:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) + \frac{q_s}{\theta} C_s + \sum_{k=1}^N R_k \quad (7.13)$$

onde C é a concentração dos poluentes em solução

t é o tempo (d)

$x_i$  é a distância ao longo do eixo cartesiano (m)

$D_{ij}$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $m^2/d$ )

$V_i$  é a velocidade intersticial das águas subterrâneas (m/d)

$q_s$  é o fluxo de água por unidade de volume, representando fontes de alimentação (valor positivo) e de extracção (negativo)

$C_s$  é a concentração na água de entrada e de saída

$\theta$  é a porosidade do meio

$\sum_{k=1}^N R_k$  é um termo que representa as reacções químicas

Tendo sido anteriormente calculada, para o modelo de escoamento, as variáveis referidas, falta apenas a quantificação dos valores das dispersões do aquífero. Para a sua obtenção ter-se-ia de realizar um ensaio de traçador no aquífero e, a partir da curva de concentrações no tempo do traçador, observada num piezómetro situado a jusante do ponto de injeção do poluente, quantificar o coeficiente de dispersão longitudinal do aquífero.

Não se conhecem estudos sobre dispersividades já calculadas para o aquífero de Estarreja nem se realizou, neste estudo, qualquer ensaio de traçadores na região. Assim, procurou-se quantificar a ordem de grandeza dos valores do coeficiente de dispersão regional das formações do aquífero de Estarreja, recorrendo aos resultados dos ensaios efectuados para as areias brancas de Rio Maior por Lobo-Ferreira (1988). Em seguida, recorreu-se a uma outra metodologia apresentada nesse trabalho para extrapolação dos valores da dispersão local calculados com base nos ensaios de Rio Maior (para distâncias experimentais de 25 m e de 0,5 m), de modo a se obterem os valores regionais correspondentes a uma distância equivalente ao percurso de uma partícula poluente de três quilómetros, distância equivalente ao percurso do traçador desde o seu ponto de injeção no limite da pluma até ao furo de observação situado mais a jusante.

#### *7.9.4.3 Determinação dos dados de entrada do modelo de transporte*

Lobo-Ferreira (1988), citando diversos autores nomeadamente Fried (1975), apresenta valores de dispersividades longitudinais entre 12 e 61 m. A dispersividade longitudinal  $\alpha_L$  é igual à razão  $D_L/V_i$  entre a dispersão longitudinal e a velocidade intersticial. Para uma distância de 6 km o valor da dispersividade regional calculada por Lobo-Ferreira para o aquífero das areias brancas de Rio Maior foi de 20 m.

Considerando como primeira aproximação que a dispersividade longitudinal local do aquífero de Estarreja é da mesma ordem de grandeza da calculada para Rio Maior, cujos valores mínimo e máximo para uma distância experimental de 25 m foram avaliados, respectivamente em 0,122 e 0,510 m e, para uma distância de ensaio de 0,5 m, em 3 cm,

pode-se calcular a dispersividade regional de Estarreja pela seguinte expressão:

$$\alpha_L = C_1 l^{C_2} \quad (7.14)$$

onde  $\alpha_L$  é o valor da dispersividade longitudinal (m)

$l$  corresponde à distância experimental (m) e

$C_1$  e  $C_2$  são parâmetros adimensionais experimentais

O valor de  $C_2$  é, em geral, considerado igual a 0,72. Para  $C_1$ , Lobo-Ferreira (1988) calculou para limites superior e inferior da distância de 25 m, respectivamente 0,05024 e 0,0120. Para a distância experimental de 0,5 m o valor de  $C_1$  foi calculado em 0,0494.

Considerando estes parâmetros adimensionais como dados de entrada da fórmula de extrapolação acima descrita e fixando em 3 km a distância experimental de Estarreja, chega-se aos seguintes valores para a dispersividade regional: 16,02 m (para  $C_1 = 0,05024$ ), 3,83 m (para  $C_1 = 0,0120$ ) e 15,75 m (para  $C_1 = 0,0494$ ). A dispersividade média longitudinal  $\alpha_L$  para uma distância experimental de 3 km é assim de 11,87 m. Este valor, arredondado para 12 m, foi aceite como representativo da dispersividade regional do aquífero Quaternário de Estarreja. Em relação à dispersividade transversal  $\alpha_T$ , foi admitida uma relação de 1/10 entre as dispersividades transversal e longitudinal.

#### *7.9.4.4 Cálculo do número de captações, sua localização e dimensionamento*

A optimização do cenário de reabilitação foi efectuada com base nos resultados do modelo de escoamento apresentados em 7.8.5. Além dos dados de entrada do modelo, já referidos, foram também introduzidas as concentrações iniciais médias, obtidas com base nos resultados das análises químicas das águas efectuadas para o ião cloreto (cf. Fig. 7.40).

Considerou-se que a água que entra na zona modelada, quer por recarga directa da precipitação quer nas células de fronteira e nas de nível constante, não se encontra poluída.

O primeiro cenário considerado para a reabilitação foi o cenário da contenção da pluma, tendo-se verificado que para a obtenção de níveis aceitáveis de qualidade da água (i.e. concentrações residuais para os cloretos inferiores a 50 mg/l), o tempo de reabilitação é superior a 10 anos.

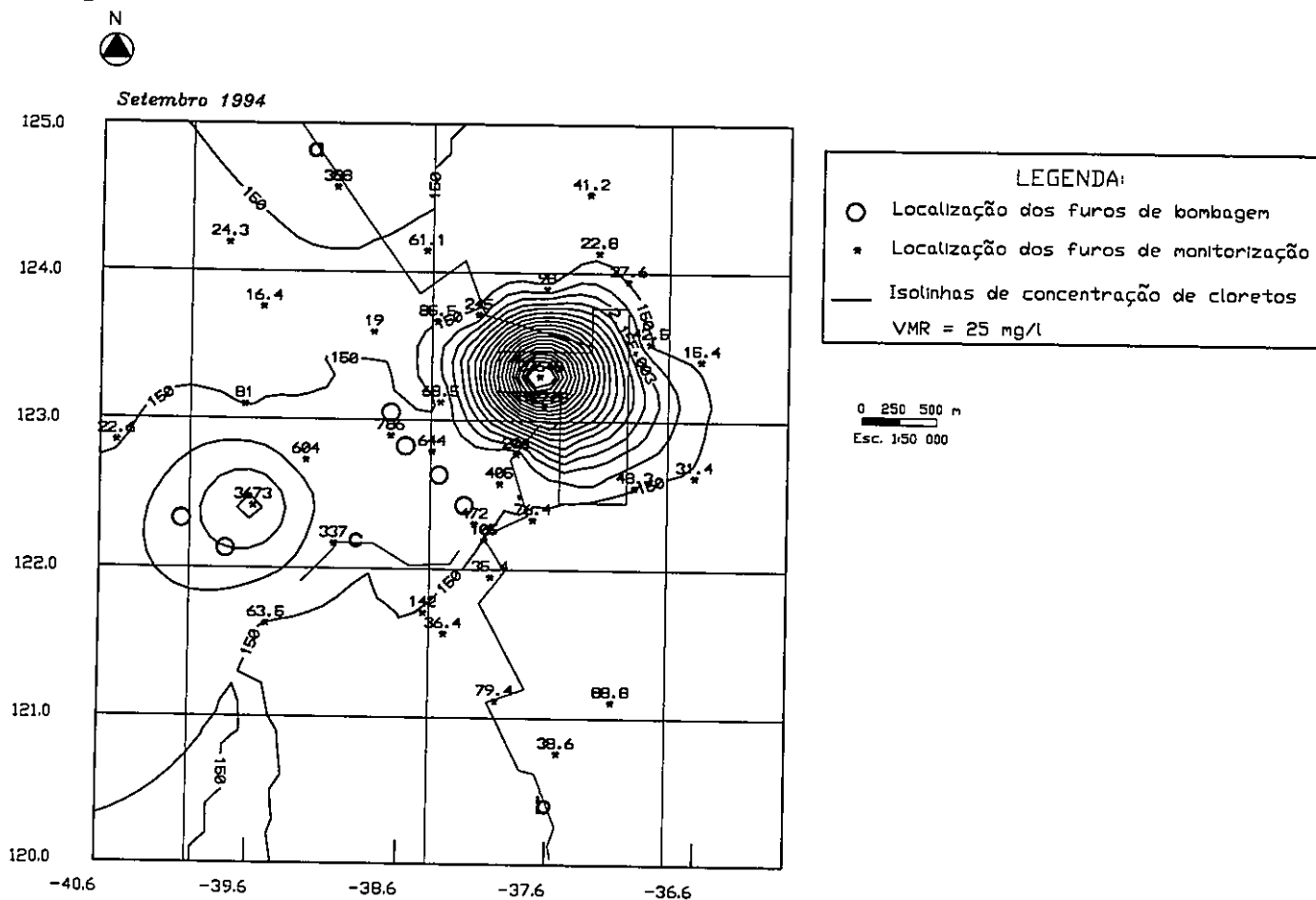


Fig. 7.40 - Localização dos picos de concentração para o ião cloreto

Com base nos valores obtidos no cenário de contenção da pluma, para o caudal e para o número de furos, foram então analisadas outras localizações para a instalação dos furos, mais próximas dos dois picos principais de poluição. O objectivo agora é, não só a optimização do controlo hidráulico da mancha, mas também a obtenção de valores de contaminação residual baixos, após um período de bombagem apropriado.

Os novos cenários inicialmente testados consideraram quatro furos de extracção: um a jusante do pico sudoeste e três a jusante do pico de concentrações localizado mais próximo do Complexo Químico de Estarreja (Fig. 7.40). Verificou-se que, com este número de furos,



há passagem de poluentes para jusante, havendo necessidade de aumentar o número de furos para seis.

A localização final dos furos, representada na Fig. 7.41 teve em conta a maior proximidade possível do limite exterior da pluma, tendo em atenção a sua colocação nas zonas com maior espessura saturada do aquífero (Fig. 7.41), evitando, assim, o aparecimento de áreas secas.

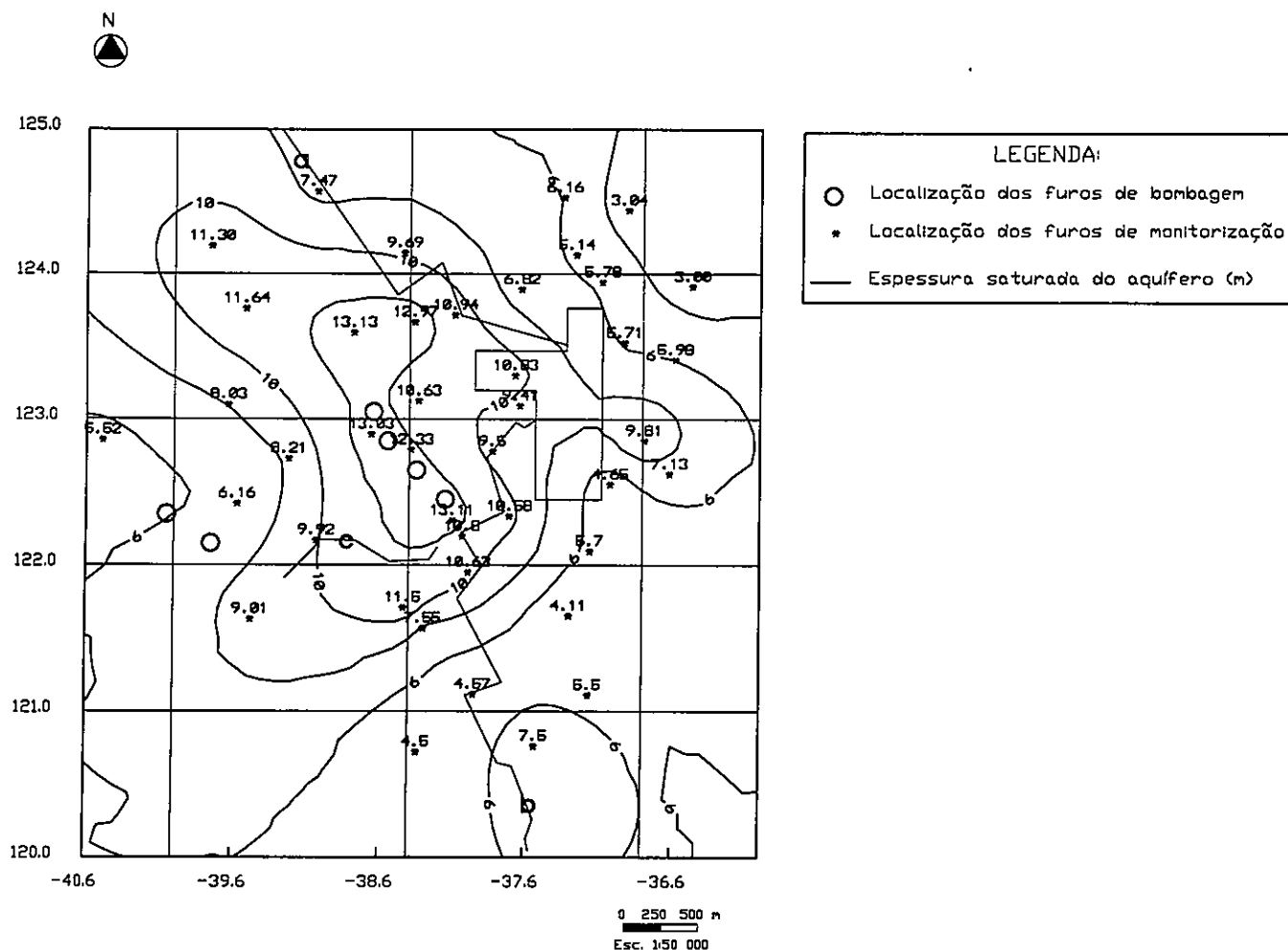


Fig. 7.41 - Espessura saturada do aquífero

Os caudais de extracção foram também dimensionados tendo em atenção a necessidade de evitar os rebaixamentos excessivos e, paralelamente, a fuga de poluentes entre furos. Os melhores resultados obtidos correspondem ao dimensionamento de 3500 m<sup>3</sup>/d para cada furo. O caudal total diário a extrair é de, aproximadamente, 21000 m<sup>3</sup>. Deste valor, estima-se que cerca de 2/3 corresponda ao volume hídrico da recarga na área poluída.

Na Tabela 7.11 apresentam-se os resultados do balanço hídrico obtidos pelo modelo de transporte.

Tabela 7.11 - Resultado do balanço hídrico obtido pelo modelo de transporte para o cenário de reabilitação proposto

<i>Fluxo</i>	<i>Entradas (m<sup>3</sup>/d)</i>	<i>Saídas (m<sup>3</sup>/d)</i>	<i>Entradas - Saídas (m<sup>3</sup>/d)</i>
Armazenamento	0	0	0
Níveis constantes	$7,74 \times 10^3$	$2,16 \times 10^4$	$- 1,39 \times 10^4$
Furos	0	$2,32 \times 10^4$	$- 2,09 \times 10^4$
Recarga	$3,48 \times 10^4$	0	$3,48 \times 10^4$
Níveis nas condições de fronteira	$2,26 \times 10^3$	0	
<b>Total</b>	$4,48 \times 10^4$	$4,48 \times 10^4$	Discrepância dos somatórios = 0,002%

A Fig. 7.42 apresenta os resultados obtidos para as concentrações residuais de ião cloreto, ao fim de 5 anos. Os resultados obtidos permitem verificar que as concentrações em ião cloreto obtidas ao fim de 5 anos, são iguais ou inferiores ao VMA da água para consumo humano.

Na Tabela 7.12 apresentam-se os resultados do balanço de massa obtido pelo modelo de transporte.

Tabela 7.12 - Resultado do balanço de massa obtido pelo modelo de transporte para o cenário de reabilitação proposto

<i>Concentrações</i>	<i>Entradas</i>	<i>Saídas</i>
Valores constantes	$0,72 \times 10^9$	$0,90 \times 10^9$
Níveis constantes	0	$0,93 \times 10^9$
Furos	0	$1,73 \times 10^9$
Recarga	0	0
Armazenamento	$3,48 \times 10^9$	$0,638 \times 10^9$
<b>Total</b>	$4,20 \times 10^9$	$4,20 \times 10^9$
		Discrepância dos somatórios = 0,0001%

Este cenário não entra em consideração com possíveis fenómenos de desadsorção que possam ocorrer entre as formações envolventes e a água não poluída que entra no sistema durante a reabilitação e que pode induzir a passagem de determinados elementos adsorvidos nos solos, nomeadamente metais pesados, de novo para a água.

É necessário proceder-se à monitorização da qualidade das águas durante o processo de reabilitação para se analisar a evolução do mesmo. De acordo com os dados obtidos, pode vir a ser necessária alguma intervenção para acelerar o processo de desadsorção, nomeadamente pela alteração do pH que induza a passagem dos elementos dos solos para a água, que será extraída nos furos de captação.

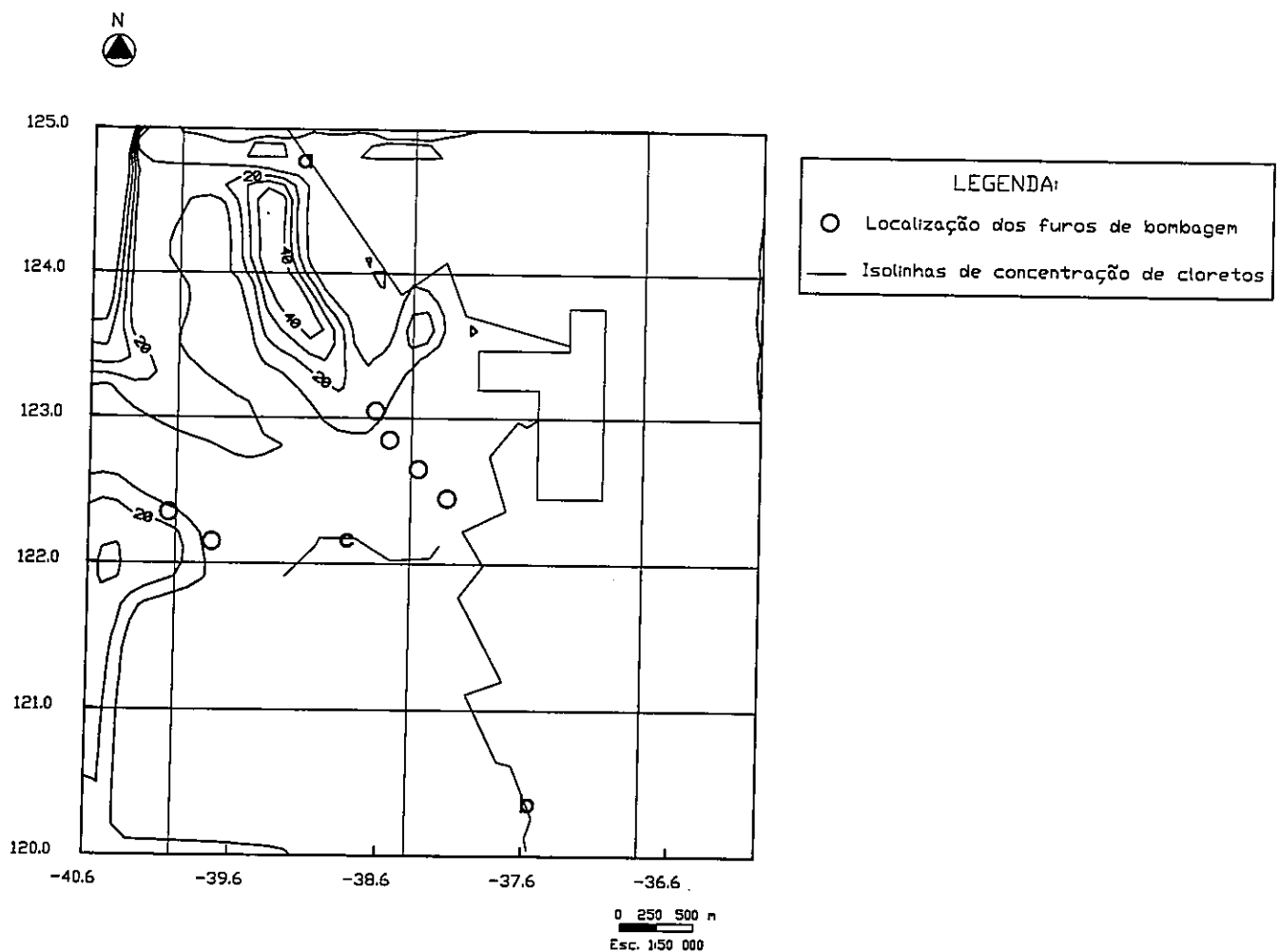


Fig. 7.42 - Concentrações residuais em ião cloreto ao fim de 5 anos, para o cenário de reabilitação por bombeamento

### ***7.9.5 Considerações sobre o destino e o tratamento final das águas subterrâneas***

De acordo com os objectivos traçados no início deste capítulo, pretendeu-se neste estudo apresentar uma metodologia apropriada para a reabilitação de um aquífero poluído, com base na caracterização do problema de poluição do aquífero de Estarreja. Dadas as limitações impostas pela utilização de tratamentos *in situ*, essencialmente derivadas da diversidade de poluentes e de condições de pH e Eh na área, os processos que melhor pareceram dar resposta à reabilitação do aquífero foram a remoção do volume de água poluída para posterior tratamento ou apenas a contenção hidráulica da pluma.

Não foi intenção deste estudo efectuar uma análise comparativa dos possíveis tratamentos posteriores da água, aspecto que pode ser efectuado por empresas especializadas neste domínio. Não obstante, o tratamento integrado dos solos e das águas subterrâneas da região - Projecto ERASE (Esmeraldo, 1994) - do qual a aplicação dos cenários propostos faz parte, contempla como mais viável a hipótese do tratamento das águas numa zona húmida construída com as lamas dos diversos parques de lamas da região sobre as quais seriam vertidas e tratadas as águas extraídas dos furos de captação.

Dado o interesse deste assunto e o facto de ainda não existir qualquer documento sobre as diversas fases de um possível processo deste género, apresenta-se no Anexo V, de uma forma que não se pretendeu exaustiva nem única, uma proposta para o tratamento sequencial das referidas águas. Não se pretende indicar esta solução como a melhor alternativa, mas sim como uma possível hipótese, chamando-se mais uma vez a atenção para a sua intencional inserção num anexo uma vez que sai do âmbito do tema desta tese.

### ***7.9.6 Conclusões e recomendações***

Os resultados do estudo efectuado para a recuperação do aquífero superficial de Estarreja permitem retirar as seguintes conclusões: a contenção ou a recuperação devem ser

efectuadas por medidas físicas, visando a extracção do volume de água poluído. Os cenários que se apresentaram resultam da análise da forma mais expedita de se controlar ou de reabilitar a pluma contaminante, tendo-se recorrido para o efeito à modelação do escoamento e do transporte de poluentes.

A reabilitação do aquífero deve ser precedida de medidas de contenção da poluição na fonte, evitando-se fugas de poluentes dos parques de lamas e/ou das valas de efluentes.

Na reabilitação do aquífero considerou-se apenas a remoção da pluma contaminante, excluindo as zonas periféricas com poluentes cujas concentrações são maioritariamente inferiores aos limites máximos estabelecidos no Decreto-Lei 74/90 que regula a "Qualidade da Água para Consumo Humano" (Portugal, 1990).

As incertezas dos resultados de aplicação do método proposto, nomeadamente a possibilidade de um desempenho real das técnicas de reabilitação, quer em termos de tempos de reabilitação quer em termos dos níveis de qualidade da água (no final do tratamento), não inviabilizam a necessidade imperiosa de se proceder à reabilitação das águas subterrâneas de Estarreja.

Salientam-se os objectivos a atingir com as soluções que se propõem:

1. a contenção do volume de água poluída numa área restrita, com a diminuição progressiva do volume de água contaminada e
2. a redução das concentrações de poluentes na água do aquífero, até níveis de qualidade aceitáveis. Estes aspectos, independentemente dos valores de concentração dos elementos na água poderem ser ligeiramente superiores aos da qualidade das águas para consumo humano, são essenciais para que a poluição não se propague para jusante, sendo assim indispensáveis à despoluição global da região da Ria de Aveiro.

Admitindo-se incertezas na previsão dos cenários de recuperação apresentados, está-se contudo convicto que este poderá ser um caso de sucesso de aplicação, dada a homogeneidade das formações aquíferas e o facto de a maioria dos poluentes ser facilmente solubilizável.

Os cenários propostos poderão sofrer eventuais reajustes, nomeadamente quanto à relação caudal/tempo necessário para a remoção dos poluentes. Igualmente poderá vir a ser necessário proceder à aceleração do processo de reabilitação por meio de tratamento químico ou biológico *in situ* para permitir a optimização do processo. Estas decisões só poderão vir a ser tomadas após o início das operações de reabilitação, em função dos resultados da qualidade das águas monitorizadas durante o processo de bombagem.

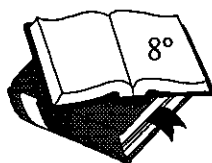
Concluído este estudo, dispõe-se agora das ferramentas metodológicas necessárias para que se possa dar o passo fundamental na reabilitação do aquífero de Estarreja. Conhecem-se agora as causas da poluição e a dinâmica dos poluentes nesse aquífero e possuem-se os instrumentos de cálculo científico e o equipamento de monitorização necessários para o apoio aos trabalhos de descontaminação, nomeadamente os modelos matemáticos calibrados para o aquífero e furos de monitorização adequados à análise em tempo real da evolução do processo de reabilitação.



---

---

## CAPÍTULO OITAVO



### SÍNTESE, CONCLUSÕES E SUGESTÃO DE TEMAS PARA INVESTIGAÇÃO FUTURA

---

#### *8.1 SÍNTESE CONCLUSIVA*

Os recursos hídricos subterrâneos desempenham um papel de extrema relevância no abastecimento global de água para fins domésticos, agrícolas e industriais, a nível mundial. As águas subterrâneas são também um recurso vital para a manutenção de um grande número de ecossistemas e de reservas naturais e, ainda, uma das mais importantes fontes de alimentação dos cursos de águas superficiais. Não obstante, reconhece-se a actual ameaça a que este recurso está sujeito como resultado de diversos problemas de poluição e de sobreexploração que estão na origem da deterioração das suas características naturais de qualidade e de quantidade. A escala e a complexidade dos problemas variam de região para região, sendo os problemas mais generalizados a poluição difusa causada por nitratos e por pesticidas, a poluição industrial e urbana causada por compostos orgânicos e metais pesados e a sobreexploração de aquíferos, com os consequentes fenómenos de intrusão salina e de rebaixamento de níveis piezométricos.

A extensão mundial dos problemas acima mencionados tornou imperativa uma tomada de



atitude no sentido de inverter as actuais tendências negativas detectadas e de reabilitar os recursos já afectados, através da implementação de medidas de planeamento e de gestão integrada dos recursos hídricos, visando assegurar a utilização sustentável deste recurso. Esta iniciativa constitui um enorme desafio técnico à comunidade científica na medida em que implica o aprofundamento dos conhecimentos sobre os fenómenos de poluição em si mesmos, sobre os processos e as técnicas mais indicados para a sua correcta caracterização e detecção e, ainda, sobre as tecnologias para a reabilitação dos recursos poluídos.

A protecção dos recursos hídricos subterrâneos e a prevenção da ocorrência de fenómenos futuros de poluição é um passo vital a ser dado no sentido da utilização sustentável deste recurso. A implementação de estratégias nesse sentido deve basear-se no planeamento dos recursos disponíveis, nomeadamente através da caracterização da vulnerabilidade dos aquíferos à poluição, na definição de perímetros de protecção das captações, na salvaguarda das áreas de recarga.

A protecção inata de que a maioria dos aquíferos beneficia - como resultado do isolamento natural oferecido pela cobertura superficial das formações subjacentes e/ou dos processos de autodepuração - e, ainda, a lenta evolução da água no subsolo, traduz-se num efeito de inércia do sistema a novas alterações, o que conduziu a que alguns processos de poluição tenham sido ignorados durante longos períodos de tempo.

Do mesmo modo que a inércia do sistema aquífero funciona como um retardador ou depurador natural da poluição, uma vez poluído o meio, qualquer processo de reabilitação depara-se com idêntica inércia do sistema, facto que torna os processos lentos e, por vezes, irreversíveis na sua totalidade.

Pese embora o lugar de destaque e de prioridade que as acções e estratégias de preservação dos recursos hídricos subterrâneos merecem, o actual estado de degradação de alguns destes recursos impõe a necessidade de se proceder também a acções de reabilitação. Este tipo de acções deveria idealmente ser efectuado num curto prazo após a detecção da poluição, por

forma a evitar tempos de operação mais longos, onerosos e aleatórios.

A construção de infra-estruturas de monitorização, a amostragem e a caracterização das águas subterrâneas e a análise do comportamento dos poluentes actuantes são elementos indispensáveis para o planeamento e a implementação de um programa de reabilitação. A reabilitação de águas subterrâneas implica a recolha de dados sobre a hidrogeologia local e regional, a geoquímica, os contaminantes a serem removidos, as suas concentrações e distribuições, os níveis de qualidade a atingir com a reabilitação, os custos e tempo disponíveis para o processo de reabilitação.

A reabilitação de águas subterrâneas poluídas pode ser conseguida através de três tipos de acções distintas: (1) a remoção das águas subterrâneas poluídas para posterior tratamento; (2) o tratamento *in situ* para a redução ou eliminação da carga poluente nas águas subterrâneas e (3) a reabilitação de uma área reduzida em torno do furo de captação com o objectivo de tratar apenas a água a extrair. Neste último caso, as águas subterrâneas são reabilitadas numa zona restrita, necessitando de contínuo tratamento prévio à extracção.

Os processos de reabilitação de aquíferos poluídos podem resumir-se ao seguinte conjunto de alternativas: (1) a contenção física ou hidráulica da mancha de poluição; (2) a extracção das águas subterrâneas poluídas por sistemas de bombagem para posterior tratamento; (3) o tratamento químico *in situ* e (4) o tratamento biológico ou bioreabilitação *in situ*.

As medidas de contenção da poluição têm geralmente por objectivo minimizar a migração de poluentes e proteger as zonas envolventes não contaminadas, permitindo que, em alguns casos, a degradação natural atenua a poluição para valores de concentração aceitáveis. A contenção da mancha de poluição é conseguida por diversos processos como a extracção e a injeção de água em furos, a construção de paredes interceptoras, a escavação de drenos, etc. Uma vez que os objectivos de uma acção deste tipo são relativamente modestos em relação às outras tecnologias de reabilitação, é um dos métodos com maior sucesso em aplicações práticas (Gorelick *et al.*, 1993).

As medidas de reabilitação que utilizam sistemas de bombagem e de tratamento têm por objectivo a remoção do maior número de poluentes presentes nos aquíferos por forma a devolver às águas subterrâneas a sua qualidade inicial. Esta reabilitação é efectuada pela remoção dos poluentes em solução na água, processo essencialmente efectuado através de furos. Constitui cerca de 73% dos processos de reabilitação empregues nos Estados Unidos, nos "superfund sites" (MacDonald e Kavanaugh, 1995). Este tipo de sistemas têm tido algum insucesso associado à dificuldade em considerar os efeitos de todas as variáveis do transporte de massa num meio aquífero real e à persistência de poluentes que não se encontram em solução sendo, por isso, mais dificilmente removíveis. Este último aspecto deve-se principalmente à presença de poluentes adsorvidos pela matriz porosa ou de poluentes imiscíveis na água.

Alguns dos problemas verificados no desempenho das tecnologias de bombagem e de tratamento devem-se à dificuldade em extrair a totalidade dos poluentes do subsolo como consequência de diversos processos químicos e biológicos entre os poluentes e a matriz e das próprias propriedades dos poluentes, especialmente quando se pensa atingir níveis de qualidade equivalentes às prescritas para consumo humano. Presentemente, um forte investimento está a ser feito no sentido de melhorar o desempenho destas tecnologias através da sua utilização conjunta com técnicas químicas e biológicas *in situ*. As primeiras estão a ser utilizadas como forma de incrementar a concentração dos poluentes na água, nomeadamente através do aumento da desadsorção dos poluentes. As segundas como processo complementar de biodegradação dos poluentes.

As tecnologias de tratamento *in situ* estão menos desenvolvidas que as tecnologias de reabilitação por bombagem e tratamento. Não obstante, diversas tecnologias foram já aplicadas com sucesso na reabilitação de locais contaminados em diferentes zonas do mundo. Estas tecnologias dividem-se em duas categorias principais: químicas e biológicas.

O sucesso da aplicação de tecnologias de reabilitação *in situ* depende de diversos factores físicos que incluem especialmente a permeabilidade das formações aquíferas, as

características dos poluentes envolvidos e a geoquímica da matriz porosa do aquífero.

As tecnologias de bioreabilitação *in situ* tem merecido particular interesse por serem tecnologias que têm por base a destruição dos poluentes e não a sua transferência de um meio para outro. Neste tipo de tecnologia, a degradação de compostos biodegradáveis é conseguida pela estimulação artificial da actividade dos microrganismos presentes no subsolo. Os poluentes são convertidos em biomassa ou em produtos inofensivos do metabolismo microbiano, como o dióxido de carbono, metano e sais inorgânicos. Conhecem-se resultados muito satisfatórios resultantes da aplicação deste tipo de tecnologia, em especial para a destruição de alguns hidrocarbonetos.

A reabilitação química *in situ* baseia-se na gestão controlada dos processos químicos descritos, com o objectivo de gerar as condições necessárias para a despoluição das águas do aquífero por três vias distintas, função dos objectivos e das metodologias propostas: (1) conversão dos poluentes em subprodutos não perigosos (p.e. a redução dos bifenilos policlorados, PCBs, em cloreto de sódio, dióxido de carbono e água) ou subprodutos menos perigosos; (2) maximizar a solubilização dos poluentes da matriz sólida para a água, caso o objectivo seja a utilização conjunta com processos de extracção da água para tratamento, servindo nesse caso os processos químicos para aumentar o desempenho da reabilitação por bombagem de água ou, pelo contrário, (3) reter os poluentes na matriz porosa através da sua transformação em elementos menos móveis, por forma a diminuir, por vezes apenas temporariamente, a concentração de poluentes na água e, assim, permitir a sua extracção em melhores condições de qualidade.

Dentro das tecnologias químicas e biológicas de reabilitação *in situ*, são as primeiras as que se apresentam menos desenvolvidas e com inferior número de aplicações práticas. O seu maior crescimento é na aplicação conjunta com outros processos, isto é, empregue como pré ou pós-tratamento. Mais raramente é utilizada como processo isolado, como o caso da precipitação química de metais e outros catiões presentes na água.

As principais vantagens da aplicação de tecnologias *in situ* são de dois tipos: (1) as associadas ao facto de não haver necessidade de remoção e de transporte de águas e/ou de solos para tratamento num outro local e, por vezes, com posterior reposição, com todos os inconvenientes que isso acarreta, nomeadamente em termos de custos e de risco de transporte de substâncias perigosas e (2) as traduzidas pela aceleração dos processos de descontaminação relativamente às tecnologias que consideram isoladamente a remoção para tratamento, na medida em que permitem atingir e tratar áreas hidraulicamente menos acessíveis e que de outra forma exigiriam longos anos de bombagem para se atingir a total remoção dos poluentes (NAP, 1993).

Os inconvenientes destas tecnologias estão essencialmente associados à dificuldade que existe na aplicação prática de tecnologias *in situ* no subsolo - meio de extrema complexidade e heterogeneidade com diferentes tipos de formações geológicas - em condições hidrológicas muito variáveis e para fontes de poluição diversas que, no seu conjunto, resultam em matrizes de condições físicas, químicas e biológicas de extrema complexidade e, portanto, de difícil domínio.

Do ponto de vista científico e técnico, a determinação da aplicabilidade de tecnologias de reabilitação de águas subterrâneas poluídas é geralmente desenvolvida com base na análise do seguinte conjunto restrito de parâmetros (Kirkpatrick e Mckee, 1993; MacDonald e Rittmann, 1993): condutividade hidráulica na zona saturada, pH da água, concentrações químicas de elementos na água, potencial de adsorção da matriz e a presença de microrganismos.

Este conjunto de parâmetros permite apoiar a selecção de determinadas tecnologias *in situ* e, em especial, eliminar as tecnologias que se apresentam inadequadas para determinados poluentes e/ou para determinadas situações hidrogeológicas. A Fig. 6.20 apresenta um diagrama de decisão e apoio à reabilitação de aquíferos poluídos efectuado com base na quantificação de algumas dessas variáveis.

As características físicas do meio hidrogeológico constituem o ponto de partida de análise da viabilidade da aplicação de processos de reabilitação *in situ*. Em geral, para valores de condutividade hidráulica inferiores a  $10^{-8}$  m/s a utilização de tecnologias de tratamento *in situ* não é viável. Nesses casos é recomendada a utilização de processos de contenção da poluição, nomeadamente através de barreiras físicas, na medida em que é difícil a extracção da água desses sistemas e o tratamento *in situ* é dificultado pela lenta circulação de fluidos.

Para valores de condutividade hidráulica com uma ordem de grandeza superior a  $10^{-8}$  m/s mas inferior a  $10^{-6}$  m/s (Kirkpatrick e Mckee, 1993) a reabilitação *in situ* apenas é possível para os compostos voláteis, a eliminar por processos de injeção de ar na zona saturada. Outro tipo de poluentes terão que ser eliminados através de tecnologias físicas de bombagem e de tratamento, sendo contudo necessário garantir que a extracção de água seja efectuada a velocidades compatíveis com os objectivos da reabilitação. Para formações argilosas, a velocidade de circulação da água impossibilita a sua aplicação.

A reabilitação por bombagem e tratamento é aplicável para todos os tipos de poluentes orgânicos, metais e sais e é possivelmente aquela que apresenta menores restrições na aplicação, sendo, por isso, a de mais vasto campo de aplicação. Alguns problemas de desempenho desta tecnologia podem ser ultrapassados pela aplicação conjunta de diferentes processos como é o caso da desadsorção química para facilitar a passagem de poluentes orgânicos da matriz sólida para a água (cf. secção sobre reabilitação física).

Apenas a partir de valores de condutividade hidráulica superiores a  $10^{-6}$  m/s é possível a reabilitação *in situ* de elementos não voláteis. A existência de valores de condutividade hidráulica favoráveis ao tratamento *in situ* joga a favor da decisão por reabilitações deste tipo, uma vez que são, geralmente, as mais económicas do ponto de vista do tempo e carecem de menores recursos financeiros.

Dentro das tecnologias de reabilitação *in situ*, a bioreabilitação apresenta actualmente um desenvolvimento muito superior à dos processos químicos. Deste modo, no caso da presença

de compostos biodegradáveis - a maioria dos quais são orgânicos - as biotecnologias de reabilitação *in situ* oferecem um conjunto de processos possíveis para a reabilitação, em condições aeróbias e anaeróbias, por vezes auxiliadas por processos de co-metabolismo. A aplicação destas tecnologias está, no entanto, dependente de um conjunto de condições do meio entre as quais são decisivos a presença de microrganismos, o valor do pH do meio e a ausência de metais pesados em concentrações elevadas, capazes de provocar a colmatação do meio e impedir o prosseguimento da bioreabilitação. Na secção sobre biotecnologias de reabilitação *in situ* apresenta-se uma tabela para a selecção de processos de bioreabilitação em função do tipo de poluentes.

De entre os compostos que não são biodegradáveis - a maioria dos compostos inorgânicos, como alguns metais e sais - os processos químicos de reabilitação *in situ* referidos na secção de tecnologias químicas oferecem algumas possibilidades de tratamento. A desadsorção funciona como processo complementar do tratamento por bombagem e em especial para compostos orgânicos. Para o caso de poluição por compostos inorgânicos, nomeadamente por elevadas concentrações de ferro e de manganés, a precipitação química *in situ* é um dos processos de eleição para a sua remoção.

A remoção *in situ* por processos químicos é ainda possível para a maioria dos aniões principais por processos de electromigração. Esta é, contudo, uma tecnologia pouco utilizada desconhecendo-se o seu desempenho a longo prazo.

Por fim, as barreiras activas são um processo muito pouco experimentado à escala real mas que apresenta um potencial de reabilitação muito favorável nomeadamente para a remoção de alguns hidrocarbonetos e também de metais.

A impossibilidade, e muitas vezes também a incerteza de aplicação de tecnologias *in situ*, devido a restrições hidrogeoquímicas ou hidrogeológicas, leva ao recurso de técnicas de bombagem e tratamento.

A aplicação de uma determinada tecnologia pode ser posta em causa por factores diversos.

Tal é o caso de condicionantes hidrodinâmicos como por exemplo a presença de zonas com condutividades hidráulicas muito diferentes que dificultam ou impossibilitam o tratamento *in situ* por imposições de níveis elevados da qualidade a atingir, eventualmente incompatíveis com a tecnologia adoptada.

Globalmente, a selecção dos processos de reabilitação deve considerar os seguintes aspectos: (1) as características físicas, químicas e biológicas do sistema aquífero; (2) o tipo e a extensão da poluição; (3) os níveis de qualidade a atingir; (4) o tempo e as verbas disponíveis para atingir os objectivos propostos e (5) as opções técnicas, científicas e económicas disponíveis.

Em relação ao estudo do aquífero superficial de Estarreja retiraram-se as seguintes conclusões com este trabalho: a contenção ou a recuperação devem ser efectuadas por medidas físicas, visando a extracção do volume de água poluído. Os cenários que se apresentaram resultam da análise da forma mais expedita de se controlar ou de reabilitar a pluma contaminante, tendo-se recorrido para o efeito à modelação do escoamento e do transporte de poluentes.

Face à caracterização do problema de poluição efectuado, a adopção de medidas físicas de reabilitação através da extracção da pluma contaminada, com posterior tratamento, surge como a solução mais razoável para a efectiva reabilitação do aquífero. Qualquer acção química ou biológica *in situ* no sentido de anular a poluição das águas subterrâneas teria consequências positivas em determinados grupos de elementos, mas, paralelamente, seria responsável por reacções secundárias negativas para outros elementos, anulando o efeito global de recuperação.

A reabilitação do aquífero deve ser precedida de medidas de contenção da poluição na fonte, evitando-se fugas de poluentes dos parques de lamas e/ou das valas de efluentes.

Na reabilitação do aquífero considerou-se apenas a remoção da pluma contaminante,



excluindo as zonas periféricas com poluentes cujas concentrações são maioritariamente inferiores aos limites máximos estabelecidos no Decreto-Lei 74/90 que regula a "Qualidade da Água para Consumo Humano" (Portugal, 1990).

As incertezas dos resultados de aplicação do método proposto, nomeadamente a possibilidade de um desempenho real das técnicas de reabilitação, quer em termos de tempos de reabilitação quer em termos dos níveis de qualidade da água (no final do tratamento), não inviabilizam a necessidade imperiosa de se proceder à reabilitação das águas subterrâneas de Estarreja.

Salientam-se os objectivos a atingir com as soluções que se propõem:

1. a contenção do volume de água poluída numa área restrita, com a diminuição progressiva do volume de água contaminada e
2. a redução das concentrações de poluentes na água do aquífero, até níveis de qualidade aceitáveis. Estes aspectos, independentemente dos valores de concentração dos elementos na água poderem ser ligeiramente superiores aos da qualidade das águas para consumo humano, são essenciais para que a poluição não se propague para jusante, sendo assim indispensáveis à despoluição global da região da Ria de Aveiro.

Admitindo-se incertezas na previsão dos cenários de recuperação apresentados, está-se contudo convicto que este poderá ser um caso de sucesso de aplicação, dada a homogeneidade das formações aquíferas e o facto de a maioria dos poluentes ser facilmente solubilizável.

Os cenários propostos poderão sofrer eventuais reajustes, nomeadamente quanto à relação caudal/tempo necessário para a remoção dos poluentes. Igualmente poderá vir a ser necessário proceder à aceleração do processo de reabilitação por meio de tratamento químico ou biológico *in situ* para permitir a optimização do processo. Estas decisões só

poderão vir a ser tomadas após o início das operações de reabilitação, em função dos resultados da qualidade das águas monitorizadas durante o processo de bombagem.

Concluído este estudo, dispõe-se agora das ferramentas metodológicas necessárias para que se possa dar o passo fundamental na reabilitação do aquífero de Estarreja. Conhecem-se agora as causas da poluição e a dinâmica dos poluentes nesse aquífero e possuem-se os instrumentos de cálculo científico e o equipamento de monitorização necessários para o apoio aos trabalhos de descontaminação, nomeadamente os modelos matemáticos calibrados para o aquífero e furos de monitorização adequados à análise em tempo real da evolução do processo de reabilitação.

Nesta Tese de Doutoramento propõe-se uma metodologia de análise para o desenvolvimento de estudos de reabilitação que se pensa possa contribuir para a resolução de muitos problemas de poluição que afectam os recursos hídricos subterrâneos do País. A aplicação dos conhecimentos e das metodologias desenvolvidas contribuirá certamente, num futuro próximo, para a melhoria e a preservação do ambiente em que todos vivemos, garantindo a sua utilização sustentável.

## ***8.2 TEMAS PARA INVESTIGAÇÃO FUTURA***

Uma adequada gestão, protecção e reabilitação dos recursos hídricos subterrâneos implica o investimento futuro, nomeadamente, nas seguintes áreas:

1. Inventariação, monitorização e caracterização adequada dos recursos hídricos subterrâneos do País, por forma a se poder caracterizar a sua situação e efectuar a análise da sua evolução no espaço e em tempo real.

A existência de redes de monitorização adequadas constitui importante e indispensável meio de diagnóstico e de prevenção do alastramento de poluentes. É, assim, necessário investir em técnicas expeditas e versáteis de caracterização e de monitorização do meio

subterrâneo.

O desenvolvimento e a aplicação destes temas podem ser claramente melhorados pela investigação de novas técnicas de monitorização e especialmente pelo desenvolvimento de técnicas de quantificação das variáveis que mais afectam o movimento dos poluentes no subsolo (p.e. a recarga de aquíferos e a permeabilidade das formações). A obtenção dos dados de campo mais representativos é essencial, uma vez que é com base nesses dados, a incorporar nos modelos numéricos de escoamento e de transporte, que será analisada a viabilidade de aplicação das tecnologias de reabilitação.

2. Desenvolvimento da investigação no domínio da dinâmica dos recursos hídricos para melhor se prever o comportamento dos aquíferos face a diferentes situações reais de poluição; é necessário um maior investimento no melhor conhecimento dos mecanismos físicos, químicos e biológicos do meio subterrâneo e, ainda, dos processos causados por acções antropogénicas.

O bom estudo de um sistema por um modelo conceptual e posteriormente matemático implica uma descrição o mais completa possível e próxima da realidade, por forma a que as previsões possam constituir uma aproximação razoável da realidade. Assim, o investimento na melhoria da aplicação da modelação numérica passa sobretudo pela obtenção de dados mais precisos sobre as propriedades do meio e a sua variabilidade no espaço e no tempo.

3. Desenvolvimento de novas técnicas para o controlo, a protecção e a reabilitação dos aquíferos.

Presentemente, as incertezas que se prendem com os processos de reabilitação e a sua eficácia devem-se em grande parte à heterogeneidade do meio subterrâneo e aos processos e comportamento dos poluentes.

É importante prosseguir a investigação sobre o comportamento dos elementos, à escala local, por forma a compreender e a quantificar esses processos e as variáveis que os caracterizam e, assim, contribuir para uma melhor concepção de projectos de reabilitação, visando aproximar os resultados dos cálculos numéricos aos resultados efectivamente conseguidos em situações reais, para diferentes meios hidrogeológicos e para diversos poluentes.

As tecnologias de reabilitação *in situ* apresentam-se como muito promissoras, mas necessitam de novos investimentos para a sua aplicação prática por forma a se poder testar o desempenho de algumas das novas tecnologias emergentes, juntamente com a consolidação e melhor quantificação das já existentes.



---

**ANEXO****I**

---

**SÍNTESE DE ALGUNS POTENCIAIS ELÉCTRICOS PADRÃO**

---

*O valor do potencial eléctrico padrão ( $Eh^\circ$ ) de cada semi-reacção é o seu potencial em volts em relação à semi-reacção  $H_2 - H^+$ , à qual é atribuído o valor arbitrário zero. Os valores são dados para as condições de temperatura igual a  $25^\circ C$  e para a pressão de 1 atmosfera, com todas as substâncias com actividade unitária.*

*As equações estão escritas sob a forma de reacção de redução.*

<i>Potenciais em soluções ácidas</i>	<b><math>Eh^\circ</math></b>
$Mn^{2+} + 2e^- \leftarrow Mn$	- 1,18
$Zn^{2+} + 2e^- \leftarrow Zn$	- 0,76
$Fe^{2+} + 2e^- \leftarrow Fe$	- 0,41
$Co^{2+} + 2e^- \leftarrow Co$	- 0,28
$Ni^{2+} + 2e^- \leftarrow Ni$	- 0,24
$Pb^{2+} + 2e^- \leftarrow Pb$	- 0,13
$2H^+ + 2e^- \leftarrow H_2$	0,00
$Cu^{2+} + e^- \leftarrow Cu^+$	+ 0,16
$Cu^{2+} + 2e^- \leftarrow Cu$	+ 0,34
$Cu^+ + e^- \leftarrow Cu$	+ 0,52
$Fe^{3+} + e^- \leftarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$Hg_2^{2+} + 2e^- \leftarrow 2Hg$	+ 0,79
$Hg^{2+} + 2e^- \leftarrow Hg$	+ 0,85
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftarrow NO(g) + 2H_2O$	+ 0,96
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \leftarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	+ 0,98
$S + Hg^{2+} + 2e^- \leftarrow HgS$	+ 1,11
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \leftarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \leftarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,46
$Mn^{3+} + e^- \leftarrow Mn^{2+}$	+ 1,51
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Co^{3+} + e^- \leftarrow Co^{2+}$	+ 1,82
<i>Potenciais em soluções básicas</i>	<b><math>Eh^\circ</math></b>
$Mg(OH)_2 + 2e^- \leftarrow Mg + 2OH^-$	- 2,69
$Al(OH)_4^- + 3e^- \leftarrow Al + 4OH^-$	- 2,32
$Mn(OH)_2 + 2e^- \leftarrow Mn + 2OH^-$	- 1,55

$\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^- \leftarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	- 1,25
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,93
$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{e}^- \leftarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	- 0,89
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{e}^- \leftarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	- 0,55
$\text{Pb(OH)}_3^- + 2\text{e}^- \leftarrow \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	- 0,54
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0,36
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftarrow \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	- 0,13
$2\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{e}^- \leftarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 0,08
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftarrow \text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,05
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+ 0,10
$\text{Mn(OH)}_3 + \text{e}^- \leftarrow \text{Mn(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+ 0,10
$\text{Co(OH)}_3 + \text{e}^- \leftarrow \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+ 0,17
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftarrow \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	+ 0,25

Fonte de dados: Krauskopf (1979)

*A forma reduzida de cada par pode reagir com a forma oxidada de cada par que estiver abaixo na Tabela, mas não com a forma oxidada do par que estiver acima.*

---

## ANEXO

### II

---

## PRINCIPAIS INDÚSTRIAS POLUIDORAS DO COMPLEXO QUÍMICO DE ESTARREJA

---

A súmula dos processos de produção das indústrias e dos principais poluentes, que se apresenta, foi realizada com base em dados recolhidos em Barrosa (1985) e Techninvest (1987a; 1987b).

### Quimigal

A Quimigal foi criada em 1977, como resultado da fusão da Amoníaco Português e da Companhia União Fabril e Nitratos de Portugal. Após uma série de privatizações, encontra-se hoje dividida em várias unidades das quais se destacam a Quimigal Adubos e a Anilina Portugal.

A principal actividade da Amoníaco Português, em 1952, era a produção de sulfato de amónio a partir de ácido sulfúrico e de amónio. Em 1974, iniciou-se a produção de ácido nítrico e de nitrato de amónio na Quimigal e, em 1978, começou a produção de anilina a partir de mononitrobenzeno, cujo importante mercado de compra é a Isopor.

Desde o início da Quimigal (ainda como Amoníaco Português) que a principal matéria prima utilizada tem sido a pirite, proveniente das minas de Aljustrel no Alentejo, para a produção de ácido sulfúrico. O volume de pirites utilizado rondava as 60 000 toneladas por ano, nos últimos anos de produção do ácido. Actualmente esta produção encontra-se parada



por razões de ordem económica.

O processo utilizado no tratamento térmico do enxofre na pirite, denominado ustulação, permitia a formação de anidrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ). Após a remoção de poeiras, da precipitação de névoas e da filtragem, este gás era convertido em ácido sulfúrico sob a acção catalisadora do pentóxido de vanádio. A maior parte do ácido sulfúrico era utilizado na síntese do sulfato de amónio, sendo o restante utilizado no processo de síntese do nitrato de benzeno, a primeira reacção na síntese da anilina, ou vendido para fora do Complexo.

Durante mais de três décadas de funcionamento dos processos referidos pode depreender-se o enorme impacto ambiental causado pelas emissões atmosféricas de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , As, metais e outras partículas bem como a descarga de efluentes e de resíduos sólidos.

Há alguns anos entrou em funcionamento um sistema de despoeiramento e lavagem dos gases até então emitidos. Embora este sistema contribuísse para uma apreciável melhoria da qualidade do ar, nada foi feito para proteger os solos e as águas subterrâneas das lamas produzidas e depositadas nos terrenos fabris.

A produção de anilina é outro processo importante que consiste na síntese de mononitrobenzeno através de nitrato de benzeno e de ácido sulfúrico. Este processo tem sofrido várias modificações. Hoje em dia, o processo é feito em condições adiabáticas, criando um circuito fechado que reduz substancialmente o volume de ácido sulfúrico necessário.

Os principais poluentes provenientes desta indústria são:

- ◆ contaminantes nos resíduos sólidos (cinzas de pirite e lamas de despoeiramento): arsénio, chumbo, zinco, vanádio, outros metais pesados e fluoretos;
- ◆ contaminantes dos efluentes líquidos: anilina, arsénio, mononitrobenzeno e benzeno, cloretos, sulfatos, nitratos e amónio;

- poluentes atmosféricos emitidos: incluem partículas em suspensão de adubos granulados;
- matérias primas: pirite, amoníaco, calcário, cloreto de potássio, enxofre sólido, compostos fosfatados, benzeno e diversos outros combustíveis.

### Rejeição de resíduos sólidos

O problema da produção dos resíduos sólidos centra-se essencialmente nos efeitos da deposição num parque de lamas de subprodutos perigosos sem qualquer tratamento prévio e sujeitos a processos de lixiviação para zonas mais profundas do subsolo.

Estima-se que a acumulação de resíduos tenha atingido cerca de 150 000 toneladas, estando agora em fase de diminuição em consequência do seu envio para uma empresa cimenteira, em Souselas. Segundo informações obtidas no Núcleo de Inspeção da DGA, cerca de 40% das lamas já foram retiradas do local, prevendo-se que as restantes 60% o sejam durante os próximos anos.

Durante o funcionamento das linhas de produção do ácido sulfúrico foram geradas anualmente cerca de 3 800 toneladas de poeiras dos precipitadores electrostáticos (ricas em metais pesados), 1 100 toneladas de lamas de tratamento primário de decantação (ricas em arsénio) e cerca de 60 000 toneladas de cinzas, que normalmente foram transportadas, depois de algum tempo de residência no parque de resíduos, até à fábrica da Quimigal no Barreiro. Não foram disponibilizados dados sobre a composição das lamas e das poeiras. Segundo Silva *et al.* (1990), as cinzas provenientes da ustulação das pirites portuguesas e espanholas apresentam na sua composição teores médios variando entre 1 a 4% de Zn, 0,7 a 3% de Cu, 0,02 a 0,2% de Pb, 50 a 2000 g/T de Co, 10 a 1000 g/T de Ni, 30 a 200 g/T de Cd e As.

A remoção destes resíduos do parque de lamas é extremamente importante mas, apesar disso, não anula a poluição já existente, nem tão pouco a possível presença dos antigos locais de deposição das lamas na vizinhança do Complexo, actualmente abandonados.

## Rejeição de efluentes líquidos

No período de funcionamento da produção de ácido sulfúrico, as águas de decantação e lavagem do gás eram a principal fonte poluidora dos efluentes líquidos. Actualmente as águas resultantes da produção dos adubos CAN e NPK, as águas ácidas da fabricação do ácido nítrico e das unidades de produção do mononitrobenzeno e do ácido nítrico são os principais contaminantes dos efluentes. Para o tratamento das águas residuais resultantes da produção de anilina, as instalações da fábrica dispõem de uma linha de incineração dos efluentes ricos em matéria orgânica e de um tratamento por carvão activado para os efluentes com pouca matéria orgânica.

Os efluentes da Quimigal, cujo volume em 1988 atingiu os 100 m<sup>3</sup>/h, juntam-se aos efluentes da Uniteca que são transportados até ao Esteiro de Estarreja através da conduta de São Filipe, levantando-se igualmente a hipótese da vala de São Filipe ter ainda algumas descargas esporádicas de efluentes.

O controle da composição dos efluentes, feito pela Quimigal ao longo dos anos, fornece uma ideia da sua elevada concentração em alguns elementos, como se pode observar na Tabela.

Tabela - Valores da concentração média em alguns iões nos efluentes da Quimigal, entre 1987 e 1991

Ano	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	As (mg/l)
1987 (10 amostras)	770	878	760	956	4,1
1988 (11 amostras)	252	977	691	1 034	1,05
1989 (11 amostras)	982	1 050	776	1 052	0,04
1990 (13 amostras)	518	852	1 695	1 171	3,1
1991 (43 amostras)	---	621	1 640	649	0,65
VMA <sup>a</sup>	---	10	50	2 000	1

<sup>a</sup>Valor Máximo Admissível segundo o Decreto-Lei nº 74/90, Anexo XXV (Normas Gerais de Descarga de Águas Residuais)

## Rejeição para a atmosfera

Durante mais de três décadas de funcionamento do processo de ustulação das pirites

(actualmente encerrado) podem inferir-se os danos ambientais causados pelas emissões atmosféricas de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , As, metais e outras partículas e a sua subsequente deposição no solo.

A composição média das pirites utilizadas no processo, do Moinho e Fetais, em Aljustrel, permite dar uma ideia dos vários poluentes, nomeadamente metais pesados e o arsénio, nelas contidos. Destaca-se o teor apreciável em mercúrio que normalmente têm: 90-110 ppm. A sua volatilidade (bem como a do As, Bi e Sb) aponta para uma contribuição possivelmente significativa no que respeita à contaminação de solos na zona do Complexo com mercúrio, resultante da queima das pirites.

Há alguns anos entrou em funcionamento um sistema de despoeiramento (precipitadores electrostáticos) dos gases até então emitidos. Mesmo com o sistema de despoeiramento em funcionamento, durante as frequentes paragens no processo (2-3 vezes por semana) ou no arranque, os poluentes são libertados directamente para a atmosfera.

### Uniteca

A União Industrial Têxtil e Química (Uniteca) foi construída em 1950. Desde então que se dedica ao fabrico de produtos compostos por sódio e cloro, a partir de sal-gema através de células electrolíticas, utilizando ânodos de grafite e cátodos de mercúrio. A sua capacidade tem vindo a aumentar progressivamente com a adição de novas células e quase duplicou no período entre 1981/82, altura em que aumentaram os consumos da Isopor. Segundo a empresa, a recente instalação de dez células de membrana aumentará a curto prazo a sua produção em mais 25%.

O processo de produção utilizado pela Uniteca tem como produto inicial principal o sal-gema. A dissolução de sal-gema dá origem a salmouras que alimentam as células electrolíticas. Antes porém, é efectuada a adição de determinados reagentes para provocar a precipitação de impurezas existentes como o cálcio, o magnésio, metais pesados e sulfatos que são removidos por decantação e filtração. As salmouras que passam pelas células

arrastam algum mercúrio, e a sua subsequente recirculação (e purificação de novo) dá origem à presença de mercúrio nas lamas resultantes de decantação e filtração.

No processo de electrólise é produzido sódio que forma uma amálgama com o mercúrio das células. Esta amálgama flui para um decompositor onde se produz soda cáustica, hidrogénio e mercúrio. Neste processo é inevitável que uma quantidade de mercúrio se incorpore na soda cáustica e outra parte saia no vapor de hidrogénio. As perdas de mercúrio para o ambiente têm várias origens das quais se destacam as seguintes (Pássaro e Costa, 1985):

- ◆ soda cáustica;
- ◆ operações de limpeza do corpo das células (há limpezas diárias de algumas células);
- ◆ lamas provenientes da purificação da salmoura;
- ◆ hidrogénio, que ao deixar a célula secundária está saturado em mercúrio - o hidrogénio é arrefecido e desmercurizado em filtros de carvão activado, contendo os condensados deste processo algum mercúrio que é desta forma rejeitado para o esgoto;
- ◆ limpeza dos pavimentos na zona da electrólise, onde há derrames de mercúrio metálico;
- ◆ mercúrio sob a forma de vapor que existe no ar na área onde se processa a electrólise.

Os níveis de produção dos principais produtos, de acordo com dados de um inquérito à Unidade Fabril é de cerca de 130 000 toneladas de soda cáustica, 50 000 toneladas de cloro líquido, 7 000 toneladas de ácido clorídrico e 30 000 toneladas de hipoclorito de sódio a 13%.

A quantidade de sal-gema utilizada em 1988 foi de 83 100 toneladas, tendo sido previsto um aumento até 115 500 toneladas em 1992. Por outro lado, a compra de mercúrio no ano de 1988 atingiu as 10 toneladas (segundo os dados do inquérito), tendo sido previsto a necessidade de 9 toneladas para 1992. No entanto, este valor não parece estar totalmente concordante com informações obtidas nos "*registos das quantidades de mercúrio adquirido, rejeitado e armazenado*", fornecidos pela empresa à Delegação Regional de Coimbra do Ministério da Indústria e Energia, correspondentes ao ano de 1989, onde só em Setembro e Novembro desse ano a empresa comprou 12 toneladas de mercúrio (6 toneladas/mês).

Actualmente, a nível da União Europeia a grande maioria dos produtores no sector de electrólise de cloretos alcalinos já não utiliza células de mercúrio, dados os limites impostos pela Directiva 82/176/CE que regula o sector de electrólise de cloretos alcalinos. Na Uniteca, embora exista uma nova linha utilizando a tecnologia de membrana, que permite uma apreciável poupança de energia eléctrica e elimina o problema de poluição com mercúrio, não foram desactivadas as células de mercúrio.

Os principais poluentes provenientes desta indústria são:

- ◆ resíduos sólidos produzidos: lamas com resíduos de mercúrio, lamas com composição variada;
- ◆ contaminantes dos efluentes líquidos: mercúrio, sólidos suspensos e ácido sulfúrico;
- ◆ principais poluentes atmosféricos: dióxido de enxofre, óxido de azoto, partículas, mercúrio e ácido clorídrico;
- ◆ matérias primas: cloreto de sódio, mercúrio, carbonato de sódio, combustíveis e ácido sulfúrico.

#### Rejeição de resíduos sólidos

De acordo com dados recentemente fornecidos à DGA pela Uniteca existem os seguintes tipos de resíduos sólidos armazenados nos terrenos fabris:

- ◆ lamas das salmouras: aproximadamente 60 000 toneladas com a seguinte composição:  $\text{CaCO}_3$ : 15 a 20%;  $\text{Mg(OH)}_2$ : 1,5 a 2,5%;  $\text{NaCl}$ : 7 a 11%;  $\text{CaSO}_4$ : 10 a 14%; insolúveis: 23 a 33%;  $\text{H}_2\text{O}$ : 33 a 37%; Hg: 500 a 100 mg/kg. A produção destas lamas pode atingir as 20 toneladas diárias (cerca de 7 300 toneladas por ano);
- ◆ lamas das valas: 1 500 kg, contendo cálcio,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  e magnésio e ferro amalgamados com mercúrio;
- ◆ tambores com coadjuvante da filtração: 2 000 kg, com a composição média de carvão (50%),  $\text{NaOH}$  (20%),  $\text{H}_2\text{O}$  (25%) e Hg (5%);

- ◆ tambores com material da desmercurização de hidrogénio: 4 000 kg de carvão activado com enxofre (85%), H<sub>2</sub>O (8%) e Hg (7%);
- ◆ lamas dos tambores de tetracloreto de carbono: 1 200 kg.

O elevado volume de mercúrio nas lamas encontra-se sob a forma de sulfureto de mercúrio que é altamente insolúvel em condições ambientais normais. De qualquer modo, a remoção destas lamas é indispensável para a recuperação da zona.

### Rejeição de efluentes líquidos

Os efluentes líquidos provenientes da Uniteca transportam até ao Esteiro de Estarreja mercúrio no estado metálico e na forma de ião tetracloromercuriato (II), bem como vários sais dissolvidos e sólidos suspensos, num caudal de aproximadamente 500 m<sup>3</sup>/dia. As consequências que daí advêm já se notam nas concentrações naquele elemento apresentadas por algumas espécies animais da Ria de Aveiro bem como nos seus sedimentos. É inevitável que uma fracção desta carga se infiltre nos solos devido a rupturas na conduta de transporte enterrada. Antes da construção da conduta, a infiltração através da Vala de São Filipe era, sem dúvida, maior.

Os planos para a futura instalação das células de membrana também incluem a instalação de um processo de desmercurização de 99,99% do efluente líquido. Assim, a empresa baixará o actual teor dos efluentes de 25 mg/l para 0,025 mg/l. O limite estabelecido na Directiva 82/176/CE para o sector de electrólise de cloretos alcalinos é de 0,05 mg/l, enquanto que o nível estabelecido no Decreto Lei n° 74/90 para águas residuais é de 0,001 mg/l.

### Rejeição para a atmosfera

Os principais veículos de emissão de mercúrio para a atmosfera são as emissões de hidrogénio na área vizinha da zona das células. A pressão de vapor do mercúrio facilmente origina libertação de vapores quando há abertura das células, fugas em bombas e mesmo nas

operações de manutenção.

O hidrogénio constitui a maior fonte potencial de emissão de mercúrio para a atmosfera. A Quimigal, principal consumidora do hidrogénio produzido, exige o seu tratamento por forma a reduzir os teores de mercúrio.

Estimativas apontam para 2 t o valor anual máximo de mercúrio emitido para a atmosfera. A este valor dever-se-á acrescentar o valor perdido no excesso de hidrogénio, não consumido pela Quimigal, que é libertado para a atmosfera.

A emissão deste elemento significa uma eventual deposição nos solos nos arredores do Complexo, sendo agravado (no passado) pela deposição do mercúrio proveniente da queima das pirites da Quimigal.

### Cires

A Companhia Industrial de Resinas Sintéticas (Cires) iniciou a sua actividade em 1960. A sua principal função é a produção de PVC (polímero de cloreto de vinilo) do tipo suspensão e emulsão, por um processo carboquímico, produzindo o monómero de cloreto de vinilo a partir de carboneto de cálcio e de ácido clorídrico. Em meados de 1986 deixou de produzir o monómero, optando-se, por razões de ordem financeira, pela compra do produto no exterior.

O processo carboquímico anteriormente utilizado, isto é, a reacção do carboneto de cálcio com a água, dava origem a acetileno (utilizado na produção do monómero de cloreto de vinilo) e a hidróxido de cálcio. Para o armazenamento dos resíduos resultantes destes processos construiu-se o parque de lamas da Cires, de fácil identificação na carta topográfica, cobrindo uma área com cerca de 5 hectares. Desde que o referido processo foi desactivado, em 1986, o parque de lamas apenas recebe as lamas férricas do pré-tratamento da água utilizadas na fábrica e as lamas da estação de tratamento do efluente líquido industrial. Presentemente não se dispõe de quaisquer dados sobre a composição dos resíduos sólidos da Cires.



Actualmente a maior ameaça para as águas subterrâneas, na zona da fábrica da Cires, é causada pelos efluentes líquidos que dela saem, uma vez que o hidróxido de cálcio do parque de lamas é relativamente inerte. O efluente líquido, com um caudal relativamente constante de 25 a 30 m<sup>3</sup>/h, é descarregado numa lagoa de evaporação e passa sucessivamente por mais duas lagoas antes de ser bombeado para a estação de tratamento. Nenhuma das lagoas é impermeabilizada, de acordo com informações do Núcleo de Inspeção da DGA, o que implica o arraste do monómero de cloreto de vinilo, e talvez mercúrio, para as águas subterrâneas e para a atmosfera, por evaporação.

As águas residuais da Cires são enviadas para o rio Fontela, através da vala da Breja (Fig. 7.4). Estes efluentes nem sempre têm o aspecto de águas tratadas e o nível de mercúrio por vezes encontrado é preocupante. Já se registaram problemas de contaminação das águas e dos sedimentos do rio Fontela com mercúrio, desconhecendo-se neste momento a proveniência exacta do mercúrio.

Os principais poluentes provenientes desta indústria são:

- ◆ contaminantes dos efluentes líquidos: cloreto de vinilo e eventual presença de mercúrio;
- ◆ resíduos sólidos produzidos: lamas de hidróxido de cálcio, lamas do tratamento de efluentes;
- ◆ matérias primas: ácido clorídrico, cloreto de vinilo, cloreto de mercúrio, hidróxido de sódio e combustível.

### Isopor (Dow Portugal)

A Isopor, Companhia Industrial de Isocianatos, foi fundada em Julho de 1978 e em 1985 foi adquirida pela Dow Chemical Corporation dos Estados Unidos, passando a denominar-se Dow Portugal.

A principal produção desta empresa são os isocianatos poliméricos. A capacidade anual de produção de isocianatos poliméricos de base aromática (difenílisocianato de metileno) é de 50 000 toneladas. Os produtos intermédios incluem o fosgénio, um composto altamente

tóxico. Com excepção do formaldeído, vindo da Bresfor, as outras matérias primas utilizadas vêm da Quimigal (anilina), da Uniteca (cloro e soda cáustica) e Oxinorte (gás de síntese).

O efluente líquido, contendo principalmente monoclorobenzeno, anilina, metanol, hidrocarbonetos, mercúrio (da soda cáustica da Uniteca), cloretos e sódio, é tratado em duas bacias de lamas activadas, revestidas a folha de PVC, e um clarificador. Existiam algumas dúvidas sobre a integridade do material de impermeabilização das bacias, o que implicava a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas pelos efluentes líquidos, estando por isso a empresa a tomar medidas para ultrapassar esta situação.

Em Setembro de 1989, uma inventariação de resíduos da Isopor apontou para uma acumulação de 3 000 toneladas de lamas activadas numa bacia de evaporação e estabilização atmosférica. Uma actualização deste volume, utilizando como base uma produção anual de 300 toneladas, aponta para um total actual de quase 4 000 toneladas de lamas. Outros resíduos sólidos encontram-se em tambores metálicos e plásticos. Entretanto, a empresa tem desenvolvido acções no sentido de exportar alguns destes resíduos para eliminação em estações de tratamento licenciadas para o efeito, existentes no estrangeiro.

Dados disponibilizados pelo Núcleo de Inspeção da DGA indicam que as lamas podem ter teores em crómio e em mercúrio da ordem de, respectivamente, 30-50 mg/kg e 100-200 mg/kg. O teor médio de sólidos é de 30%, sendo constituído sobretudo por biomassa e cloreto de sódio.

Os principais poluentes provenientes desta indústria são:

- ◆ resíduos sólidos produzidos: lamas provenientes do tratamento dos efluentes líquidos;
- ◆ contaminantes dos efluentes líquidos: anilina, monoclorobenzeno, gorduras, hidrocarbonetos, mercúrio, cloretos e sódio;
- ◆ matérias primas: anilina, soda cáustica, ácido clorídrico, formaldeído e combustíveis.

## BIBLIOGRAFIA

Barrosa, L., 1985 - *Principais Fontes Poluentes da Ria de Aveiro com Origem na Zona de Estarreja*, in "Jornadas da Ria de Aveiro", Volume I: Poluição da Ria de Aveiro, Aveiro, pp. 73-86.

Pássaro, D.A. e Costa, A.M., 1985 - *Poluição na Zona de Estarreja*, in "Jornadas da Ria de Aveiro", Volume I: Poluição da Ria de Aveiro, Aveiro, 1985, pp. 61-72.

Silva, E.A.F. da, Barradas, J., Fonseca, E. Cardoso, 1990 - *Contribuição para a Caracterização da Componente Poluítiva no Aquífero Superficial de Estarreja*, in "IV Encontro Nacional de Saneamento Básico", Aveiro, 1990, pp. 87-99.

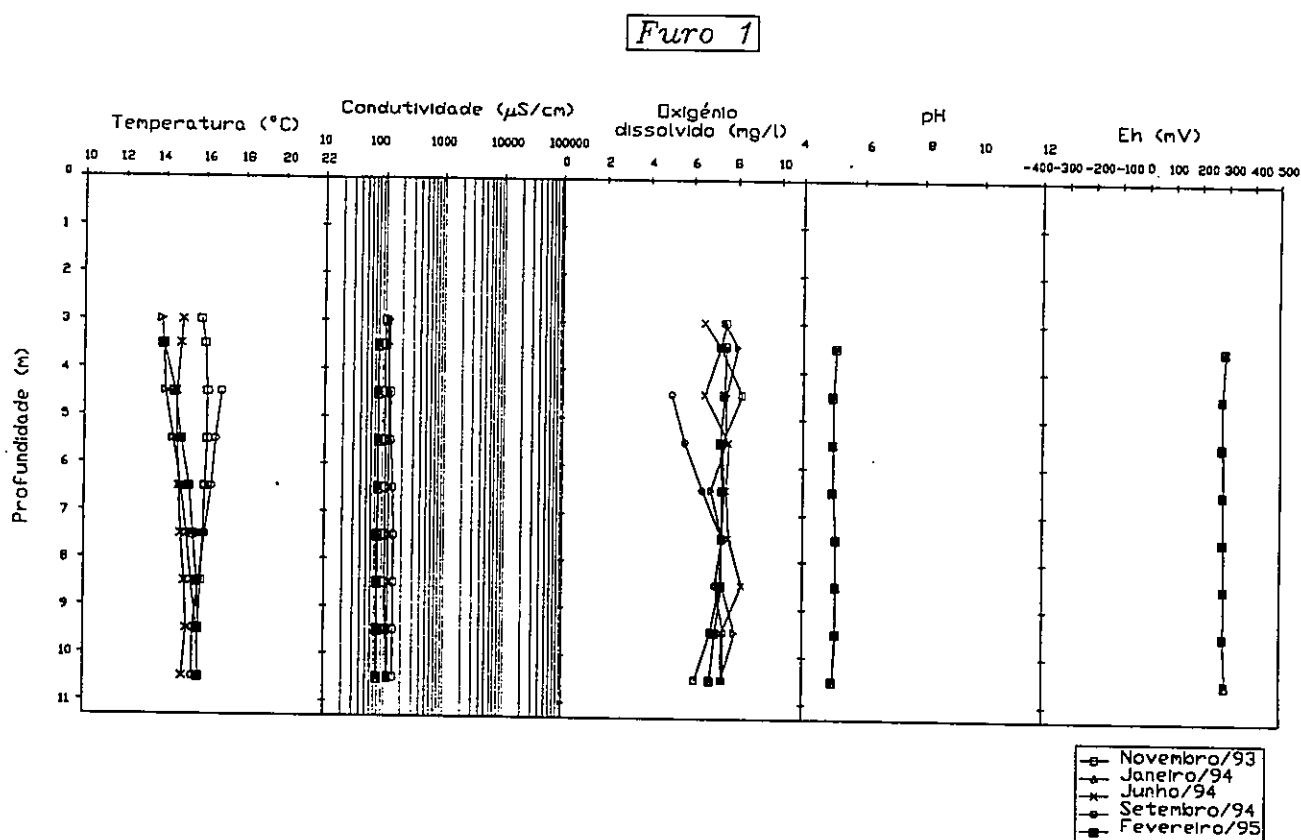
Tecinvest, 1987a - *Survey Study on Contaminated Land in Portugal - Relatório Final*. Lisboa, 1987.

Tecinvest, 1987b - *Estudo da Produção, Tratamento e Eliminação dos Resíduos Tóxicos e Perigosos*. Relatório da 1ª Fase - Caracterização da Situação Actual e Perspectivas de Evolução. Lisboa, 1987.

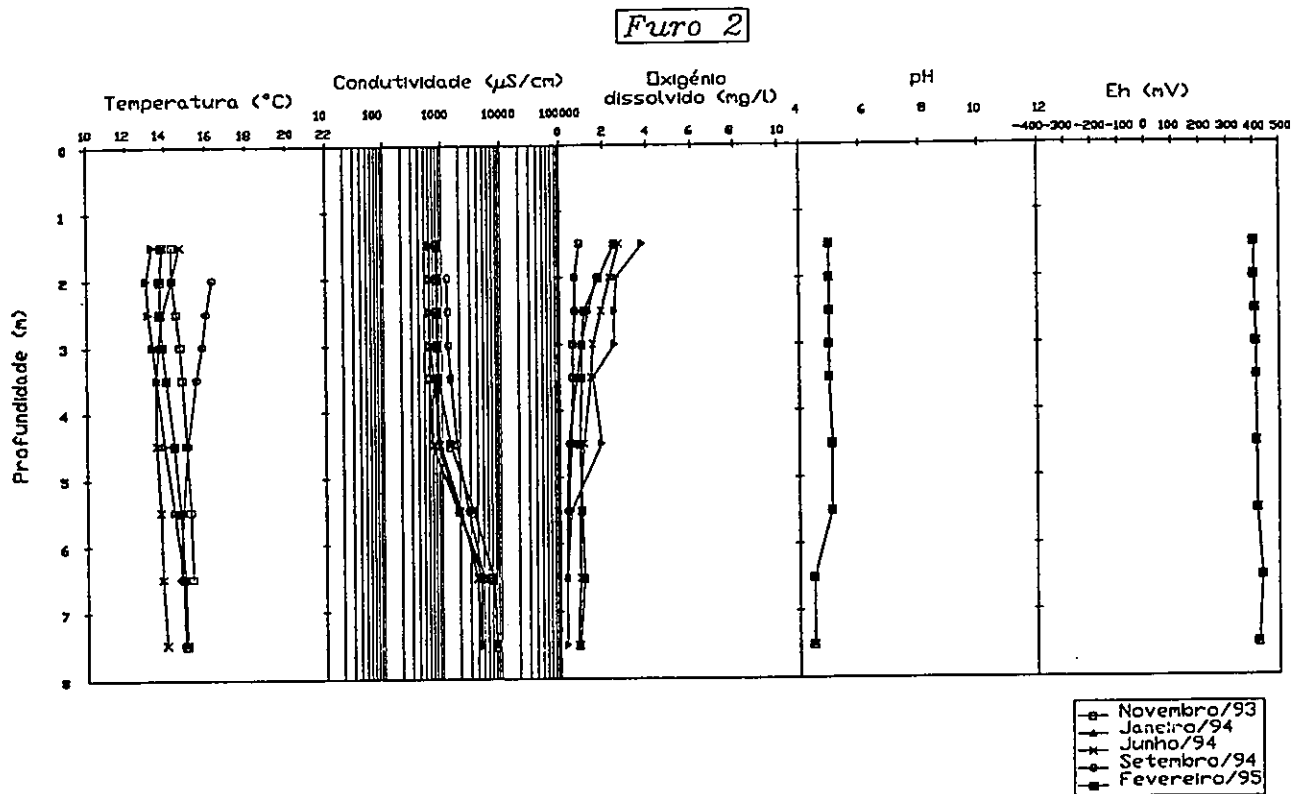
# ANEXO

## III

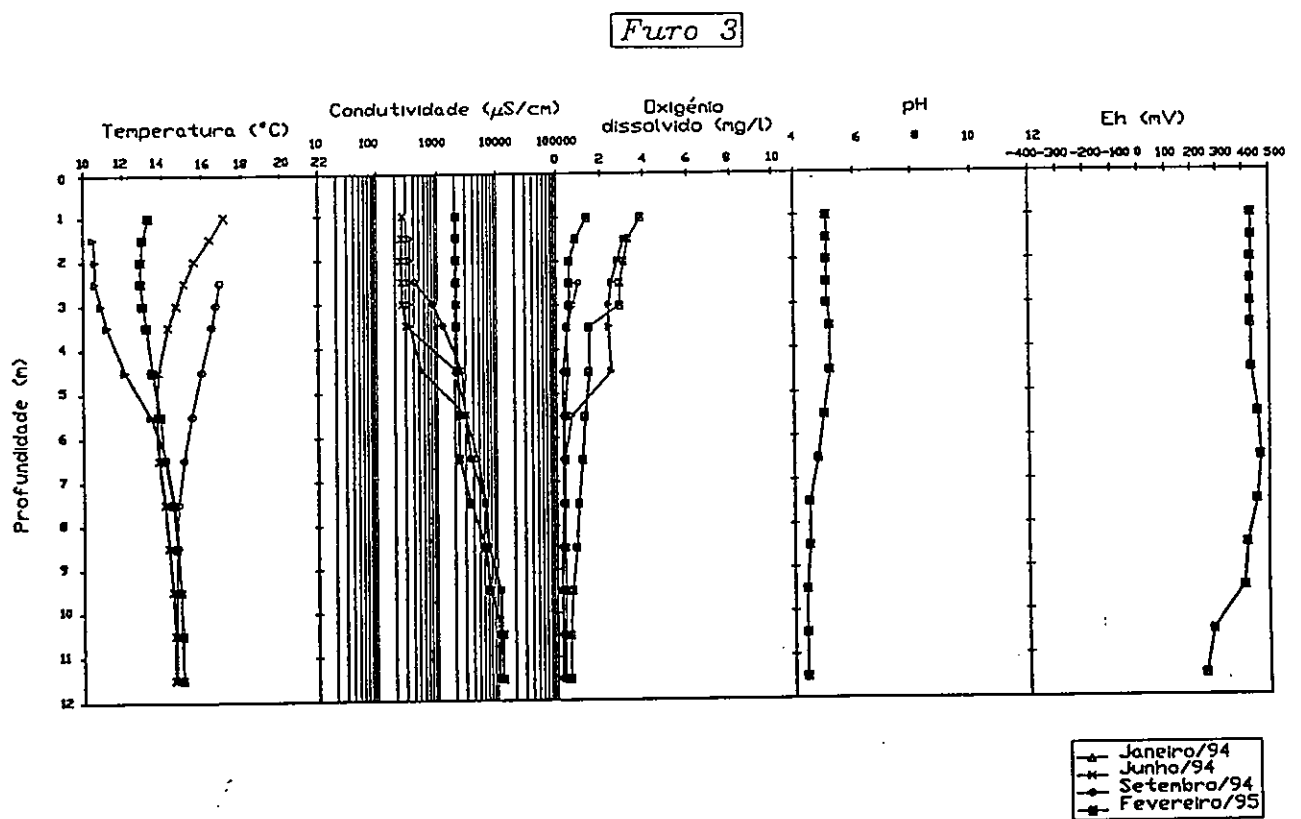
### VARIAÇÕES VERTICAIS DE ALGUNS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NOS FUROS DE MONITORIZAÇÃO DE ESTARREJA



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 1

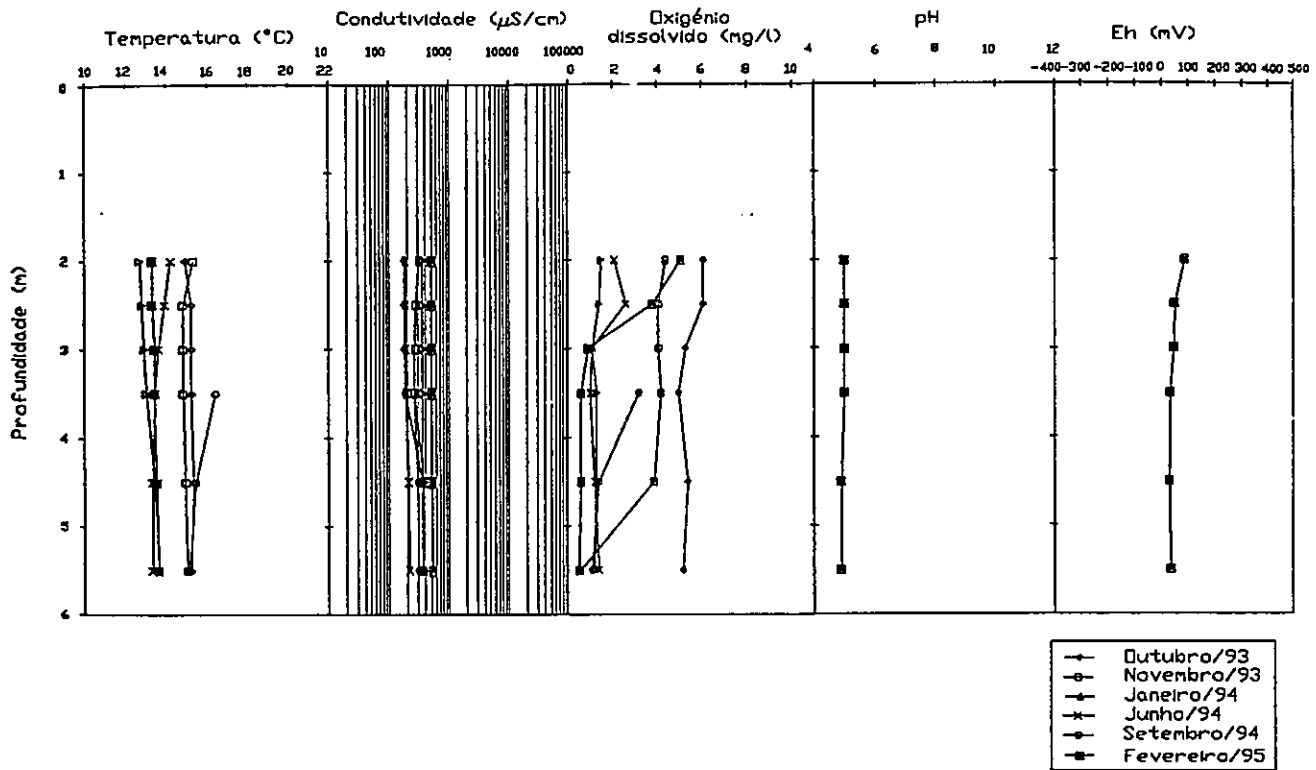


Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigénio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 2



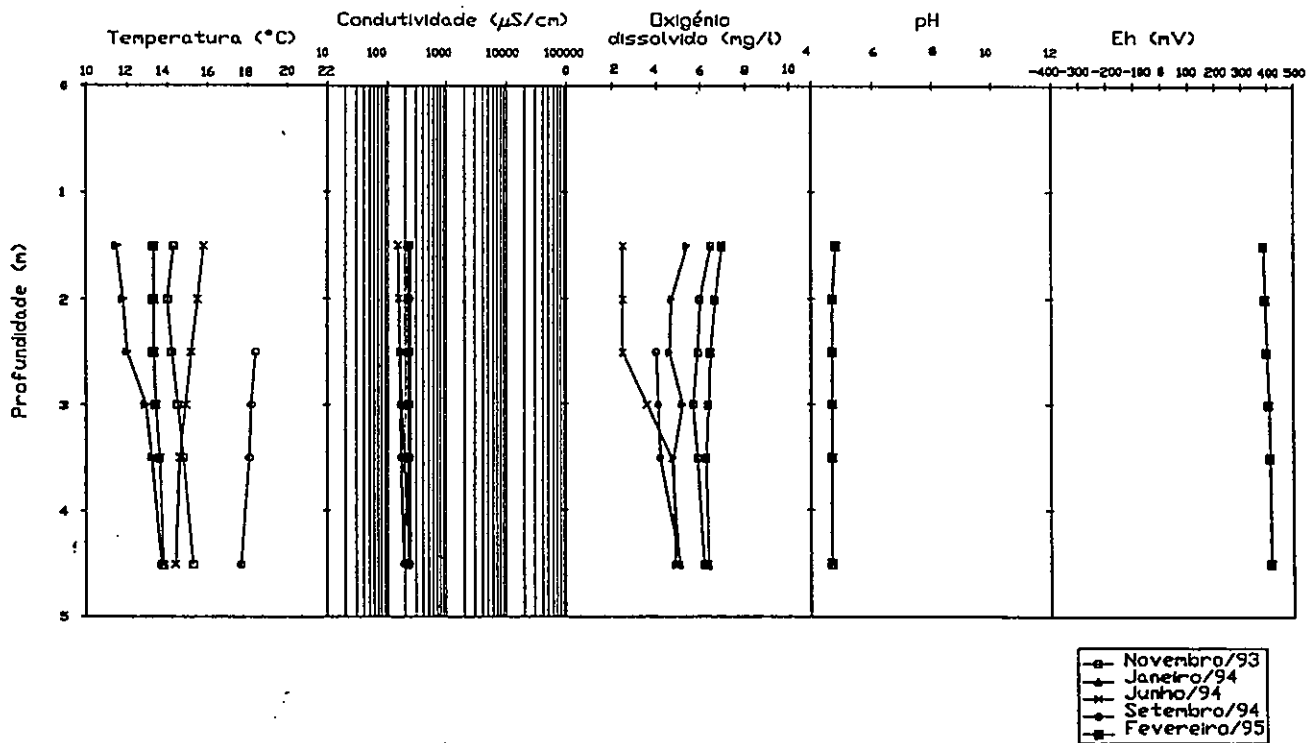
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigénio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 3

Furo 4



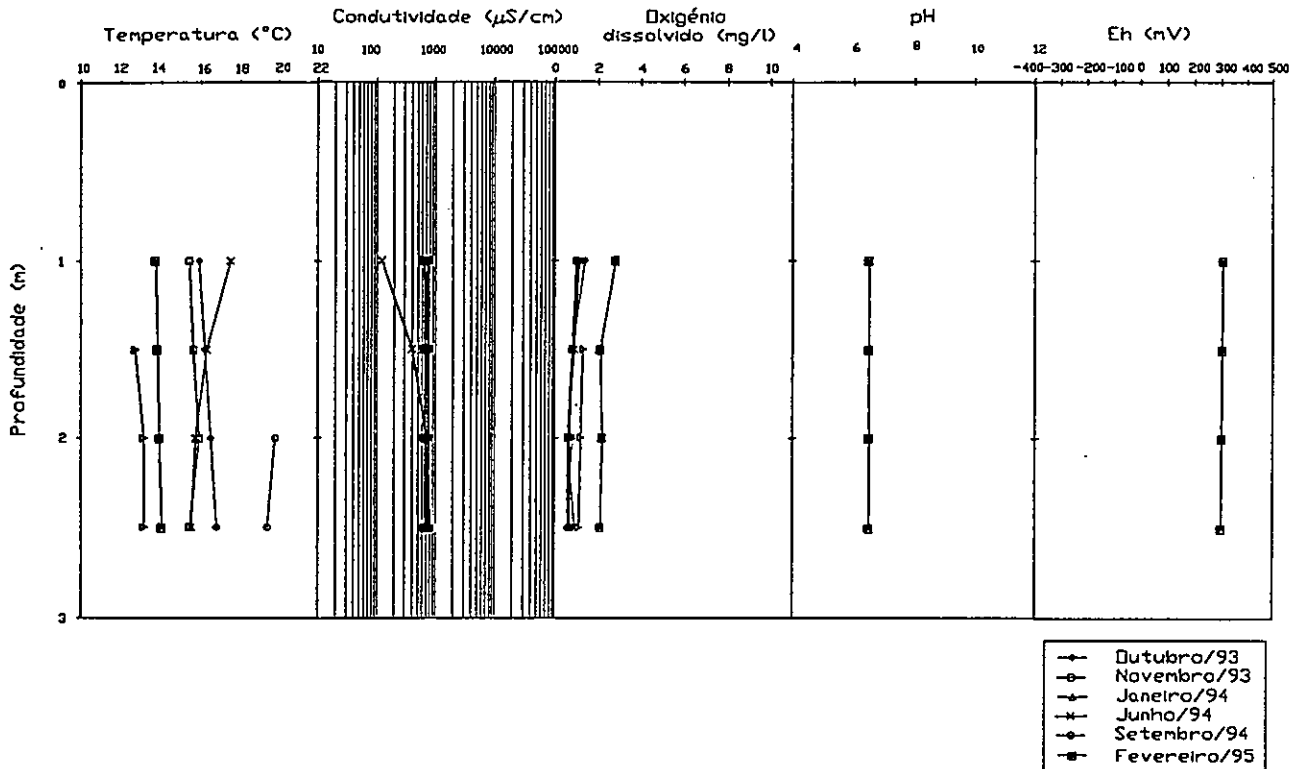
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 4

Furo 5



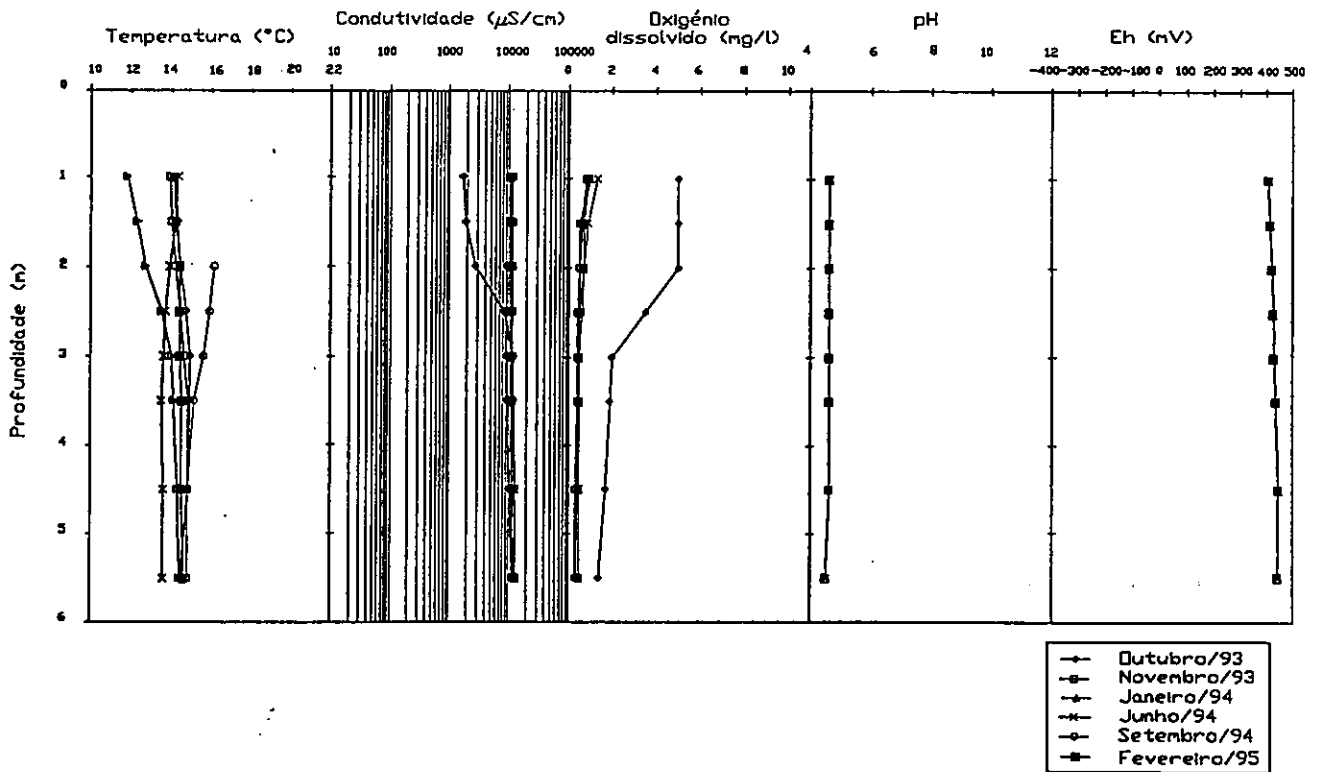
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 5

Furo 6



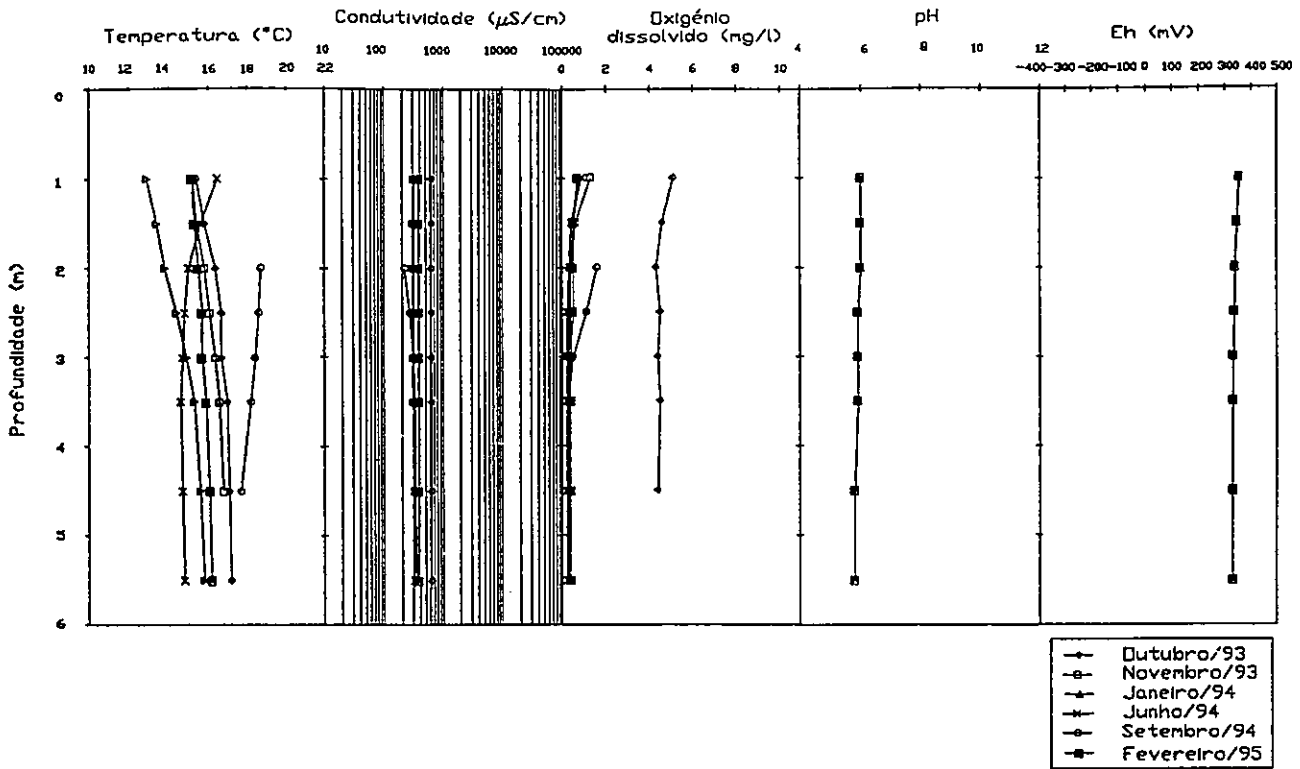
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 6

Furo 7



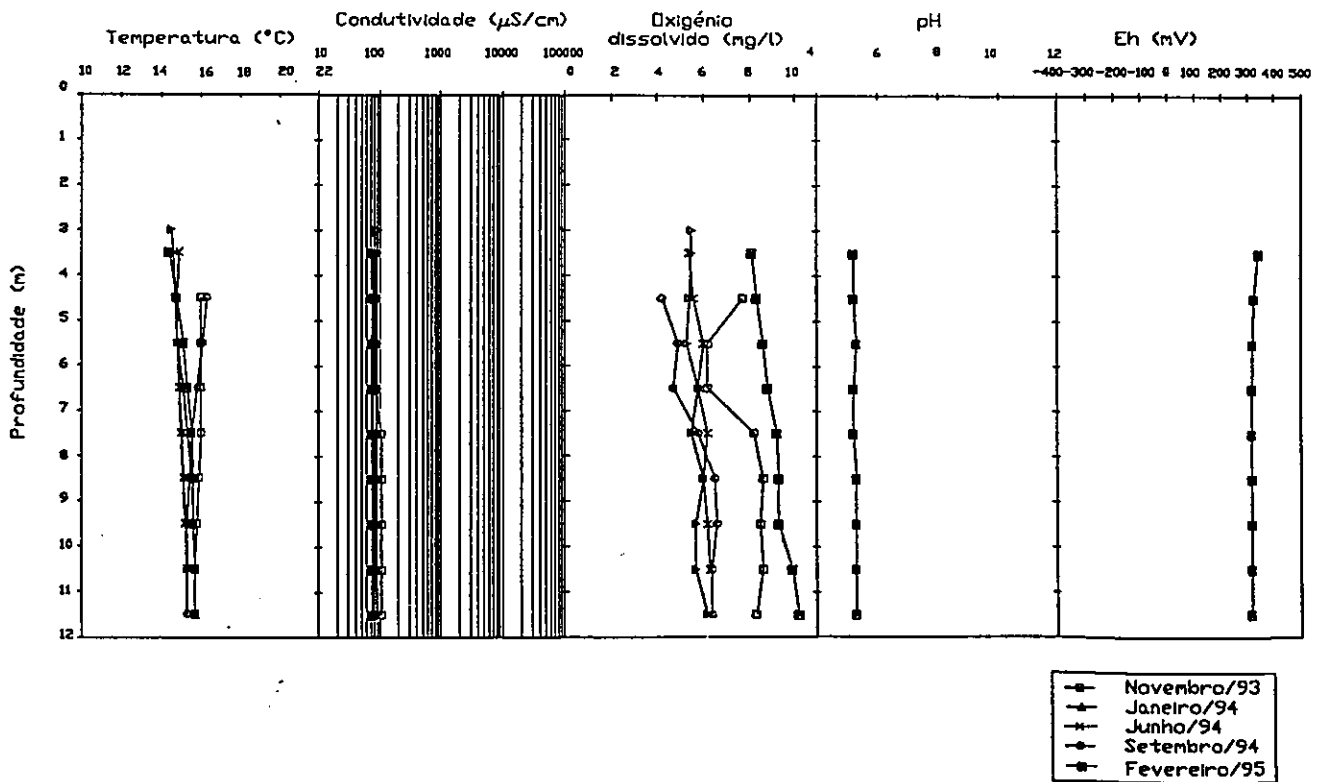
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 7

Furo 8



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 8

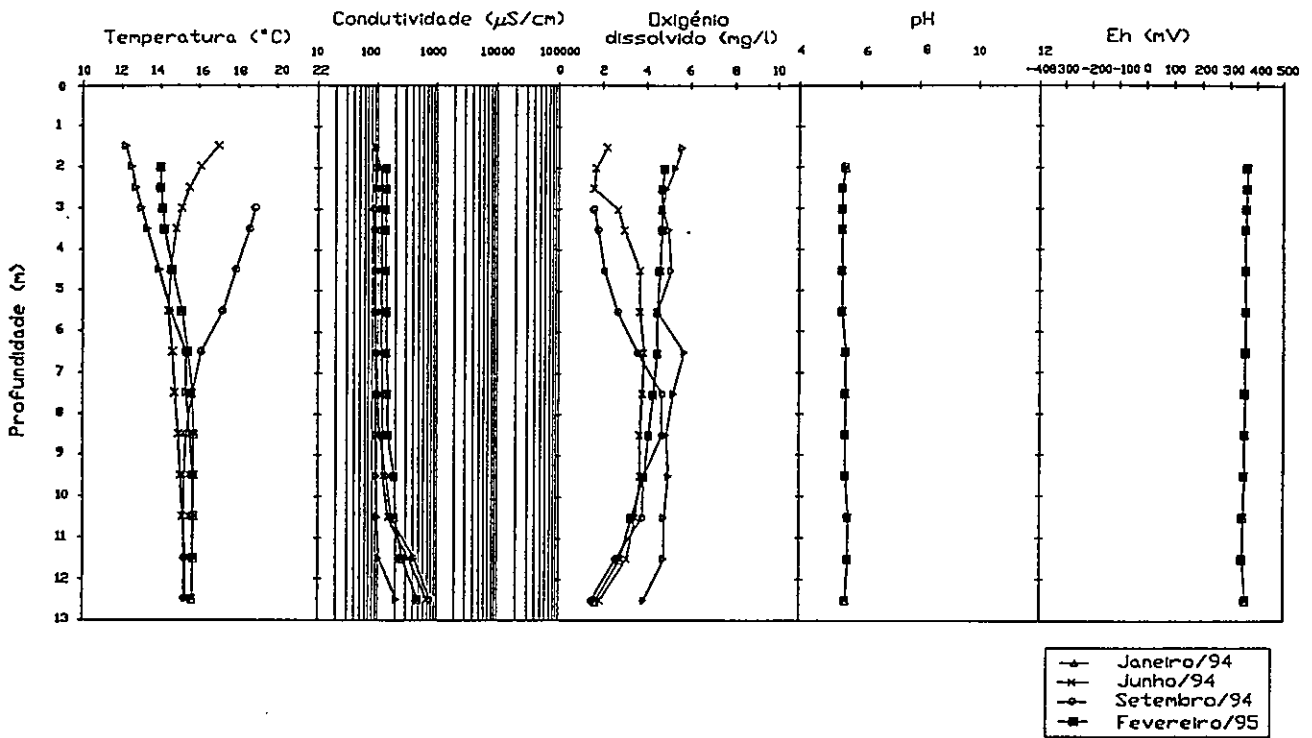
Furo 9



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 9

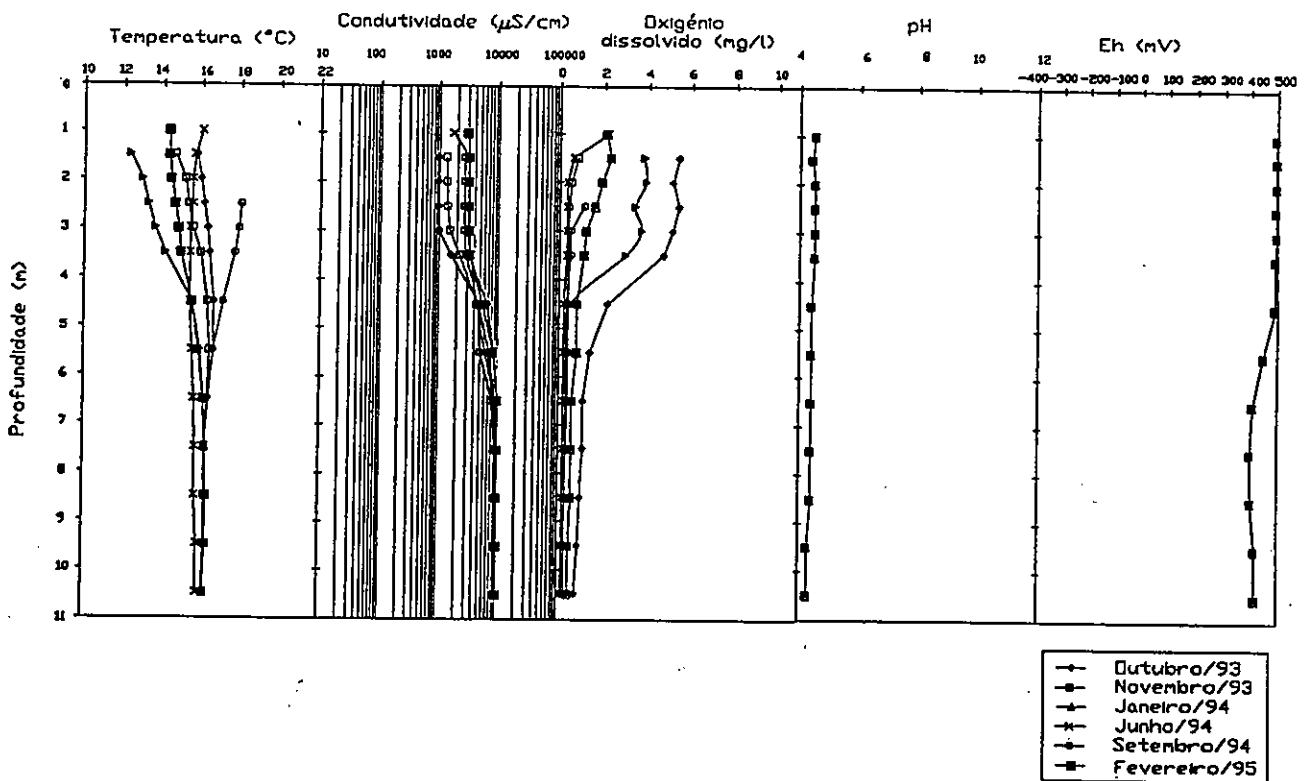


Furo 10



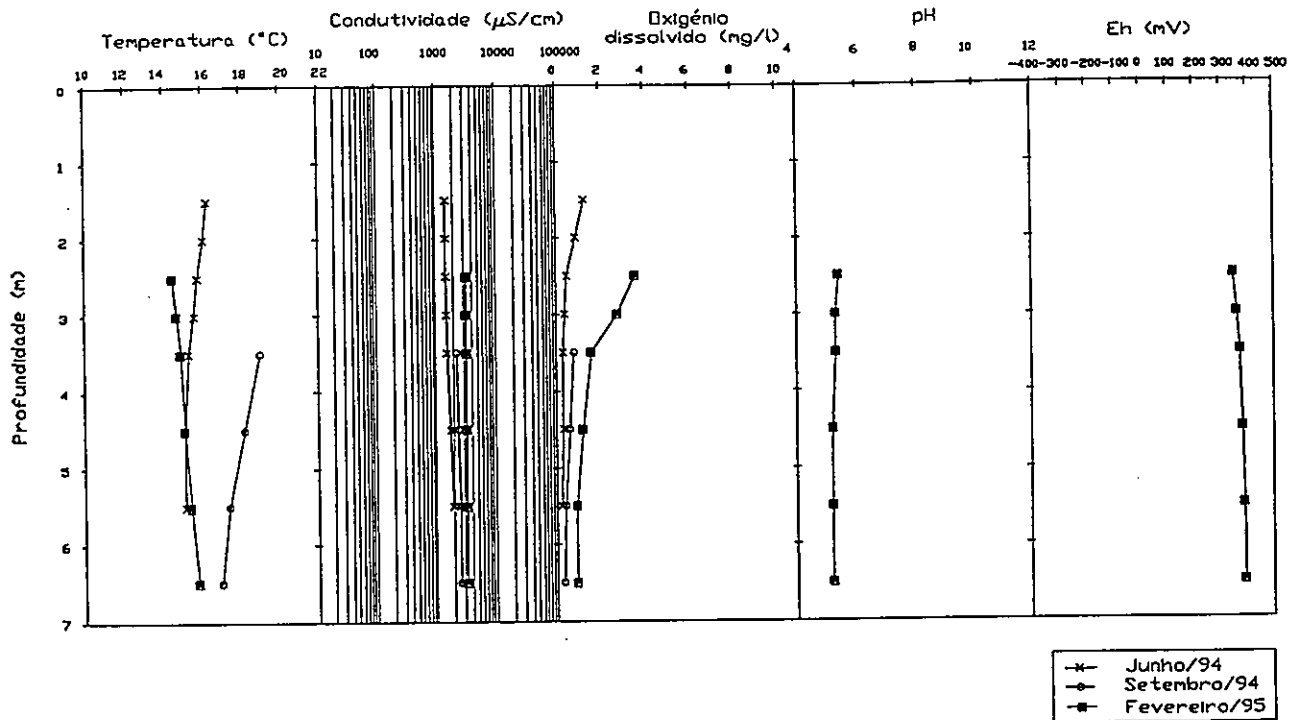
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 10

Furo 11



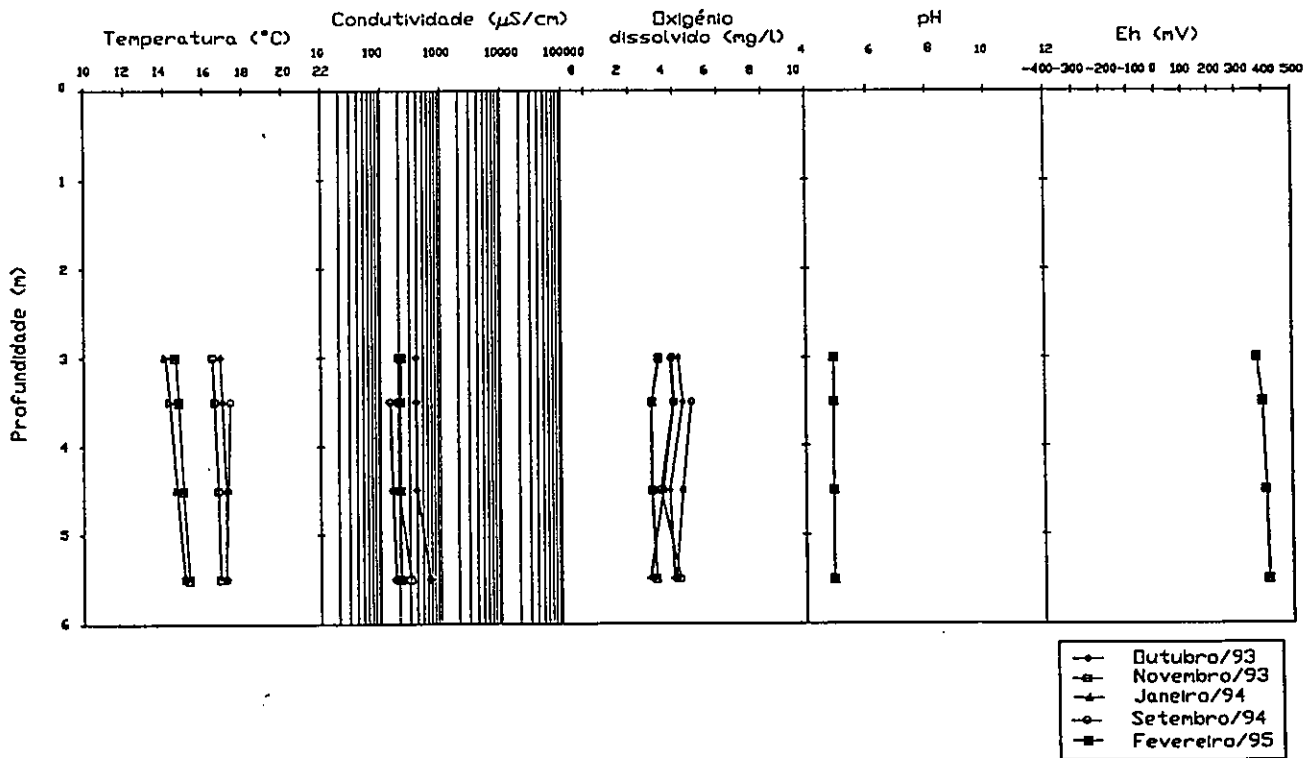
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 11

Furo 12



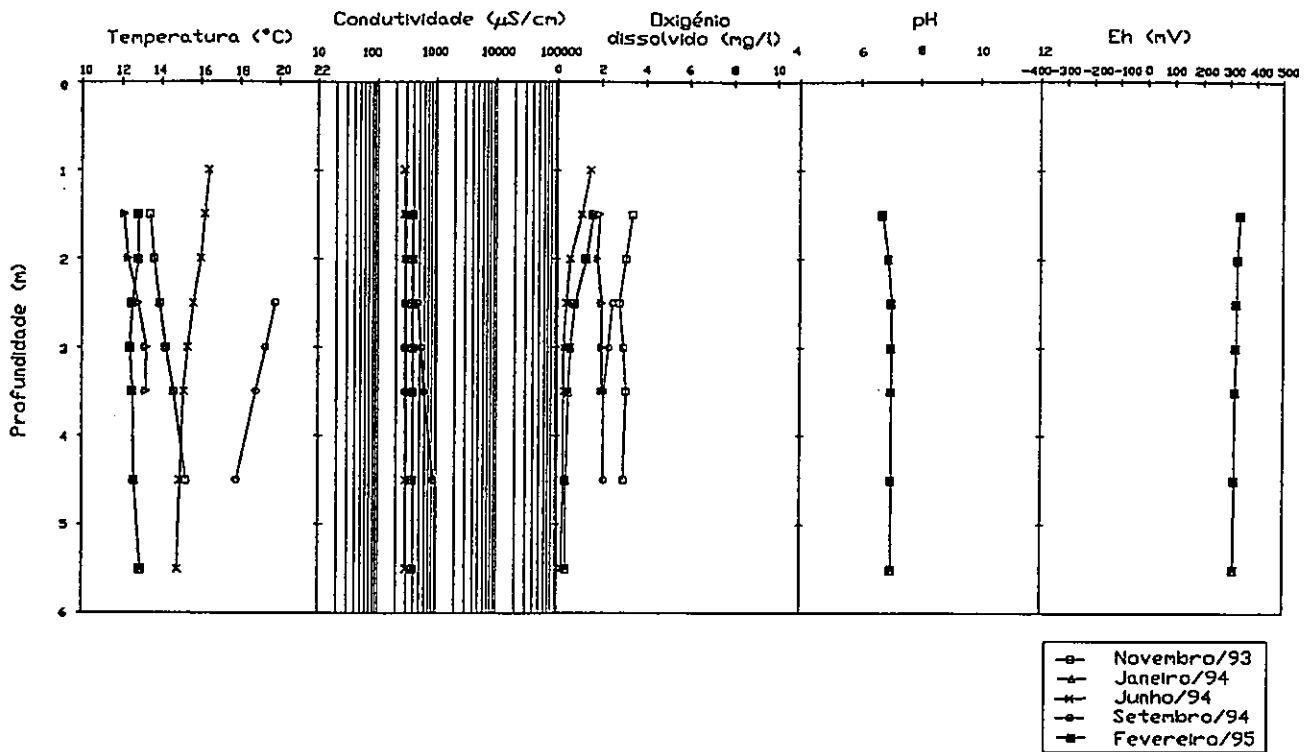
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 12

Furo 13



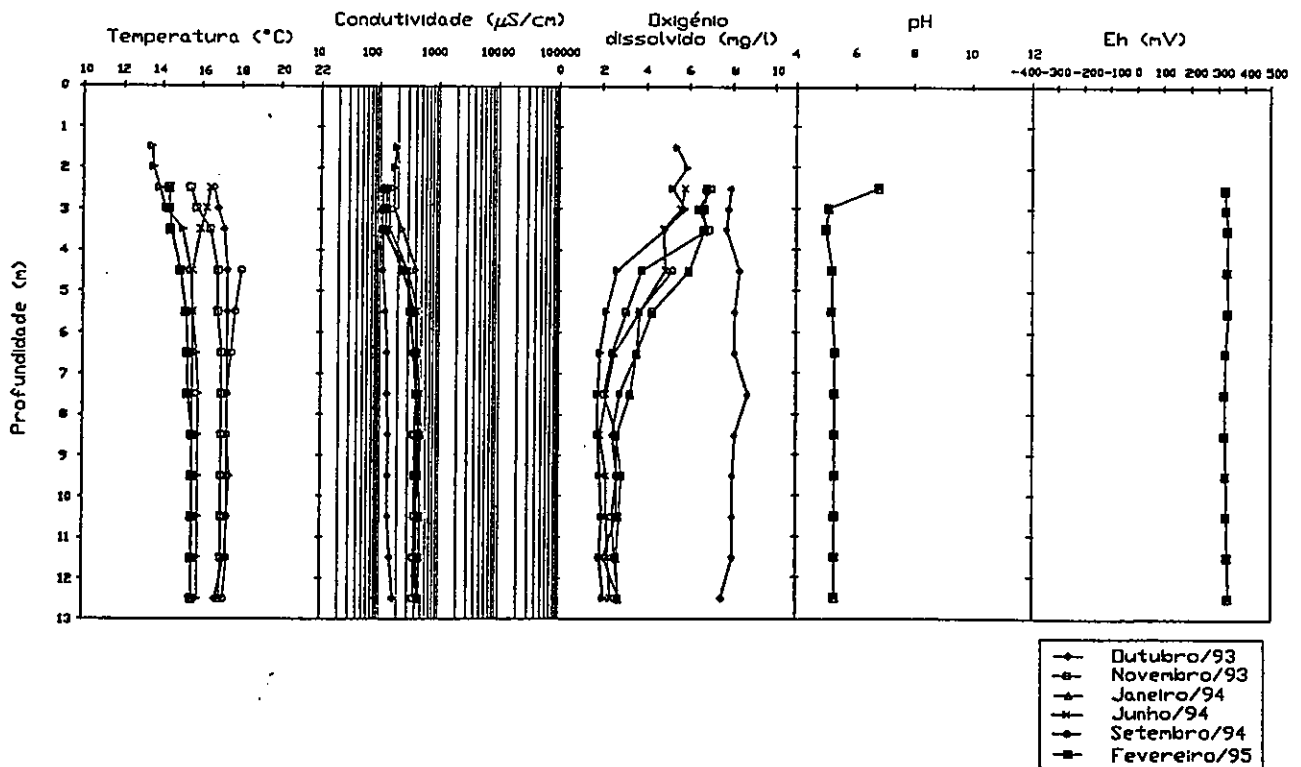
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 13

**Furo 14**



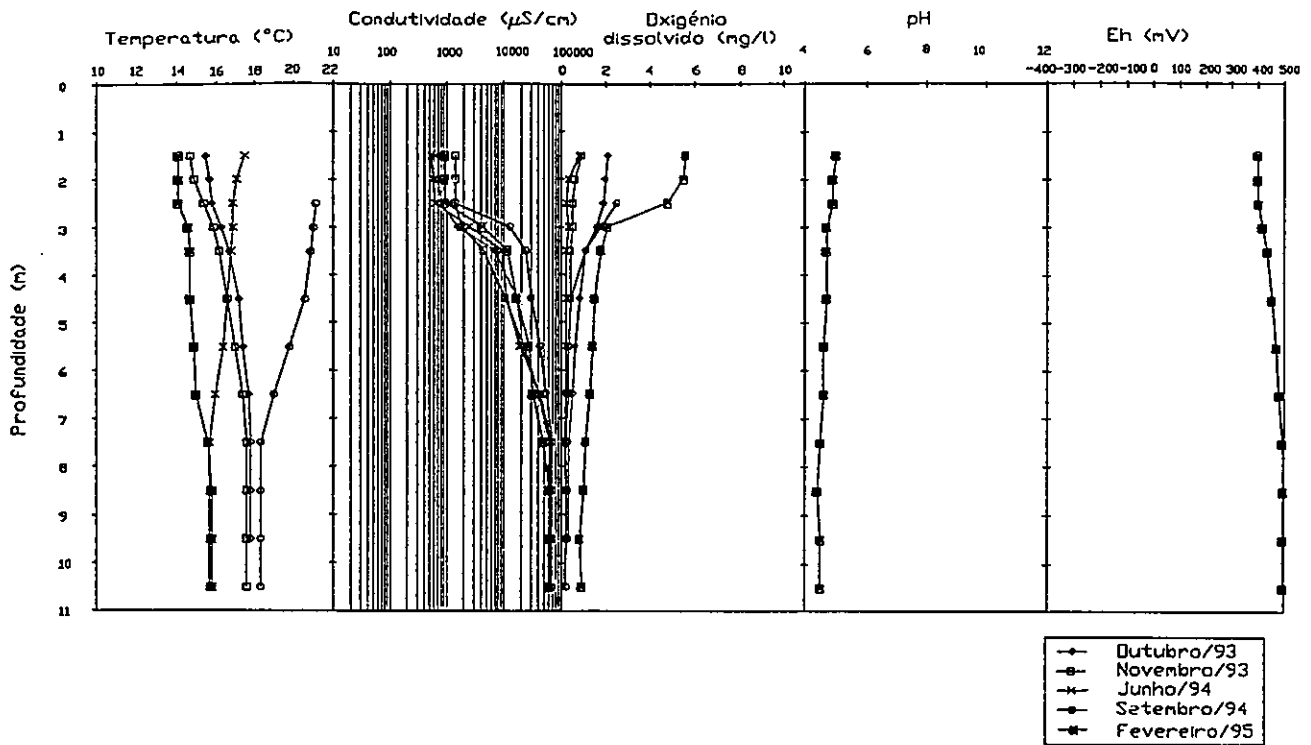
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 14

**Furo 15**



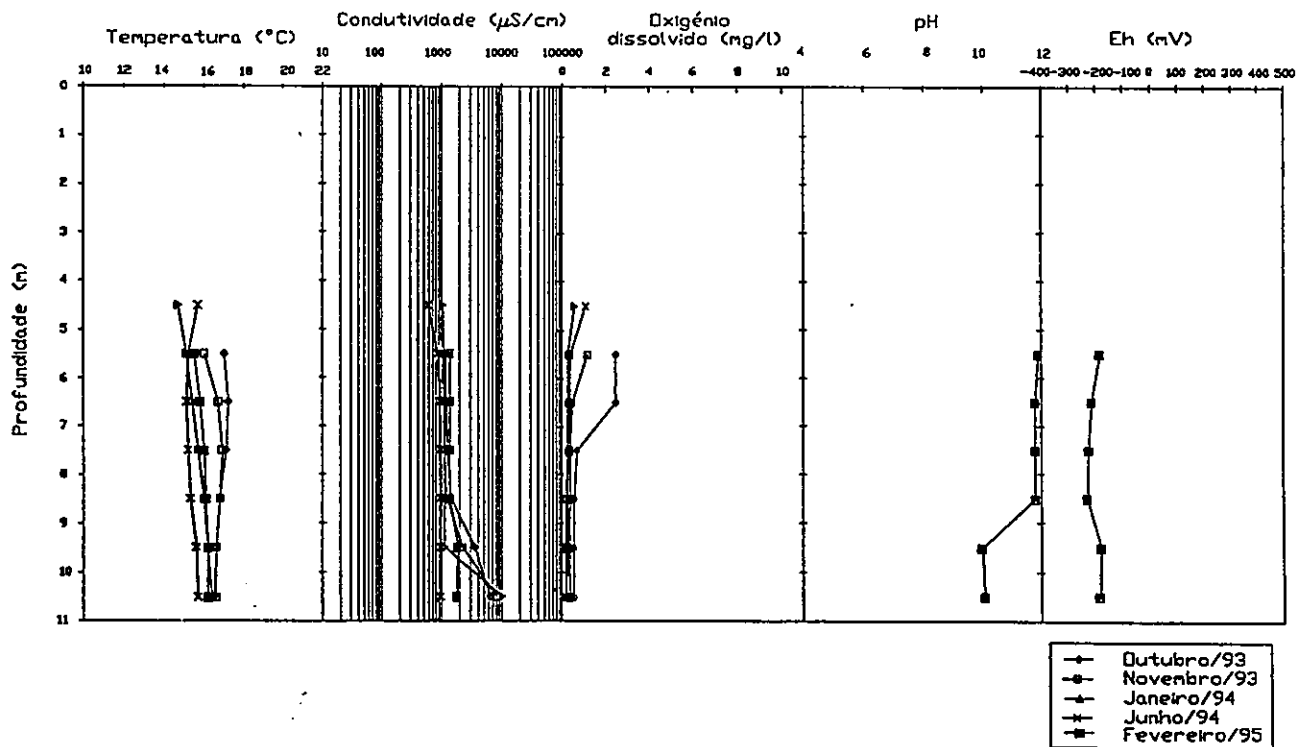
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 15

Furo 16



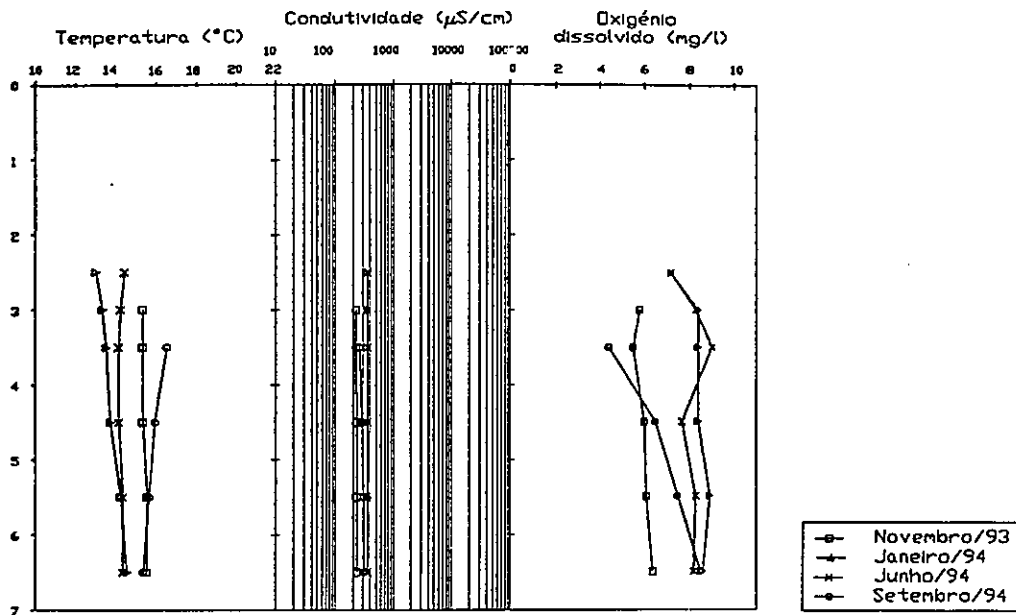
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 16

Furo 17



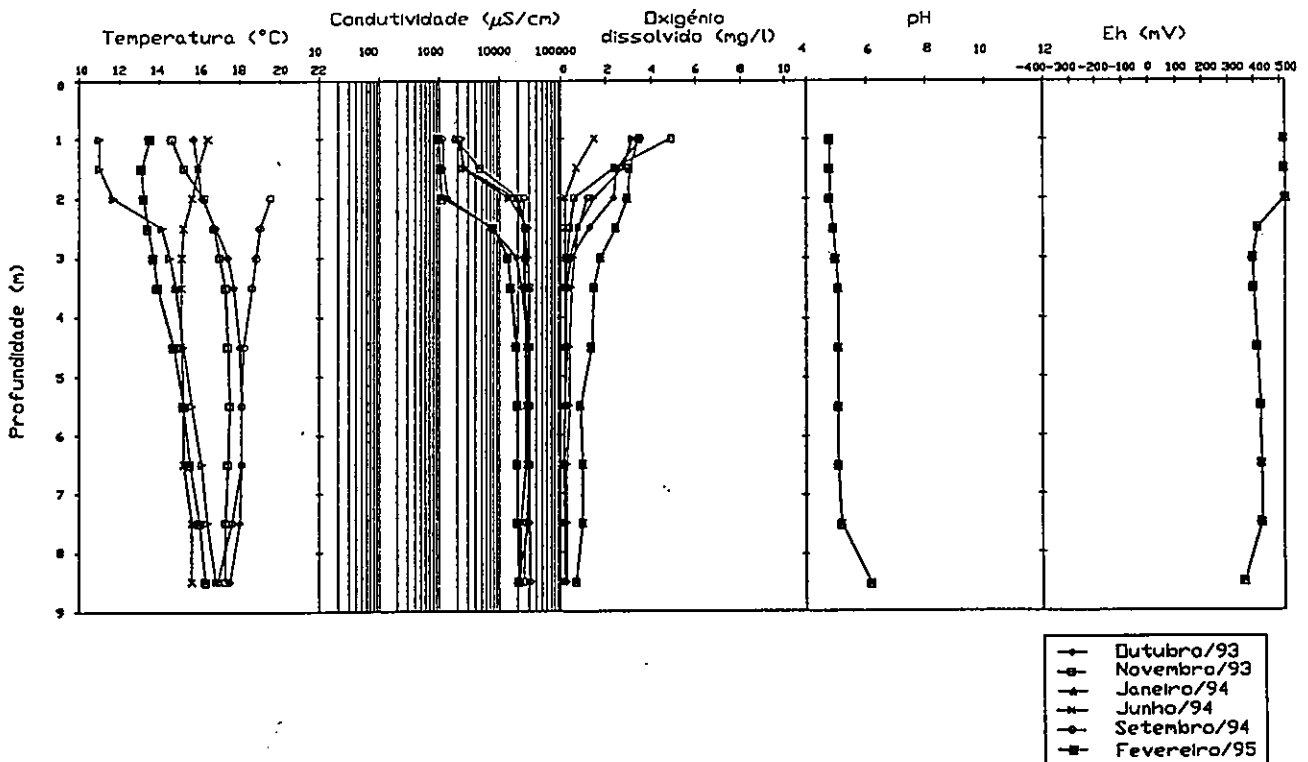
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 17

**Furo 18**



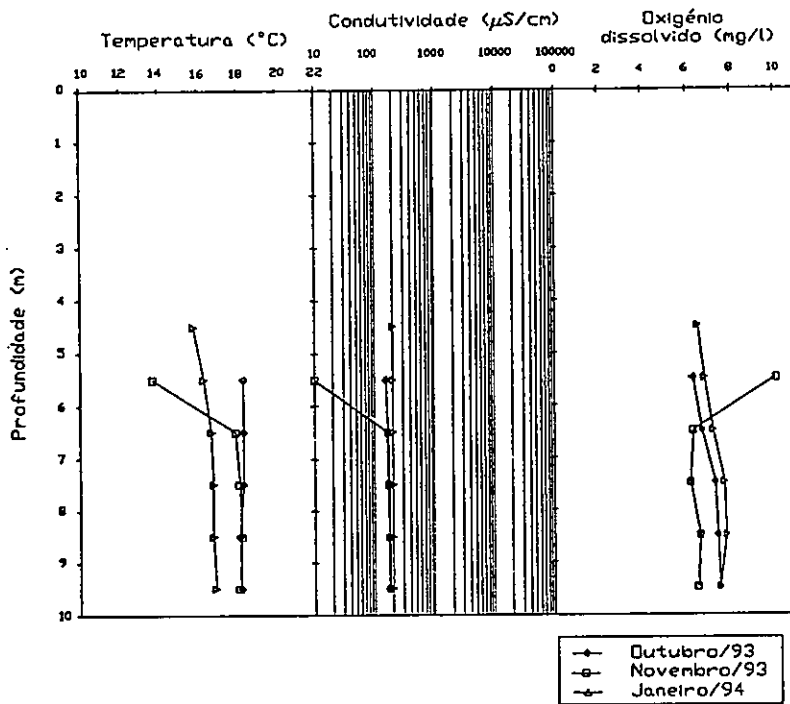
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 18

**Furo 19**



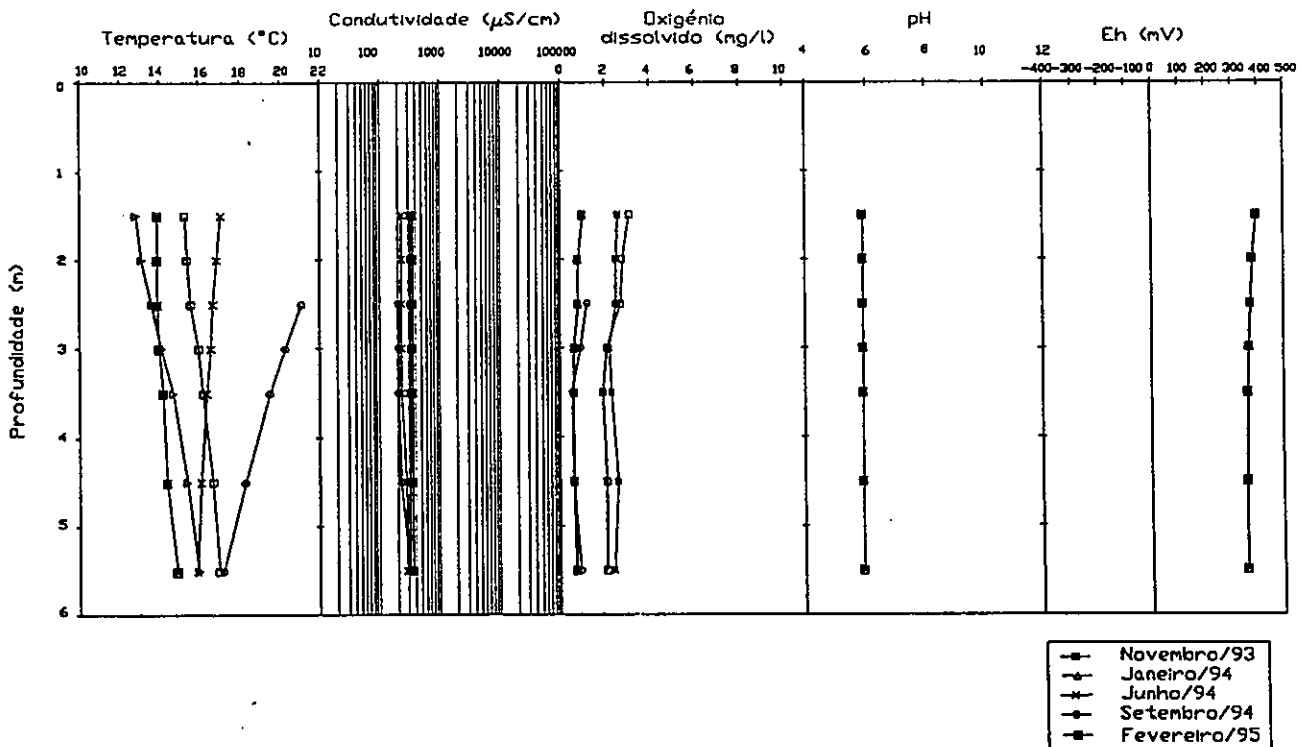
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 19

Furo 20



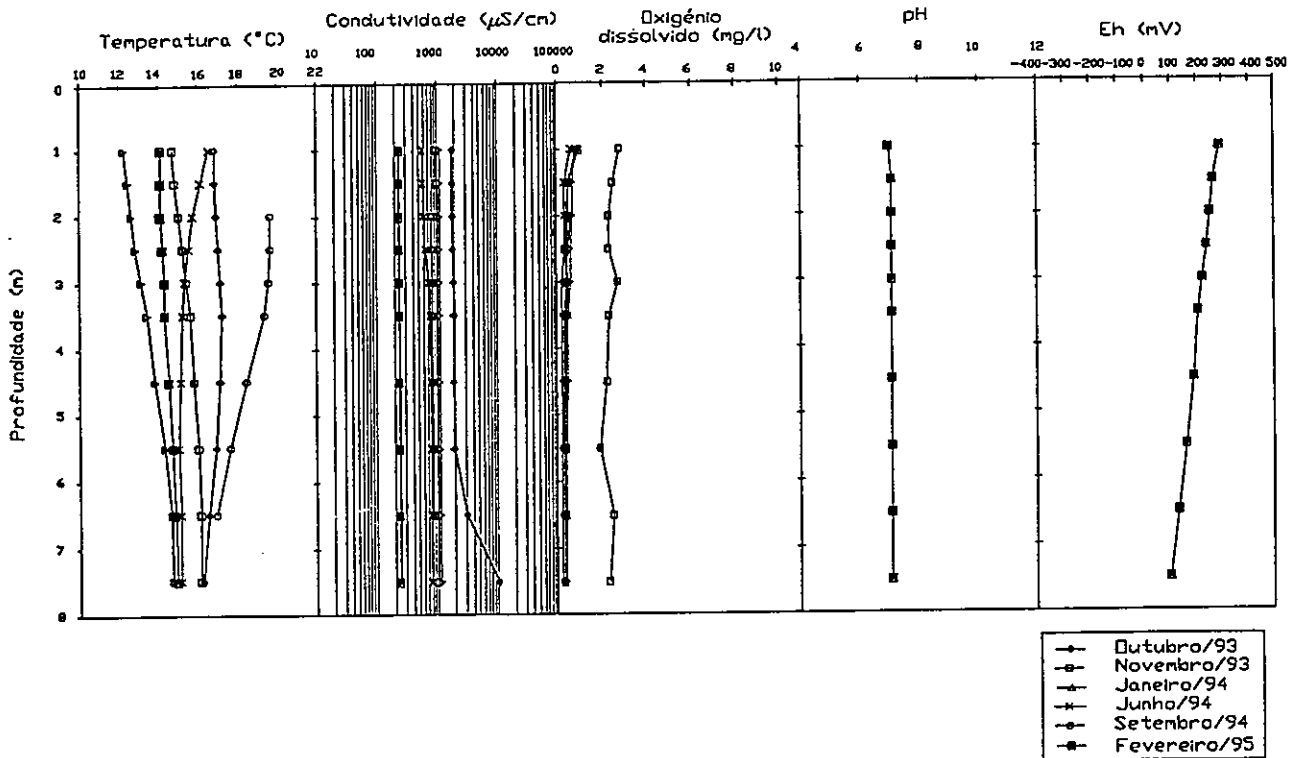
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigénio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 20

Furo 21



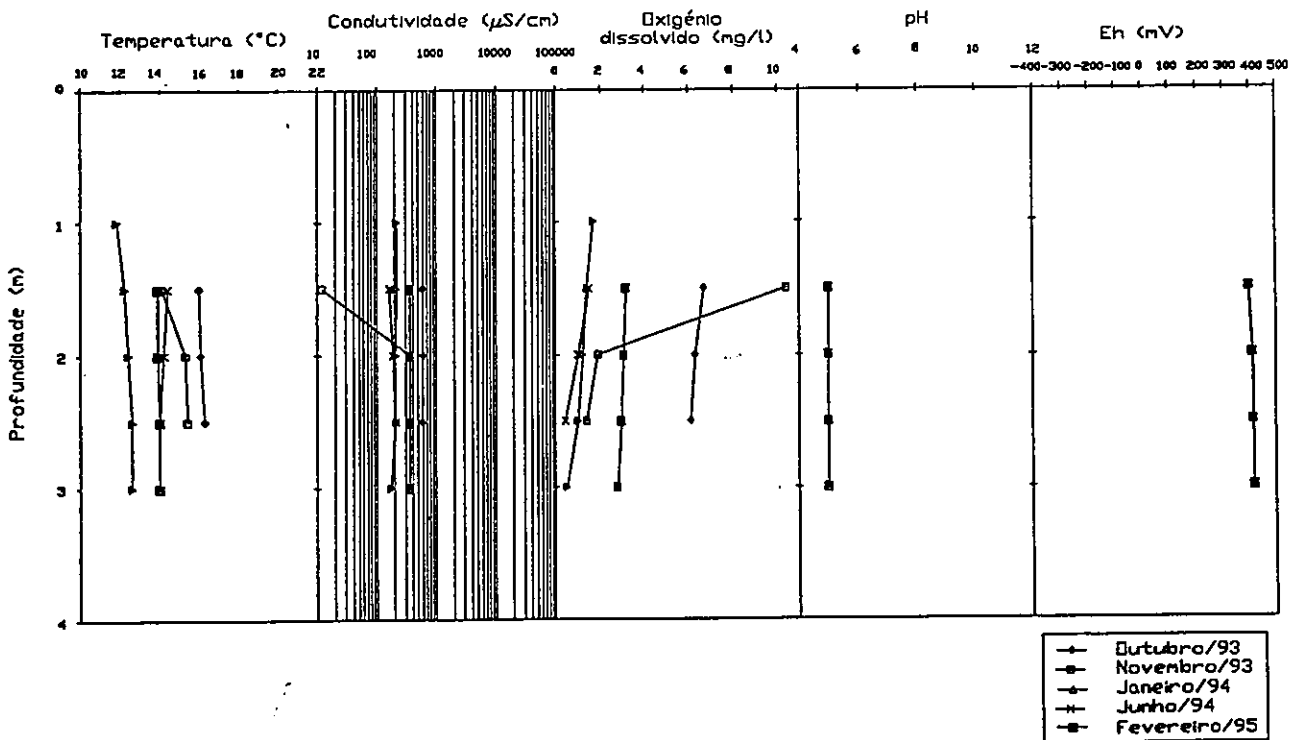
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigénio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 21

Furo 22



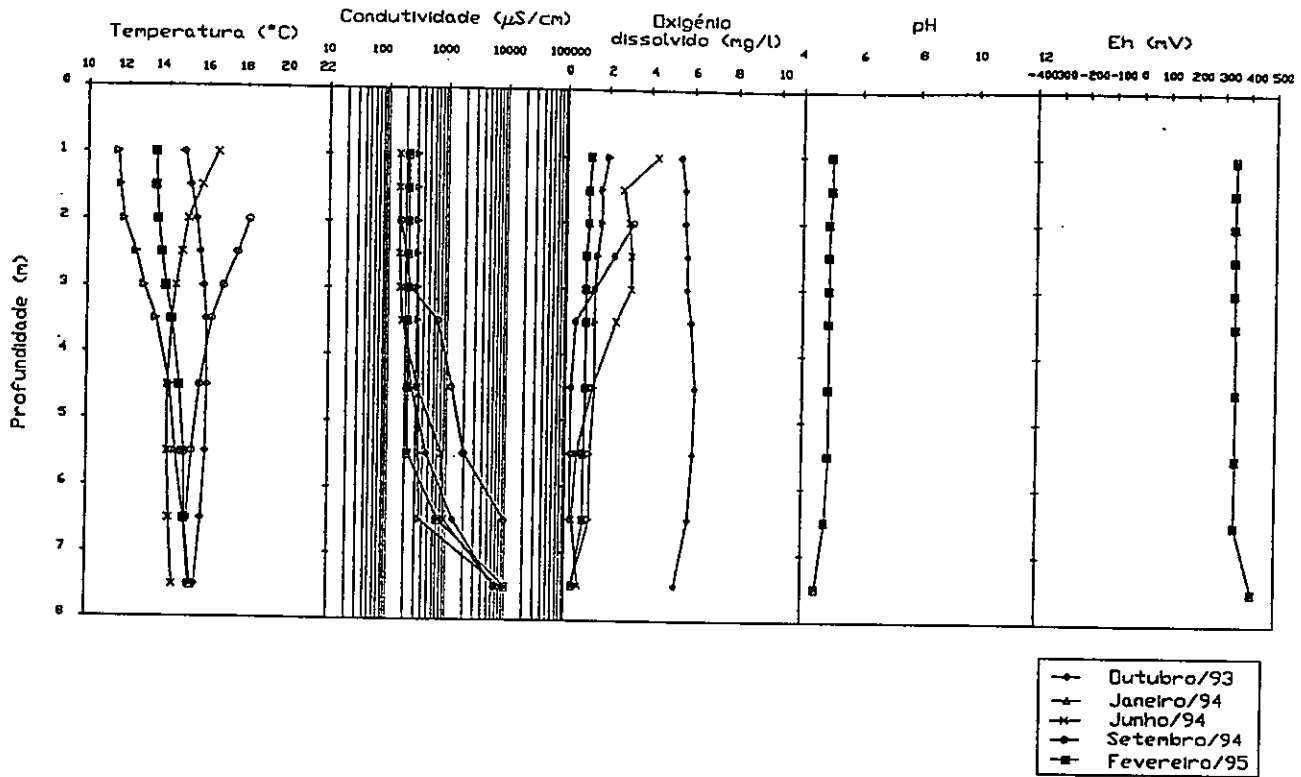
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 22

Furo 23



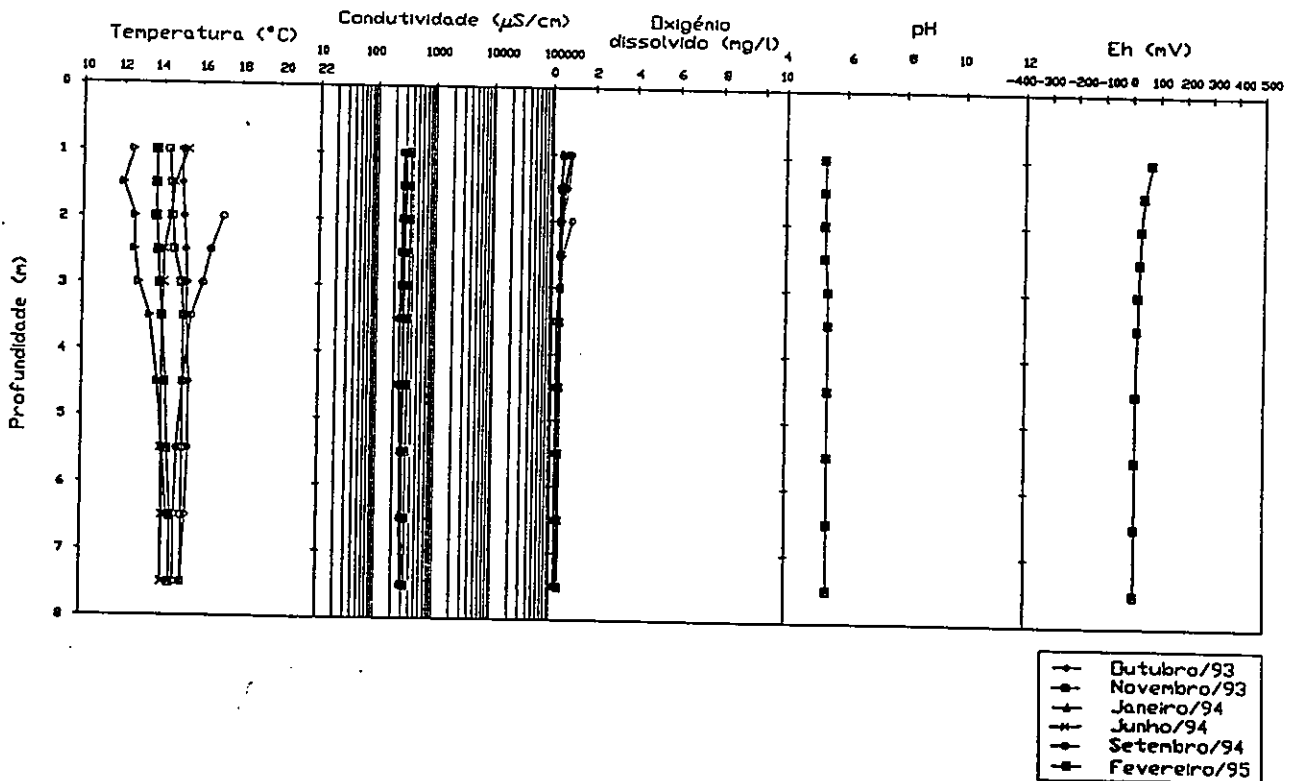
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 23

Furo 24



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 24

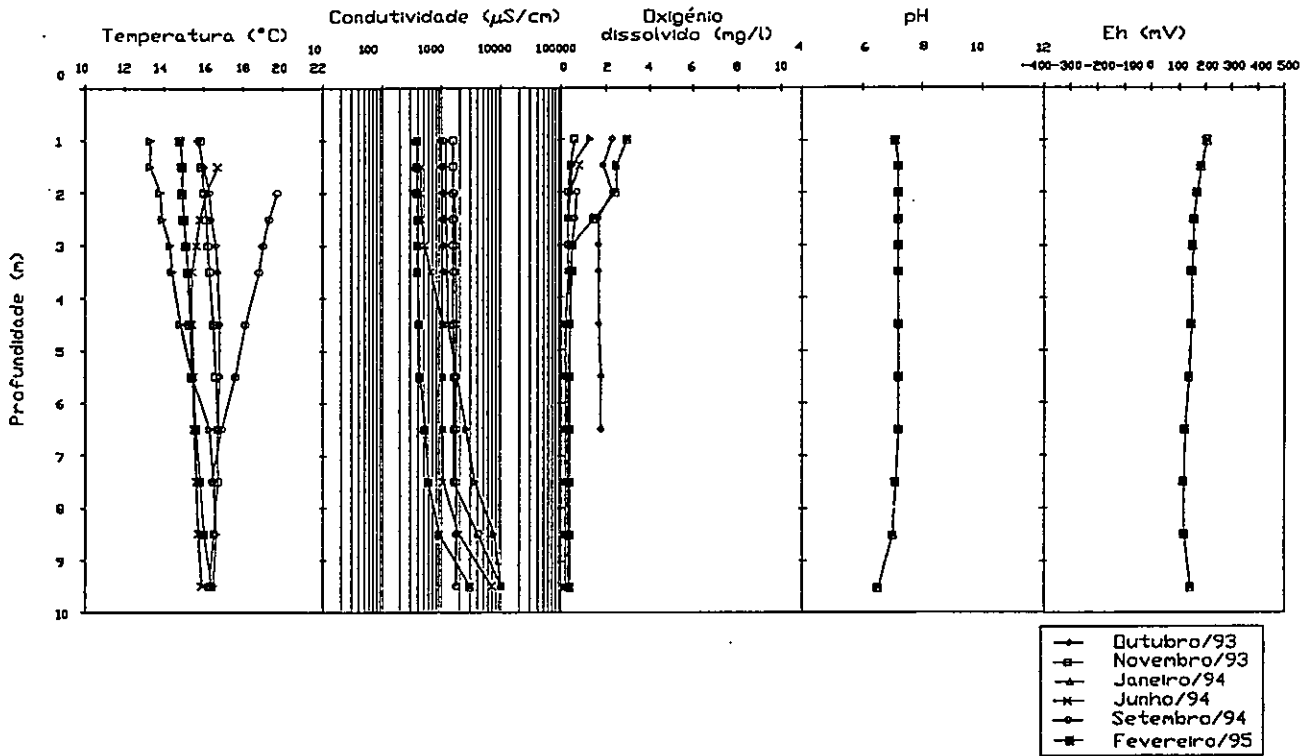
Furo 25



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 25

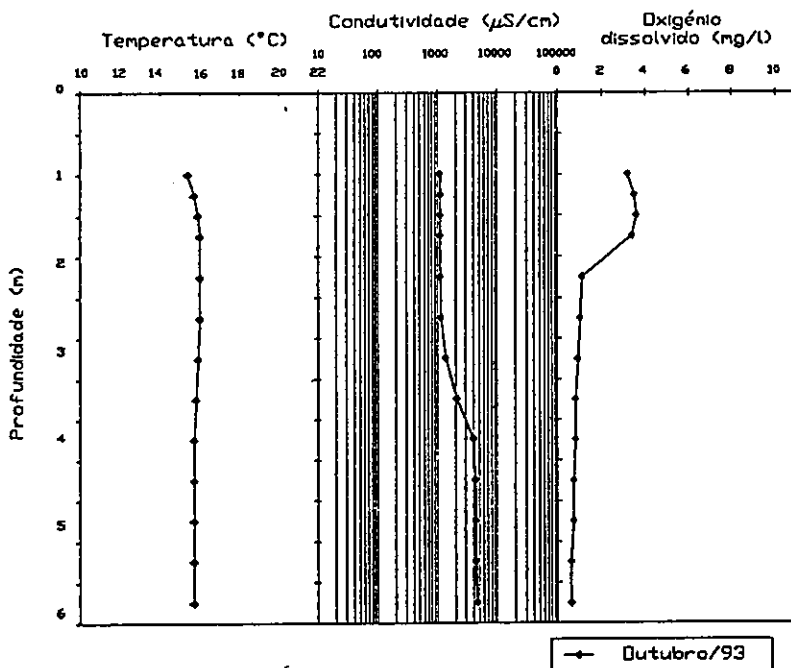


Furo 26



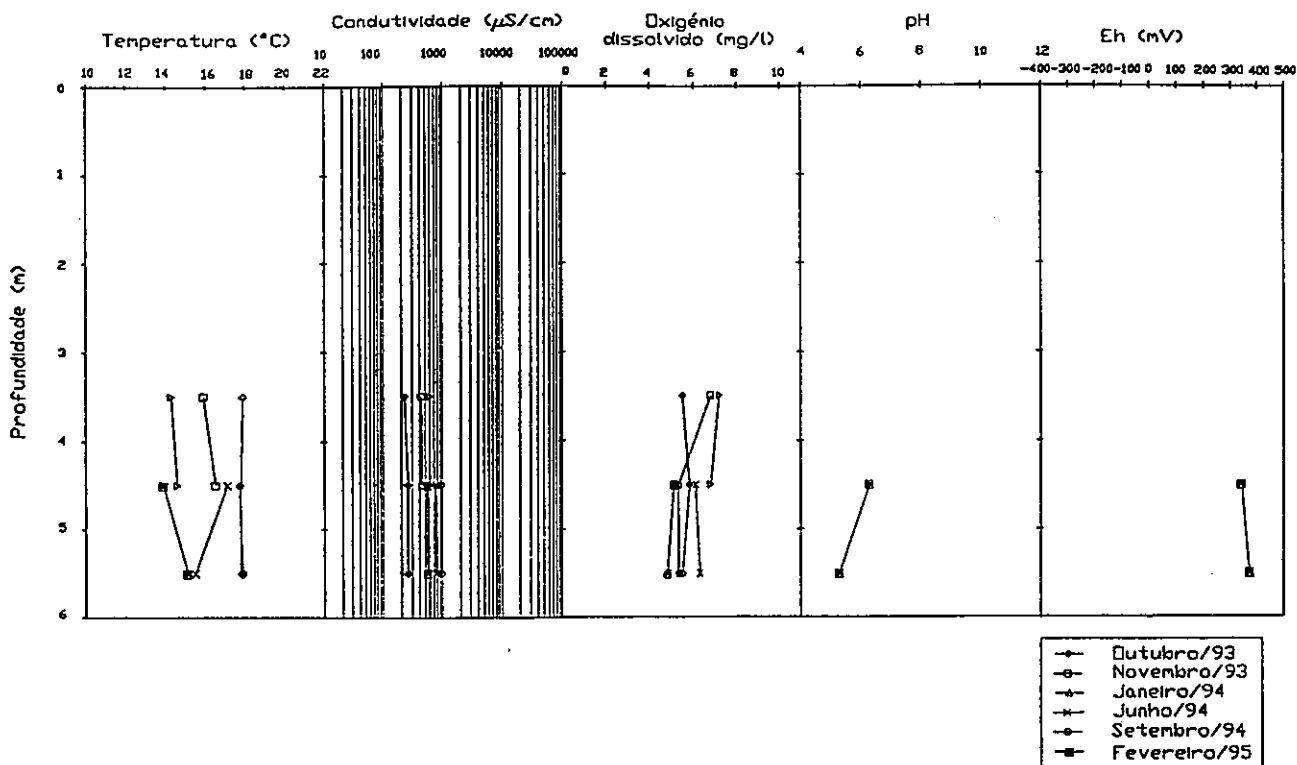
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 26

Furo 27



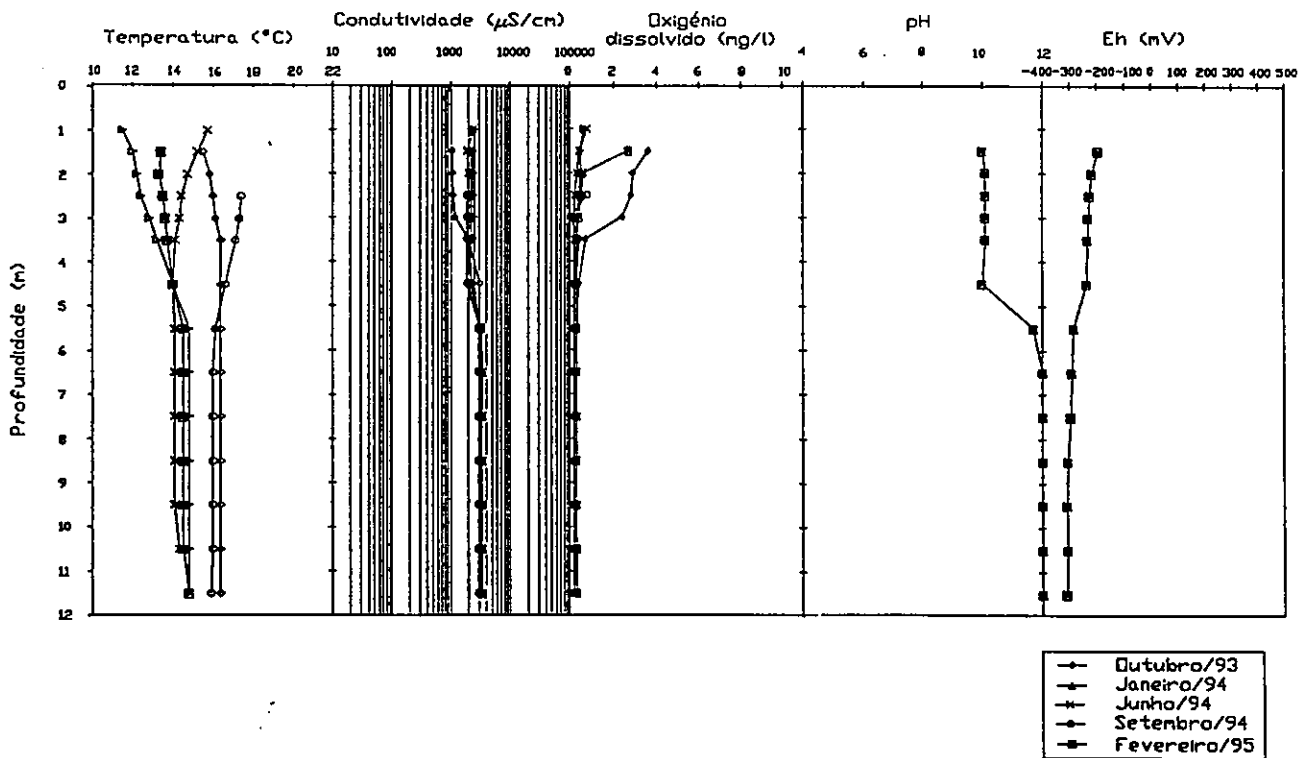
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 27

Furo 28



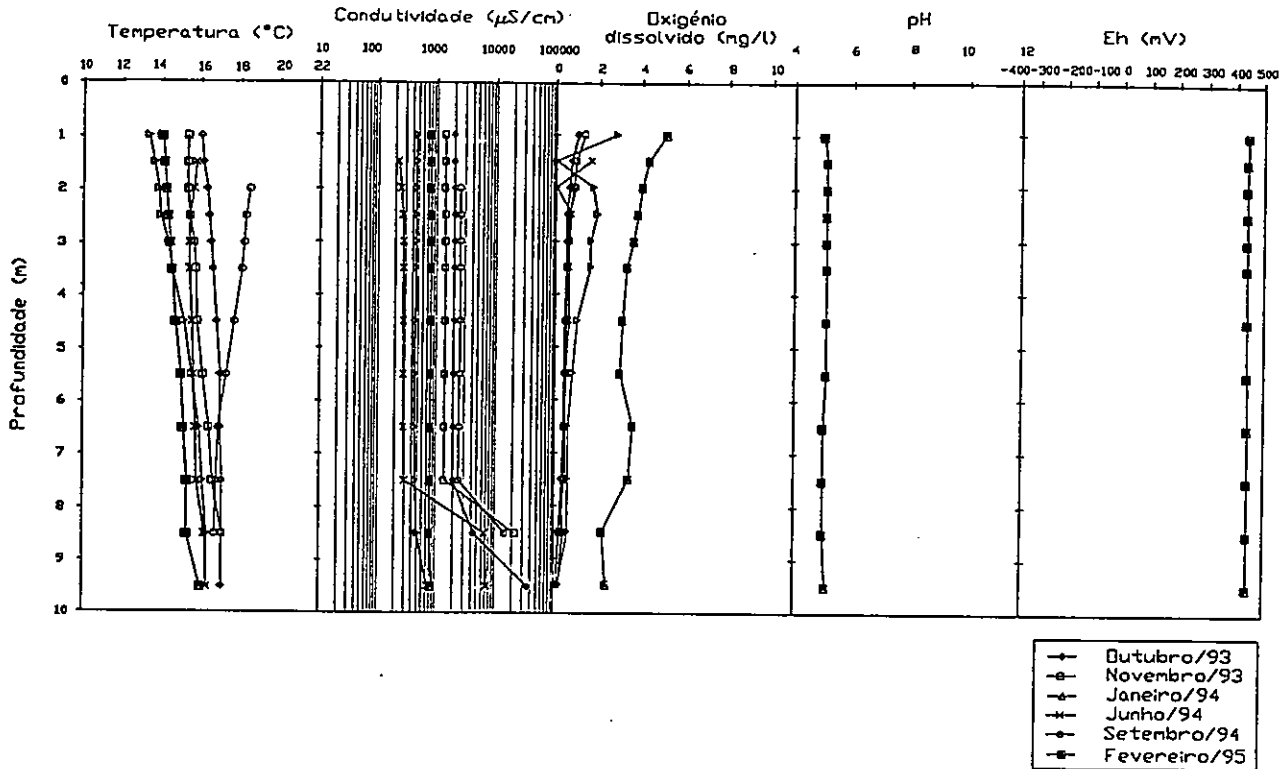
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 28

Furo 29



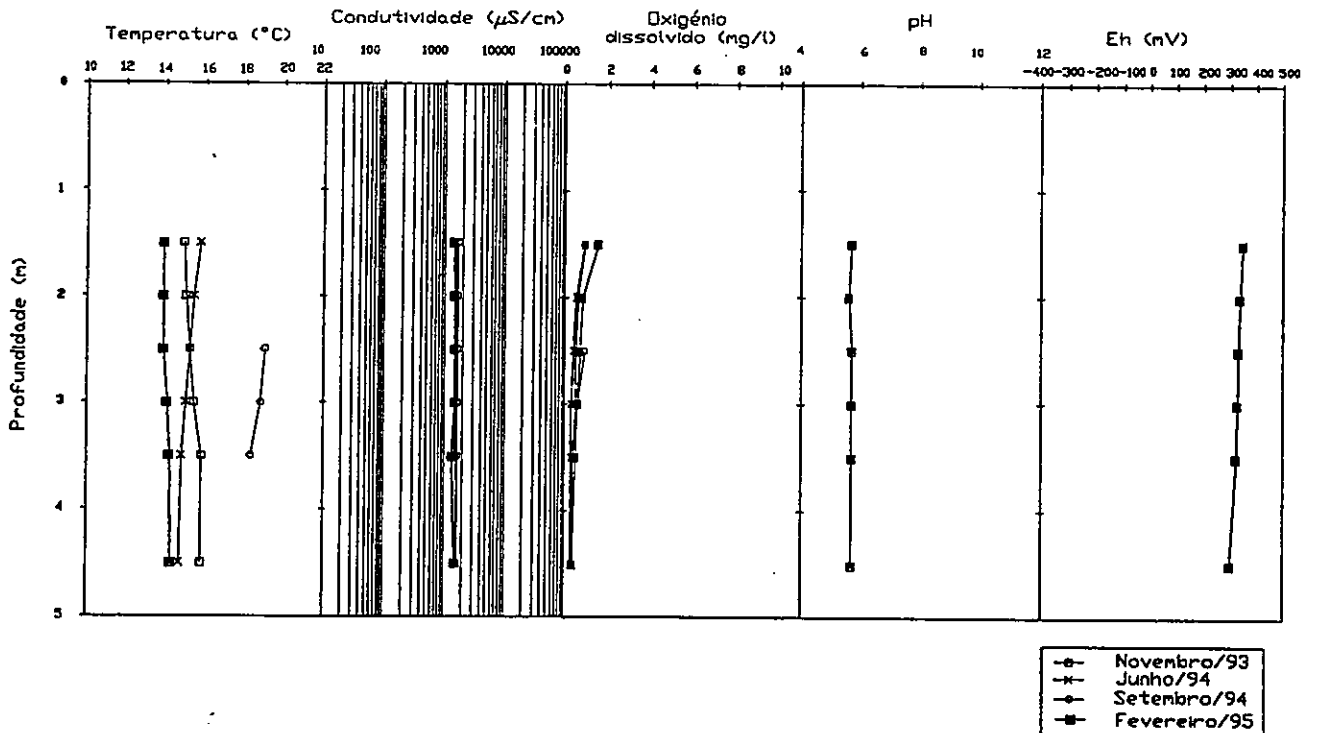
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 29

Furo 30



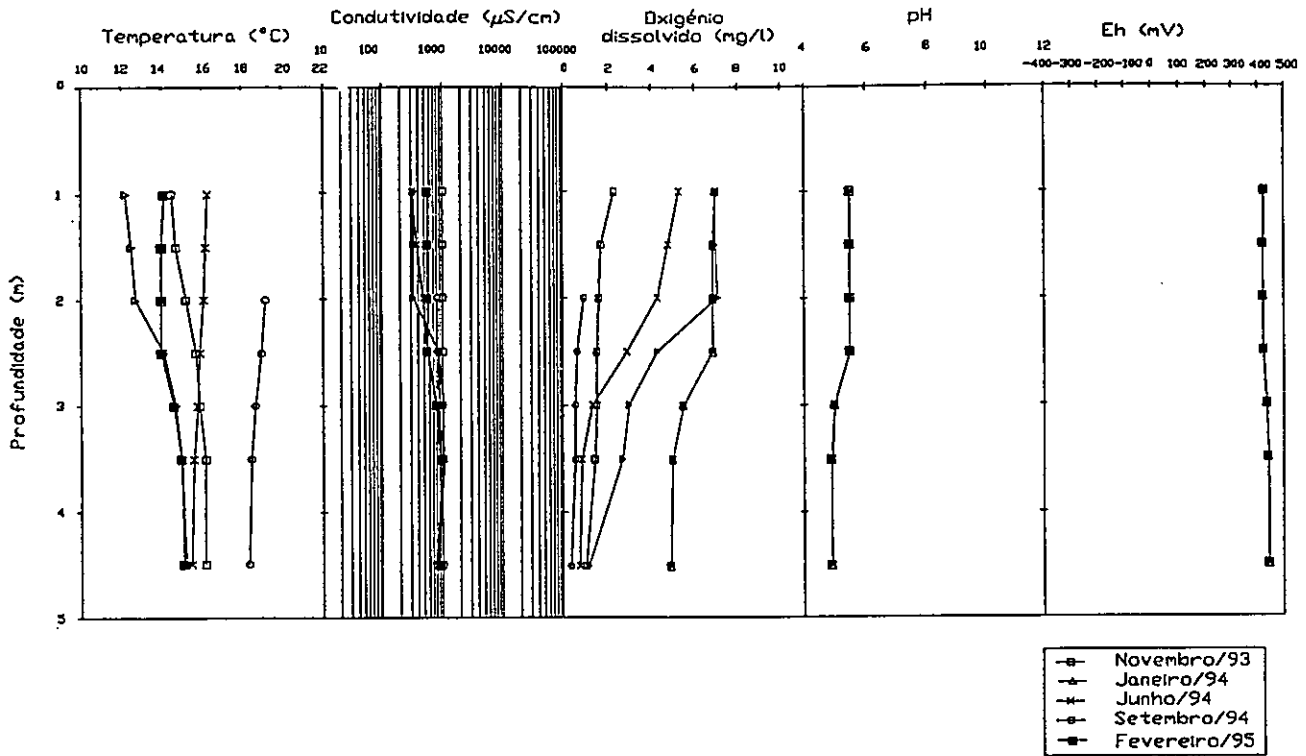
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 30

Furo 31



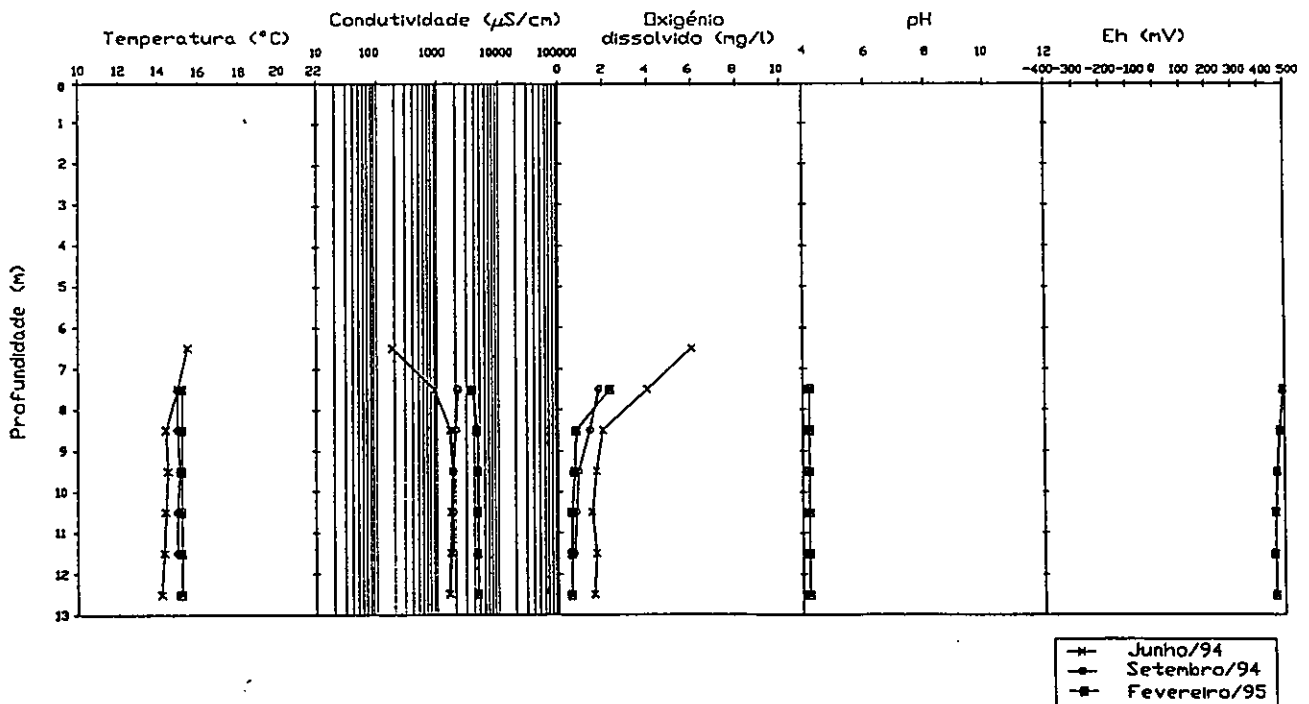
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 31

Furo 32



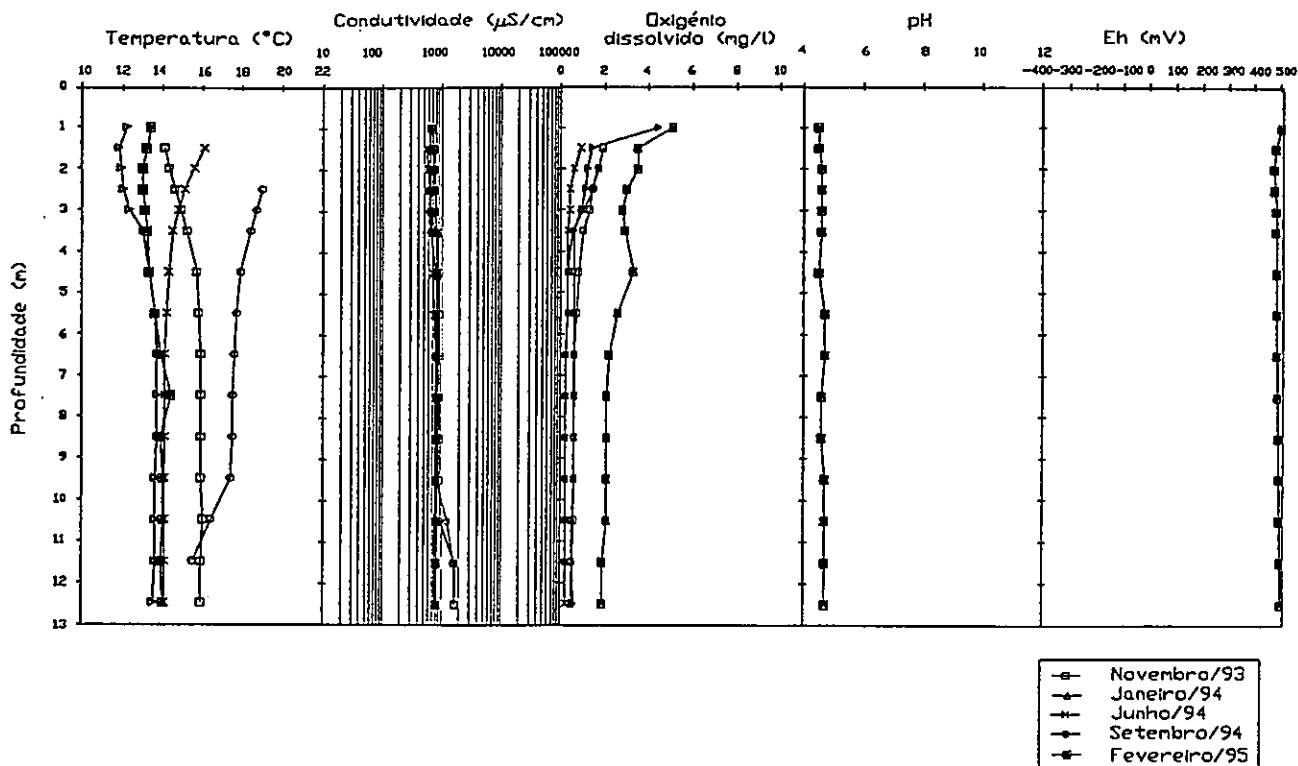
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 32

Furo 33



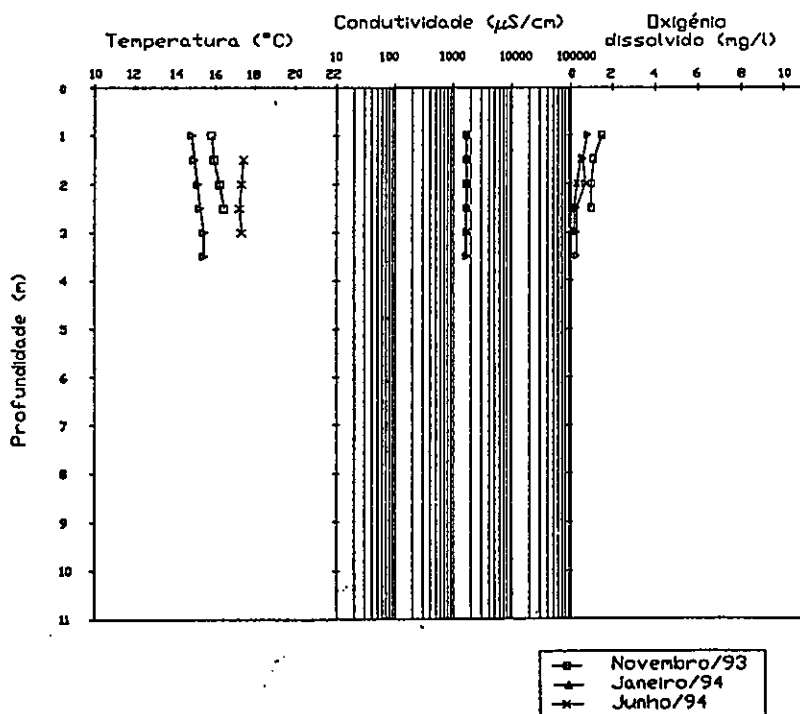
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 33

Furo 34



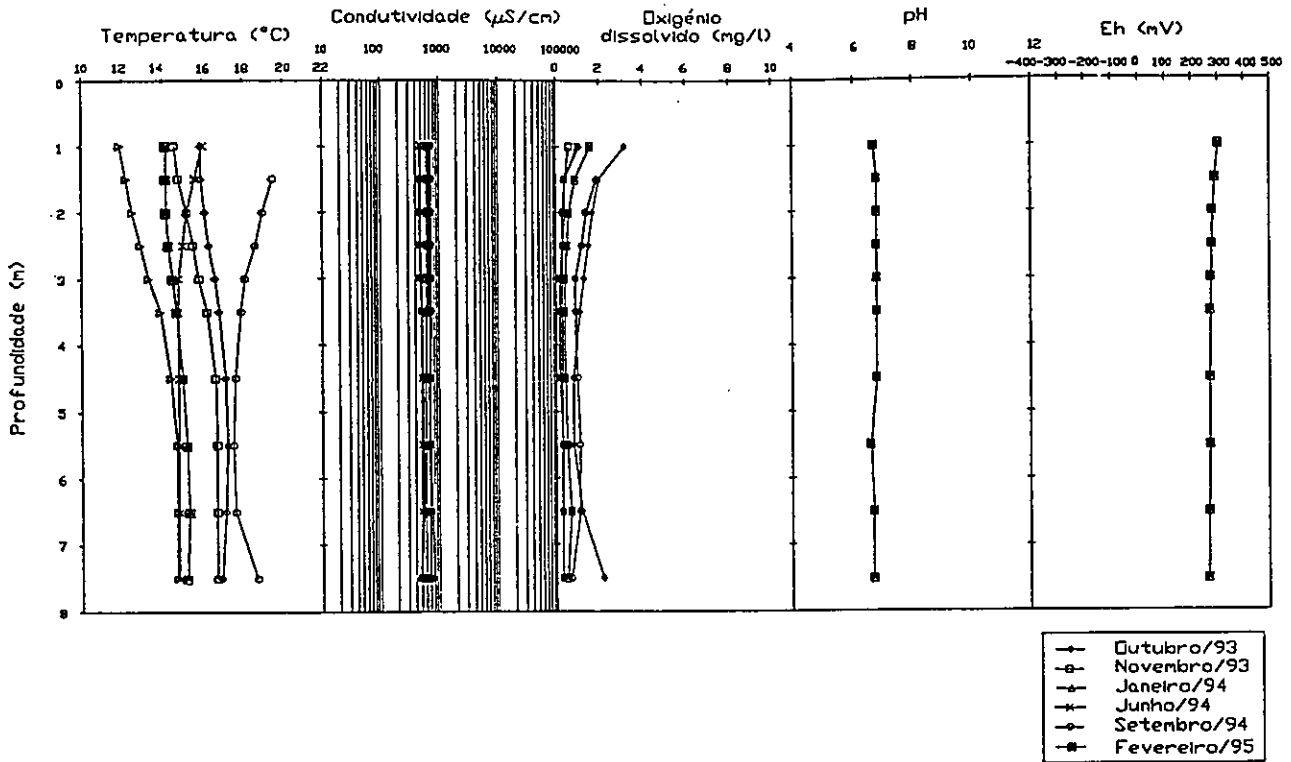
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 34

Furo 35



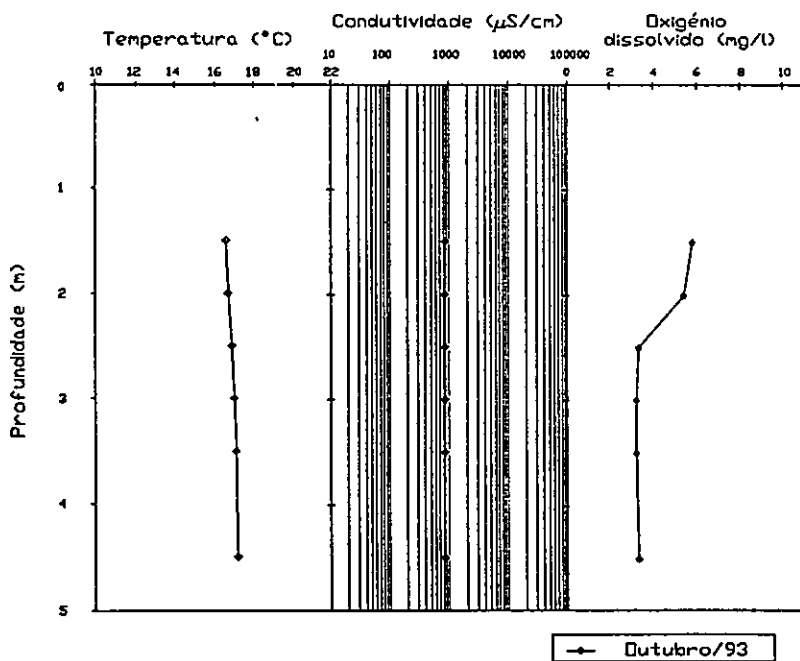
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 35

Furo 36



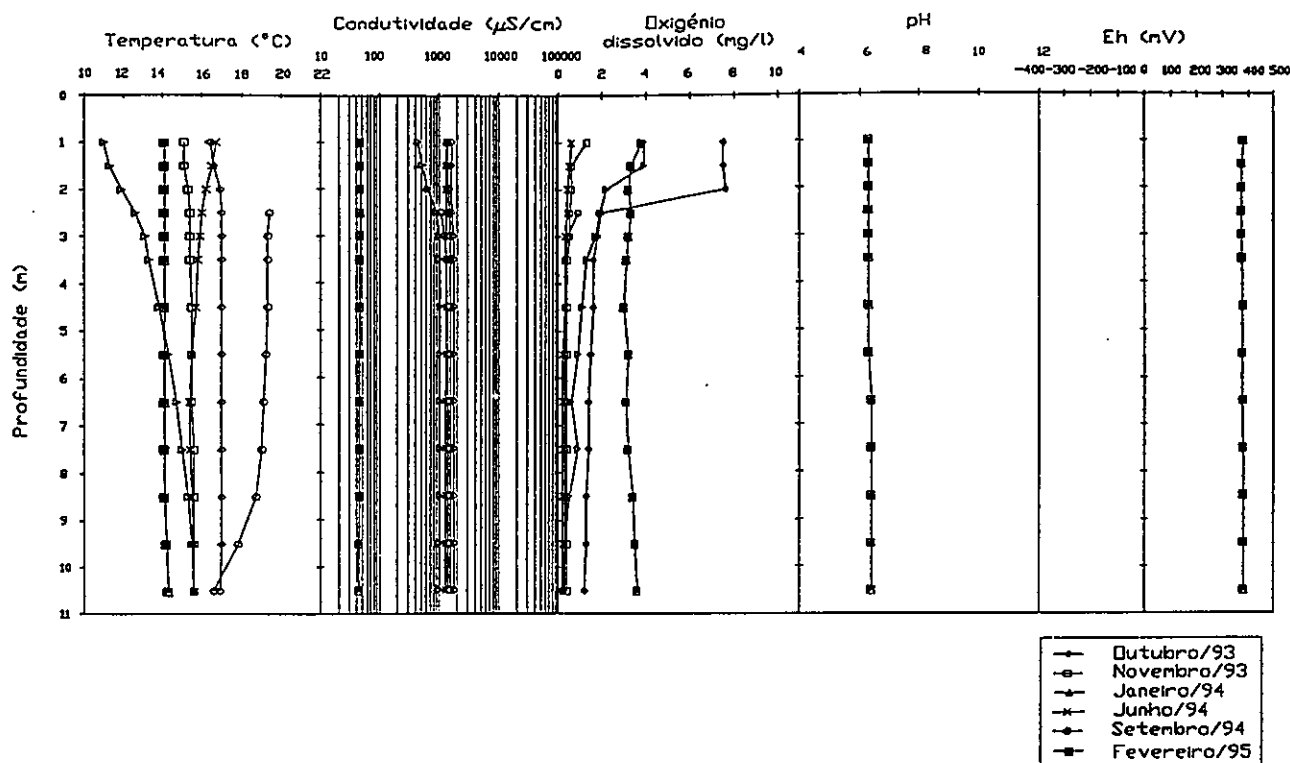
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 36

Furo 37



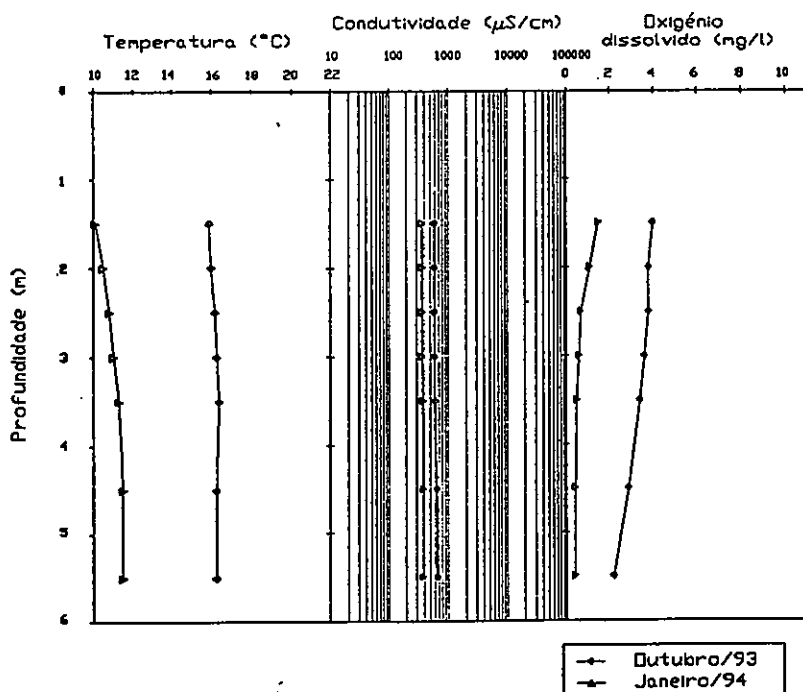
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 37

**Furo 38**



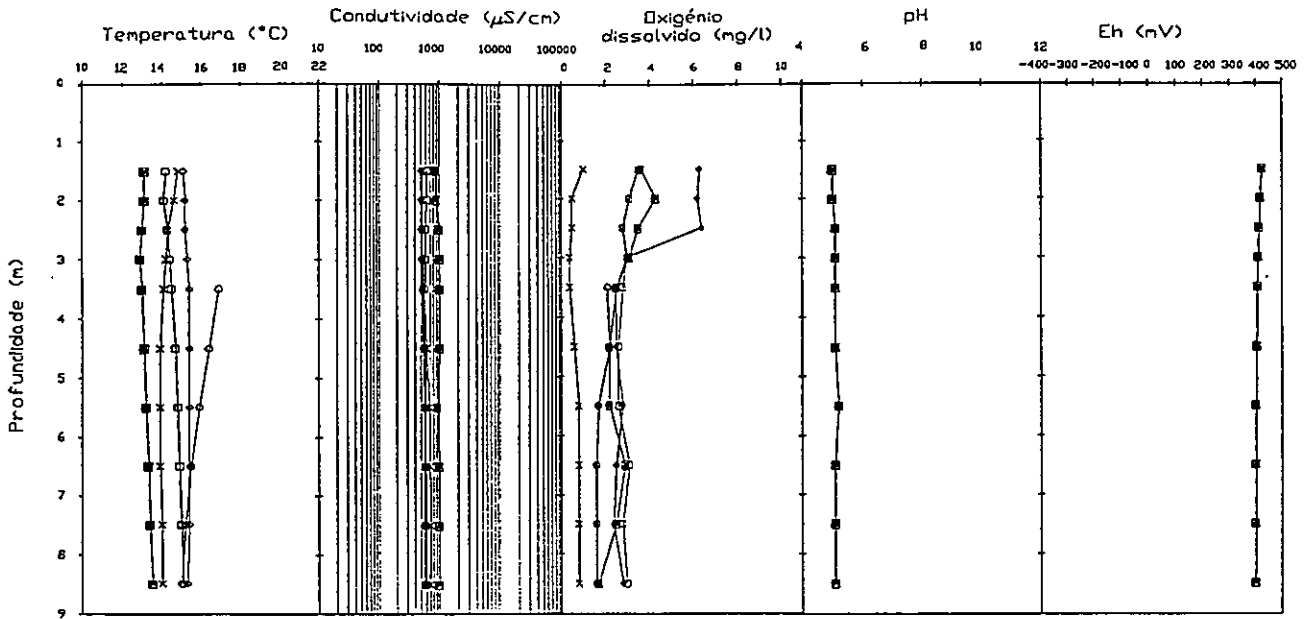
Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 38

**Furo 39**



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 39

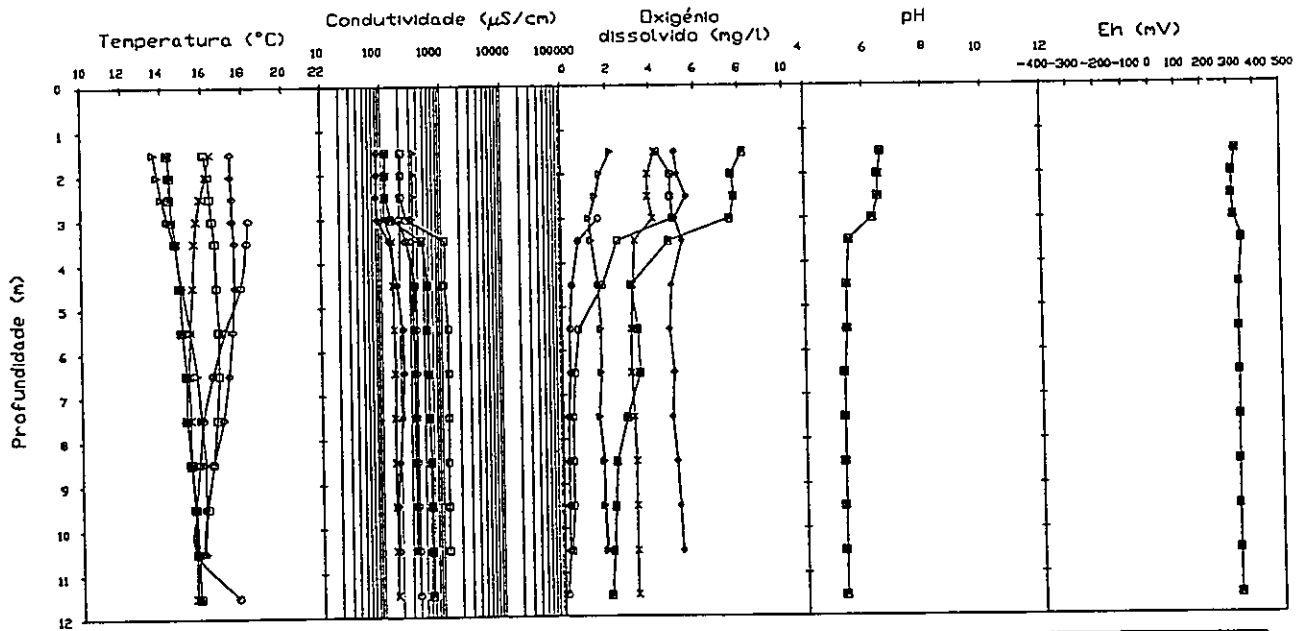
Furo 40



- ◆ Outubro/93
- ◻ Novembro/93
- ✕ Junho/94
- Setembro/94
- Fevereiro/95

Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 40

Furo 41

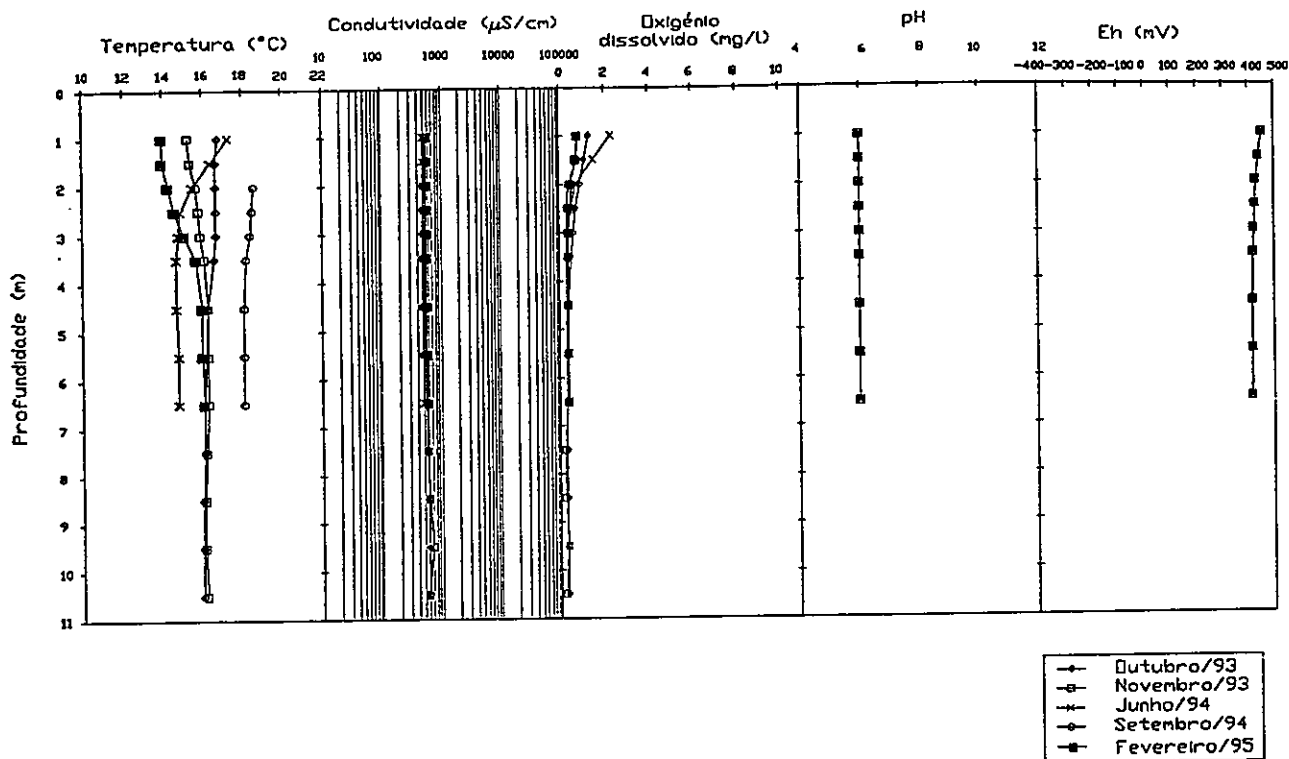


- ◆ Outubro/93
- ◻ Novembro/93
- ▲ Janeiro/94
- ✕ Junho/94
- Setembro/94
- Fevereiro/95

Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 41

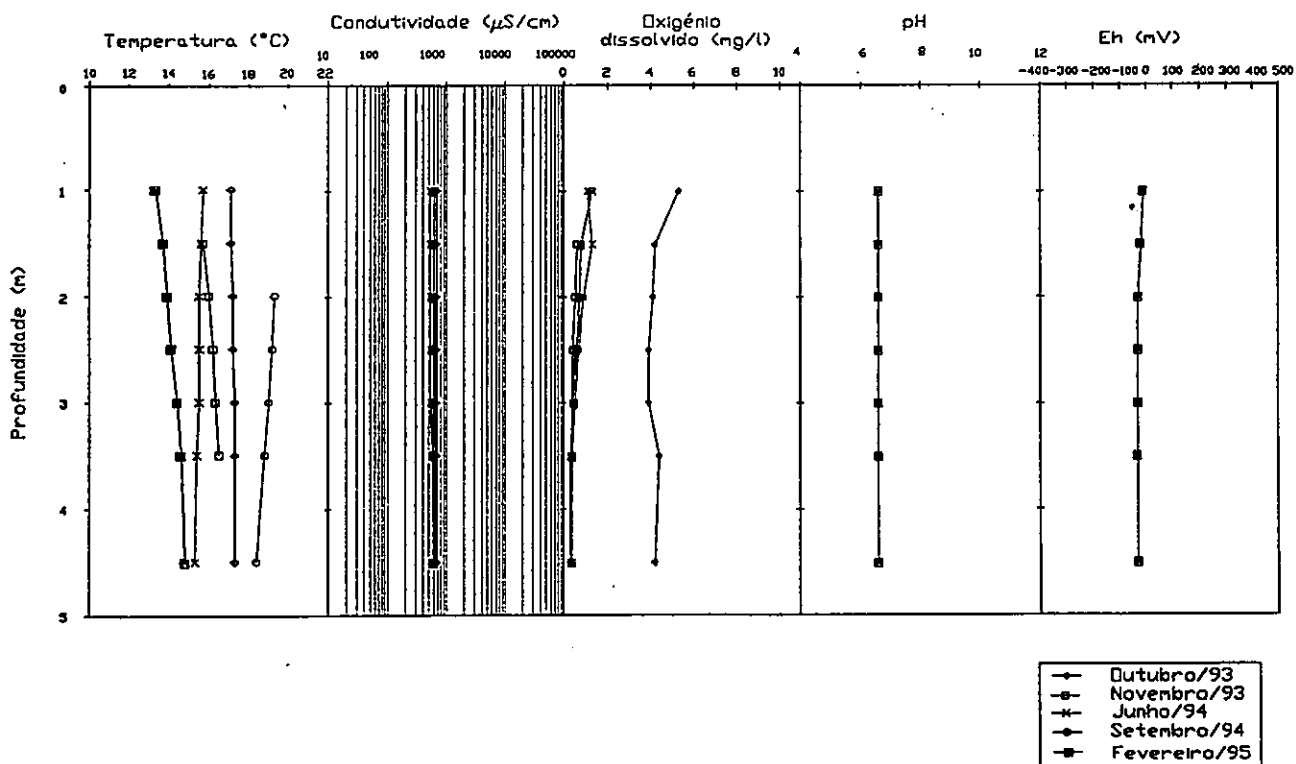


Furo 42



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 42

Furo 43



Variações verticais dos valores da temperatura, da condutividade, do oxigênio dissolvido, do pH e do Eh, para o furo 43

---

**ANEXO****IV**

---

**RESULTADOS OBTIDOS NO MODELO HIDROQUÍMICO WATEQ4F, PARA OS FUIROS 22, 25, 26, 30 E 38**

---

<b>Furo 22</b>
----------------

\*\*\* INPUT: BULK SOLUTION PARAMETERS AND "SWITCH" SETTINGS \*\*\*

TEMP = 18.500000  
PH = 8.100000  
EHM = .400000  
DOC = 9.000000  
DOX = .000000  
CORALK = 0  
FLG = MG/L  
DENS = 1.000000  
PRNT = 0  
PUNCH = 1  
EHOPT = 0  
EMPOX = 0  
ITDS = 552.000000  
COND = 1000.000000  
SIGMDO = .000000  
SIGMEH = .000000  
SIGMPH = .000000

\*\*\* INPUT: TOTAL CONCENTRATIONS \*\*\*

Species Index No Input Concentration

Ca	: 0	: 84.20000000
Mg	: 1	: 7.43000000
Na	: 2	: 43.90000000
K	: 3	: 17.30000000
Cl	: 4	: 36.40000000
SO4	: 5	: 168.00000000
HCO3	: 6	: 79.00000000
Fe total	: 16	: 1.52000000
H2S aq	: 13	: .00000000
CO3	: 17	: .00000000
SiO2 tot	: 34	: .00000000
NH4	: 38	: .05000000
B tot	: 86	: .00000000
PO4	: 44	: .12700000
Al	: 50	: .00000000
F	: 61	: .00000000
NO3	: 84	: 95.60000000
Zn	: 145	: .72000000
Cd	: 160	: .00230000
Pb	: 182	: .02790000
Ni	: 204	: .01100000
As total	: 249	: .00140000

\*\*\* CONVERGENCE ITERATIONS \*\*\*

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	5.709458E-05	3.111230E-04	0.000000E+00	7.158372E-07	1.834431E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

2 1.855850E-06 1.423538E-05 0.000000E+00 2.821640E-08 6.692493E-10 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 3 2.742797E-08 -4.796780E-08 0.000000E+00 -1.677010E-10 1.365707E-10 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00

\*\*\* DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

DOX = .0000 DOC = 9.0 INPUT TDS = 552.0  
 Anal Cond = 1000.0 Calc Cond = 817.7  
 Anal EPMCAT = 7.2486 Anal EPMAN = 7.3697 Percent difference in input cation/anion balance = -1.6571  
 Calc EPMCAT = 6.6044 Calc EPMAN = 6.7845 Percent difference in calc cation/anion balance = -2.6893  
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .01151  
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .01029

\*\*\* REDOX VARIABLES CALCULATED VARIOUS WAYS (AS APPLICABLE) \*\*\*

Sato				Calc			
Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	H2O2/O2 Sigma	Eh	Sigma NO3/NO2	Sigma NO3/NH4	Sigma H2O2/O2	Sigma SO4/S= Sigma
.400	.000	.400	.000	9.900	.000	.000	.000
.000	.000	.000	.000	.318	.000	.900	.000
.000	.000	.000	.000	.900	.000	.900	.000
.000	.000	.000	.000	.000	.000	.400	.000

pE			
6.912	.000	6.912	.000
100.000	.000	100.000	.000
100.000	.000	100.000	.000
100.000	.000	100.000	.000
.000	.000	6.912	.000

\*\*\* COMPUTED RESULTS: DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	pCO2 Atm	pCH4 Atm	CO2 Tot	Uncom CO2 ppm	Uncom CO2	Nerb	Alk
18.50	8.100	534.3	.01029	4.96E-26	5.29E-04	3.38-100	.00129	1.24E-03	5.45E+01	1.62E-06	.9998

I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	Activity	Act Coeff	-Log Act
0 Ca 2	84.200	73.730	2.102E-03	1.841E-03	1.234E-03	.6704	2.909
28 CaOH 1		.001424		2.495E-08	2.250E-08	.9019	7.648
31 CaSO4 aq 0		31.746		2.333E-04	2.339E-04	1.0024	3.631
81 CaHSO4 1		.000001		1.043E-11	9.408E-12	.9019	11.027
29 CaHCO3 1		1.741		1.723E-05	1.554E-05	.9019	4.809
30 CaCO3 aq 0		1.042		1.042E-05	1.045E-05	1.0024	4.981
75 CaH2PO4 1		.000289		2.110E-09	1.903E-09	.9019	8.720
73 CaHPO4aq 0		.042		3.076E-07	3.083E-07	1.0024	6.511
74 CaPO4 -1		.012		8.983E-08	8.102E-08	.9019	7.091
1 Mg 2	7.430	6.607	3.058E-04	2.719E-04	1.835E-04	.6748	3.736
18 MgOH 1		.000947		2.292E-08	2.067E-08	.9019	7.685
22 MgSO4 aq 0		3.653		3.036E-05	3.044E-05	1.0024	4.517
21 MgHCO3 1		.215		2.521E-06	2.274E-06	.9019	5.643
20 MgCO3 aq 0		.075		8.956E-07	8.978E-07	1.0024	6.047
40 MgH2PO4 1		.000048		3.996E-10	3.604E-10	.9019	9.443
72 MgHPO4aq 0		.007434		6.183E-08	6.198E-08	1.0024	7.208
39 MgPO4 -1		.002148		1.802E-08	1.625E-08	.9019	7.789
2 Na 1	43.900	43.666	1.911E-03	1.900E-03	1.716E-03	.9029	2.766
43 NaSO4 -1		1.070		8.989E-06	8.107E-06	.9019	5.091
42 NaHCO3aq 0		.089		1.065E-06	1.067E-06	1.0024	5.972
41 NaCO3 -1		.012		1.429E-07	1.289E-07	.9019	6.890
49 NaHPO4 -1		.000228		1.914E-09	1.726E-09	.9019	8.763
3 K 1	17.300	17.194	4.427E-04	4.400E-04	3.961E-04	.9003	3.402
45 KSO4 -1		.365		2.702E-06	2.437E-06	.9019	5.613
60 KHPO4 -1		.000060		4.418E-10	3.984E-10	.9019	9.400
63 H 1		.000009		8.697E-09	7.943E-09	.9134	8.100
26 OH -1		.014		8.418E-07	7.592E-07	.9019	6.120
17 CO3 -2		.506		8.444E-06	5.665E-06	.6709	5.247
6 HCO3 -1	79.000	74.546	1.295E-03	1.222E-03	1.106E-03	.9050	2.956
85 H2CO3 aq 0		1.340		2.162E-05	2.168E-05	1.0026	4.664

5	SO4	-2	168.000	141.491	1.750E-03	1.474E-03	9.833E-04	.6672	3.007
62	HSO4	-1		.000068		7.031E-10	6.341E-10	.9019	9.198
4	Cl	-1	36.400	36.399	1.027E-03	1.027E-03	9.248E-04	.9003	3.034
44	PO4	-3	.127000	.000006	1.338E-06	6.495E-11	2.564E-11	.3948	10.591
46	HPO4	-2		.075		7.798E-07	5.159E-07	.6616	6.287
47	H2PO4	-1		.007364		7.596E-08	6.851E-08	.9019	7.164
84	NO3	-1	95.600	95.600	1.543E-03	1.543E-03	1.391E-03	.9019	2.857
37	NH3 aq	0		.001810		1.064E-07	1.066E-07	1.0024	6.972
38	NH4	1	.050	.047	2.773E-06	2.634E-06	2.375E-06	.9019	5.624
91	NH4SO4	-1		.003804		3.336E-08	3.009E-08	.9019	7.522
16	Fe total	2	1.520		2.723E-05				
7	Fe	2		.000028		5.022E-10	3.322E-10	.6616	9.479
10	FeOH	1		.000001		8.925E-12	8.049E-12	.9019	11.094
79	Fe(OH)2	0		.000000		4.827E-15	4.838E-15	1.0024	14.315
11	Fe(OH)3	-1		.000000		2.350E-17	2.120E-17	.9019	16.674
33	FeSO4 aq	0		.000008		5.133E-11	5.145E-11	1.0024	10.289
122	FeHSO4	1		.000000		2.809E-18	2.533E-18	.9019	17.596
99	FeHPO4aq	0		.000000		6.808E-13	6.824E-13	1.0024	12.166
64	FeH2PO4	1		.000000		1.265E-14	1.141E-14	.9019	13.943
8	Fe	3		.000000		4.381E-16	1.730E-16	.3948	15.762
9	FeOH	2		.000010		1.437E-10	9.506E-11	.6616	10.022
76	Fe(OH)2	1		.583		6.496E-06	5.859E-06	.9019	5.232
77	Fe(OH)3	0		.923		8.643E-06	8.664E-06	1.0024	5.062
78	Fe(OH)4	-1		1.497		1.209E-05	1.091E-05	.9019	4.962
179	Fe2(OH)2	4		.000000		1.669E-18	3.199E-19	.1916	18.495
180	Fe3(OH)4	5		.000000		5.019E-21	3.797E-22	.0757	21.421
14	FeSO4	1		.000000		1.354E-15	1.221E-15	.9019	14.913
108	Fe(SO4)2	-1		.000000		4.102E-17	3.699E-17	.9019	16.432
123	FeHSO4	2		.000000		5.006E-23	3.312E-23	.6616	22.480
15	FeCl	2		.000000		5.914E-18	3.913E-18	.6616	17.408
27	FeCl2	1		.000000		2.212E-20	1.995E-20	.9019	19.700
32	FeCl3 aq	0		.000000		1.841E-24	1.845E-24	1.0024	23.734
12	FeHPO4	1		.000000		2.144E-17	1.934E-17	.9019	16.714
98	FeH2PO4	2		.000000		4.820E-18	3.189E-18	.6616	17.496
145	Zn	2	.720	.309	1.102E-05	4.734E-06	3.132E-06	.6616	5.504
272	ZnHCO3	1		.061		4.837E-07	4.362E-07	.9019	6.360
273	ZnCO3	0		.443		3.532E-06	3.540E-06	1.0024	5.451
274	Zn(CO3)2	-2		.120		6.478E-07	4.286E-07	.6616	6.368
146	ZnCl	1		.000650		6.449E-09	5.816E-09	.9019	8.235
147	ZnCl2 aq	0		.000001		5.471E-12	5.483E-12	1.0024	11.261
148	ZnCl3	-1		.000000		6.062E-15	5.467E-15	.9019	14.262
149	ZnCl4	-2		.000000		3.634E-18	2.404E-18	.6616	17.619
151	ZnOH	1		.024		2.895E-07	2.611E-07	.9019	6.583
152	Zn(OH)2	0		.062		6.232E-07	6.247E-07	1.0024	6.204
153	Zn(OH)3	-1		.000032		2.757E-10	2.487E-10	.9019	9.604
154	Zn(OH)4	-2		.000000		7.498E-15	4.961E-15	.6616	14.304
155	ZnOHCl aq	0		.001418		1.204E-08	1.207E-08	1.0024	7.918
158	ZnSO4 aq	0		.110		6.843E-07	6.859E-07	1.0024	6.164
159	Zn(SO4)2	-2		.002244		8.721E-09	5.770E-09	.6616	8.239
160	Cd	2	.002300	.001001	2.047E-08	8.910E-09	5.895E-09	.6616	8.230
166	Cd(CO3)3	-4		.000000		9.275E-18	1.777E-18	.1916	17.750
275	CdHCO3	1		.000158		9.103E-10	8.210E-10	.9019	9.086
276	CdCO3	0		.001442		8.369E-09	8.389E-09	1.0024	8.076
161	CdCl	1		.000083		5.646E-10	5.092E-10	.9019	9.293
162	CdCl2 aq	0		.000000		1.911E-12	1.916E-12	1.0024	11.718
163	CdCl3	-1		.000000		1.121E-15	1.011E-15	.9019	14.995
167	CdOH	1		.000005		4.181E-11	3.771E-11	.9019	10.424
168	Cd(OH)2	0		.000000		4.162E-13	4.172E-13	1.0024	12.380
169	Cd(OH)3	-1		.000000		6.533E-18	5.892E-18	.9019	17.230
170	Cd(OH)4	-2		.000000		9.990E-24	6.610E-24	.6616	23.180
171	Cd2OH	3		.000000		2.973E-18	1.174E-18	.3948	17.930
172	CdOHCl aq	0		.000004		2.292E-11	2.298E-11	1.0024	10.639
173	CdNO3	1		.000005		2.778E-11	2.505E-11	.9019	10.601
174	CdSO4 aq	0		.000334		1.601E-09	1.605E-09	1.0024	8.794

277 Cd(SO4)2 -2		.000006		2.724E-11	1.802E-11	.6616	10.744
182 Pb 2	.027900	.000397	1.347E-07	1.917E-09	1.268E-09	.6616	8.897
278 PbHCO3 1		.000331		1.236E-09	1.115E-09	.9019	8.953
241 PbCO3 aq 0		.033		1.246E-07	1.249E-07	1.0024	6.904
187 Pb(CO3)2 -2		.000878		2.684E-09	1.776E-09	.6616	8.751
183 PbCl 1		.000011		4.391E-11	3.960E-11	.9019	10.402
184 PbCl2 aq 0		.000000		6.556E-14	6.571E-14	1.0024	13.182
185 PbCl3 -1		.000000		5.137E-17	4.633E-17	.9019	16.334
186 PbCl4 -2		.000000		2.945E-20	1.949E-20	.6616	19.710
192 PbOH 1		.000773		3.451E-09	3.113E-09	.9019	8.507
193 Pb(OH)2 0		.000037		1.521E-10	1.524E-10	1.0024	9.817
194 Pb(OH)3 -1		.000000		2.443E-13	2.203E-13	.9019	12.657
242 Pb(OH)4 -2		.000000		9.601E-17	6.352E-17	.6616	16.197
195 Pb2OH 3		.000000		2.203E-16	8.698E-17	.3948	16.061
200 Pb3(OH)4 2		.000000		3.647E-19	2.413E-19	.6616	18.617
196 PbNO3 1		.000008		2.894E-11	2.610E-11	.9019	10.583
197 PbSO4 aq 0		.000212		6.996E-10	7.013E-10	1.0024	9.154
243 Pb(SO4)2 -2		.000002		5.469E-12	3.619E-12	.6616	11.441
204 Ni 2	.011000	.000375	1.875E-07	6.384E-09	4.224E-09	.6616	8.374
280 NiHCO3 1		.000086		7.152E-10	6.450E-10	.9019	9.190
281 NiCO3 0		.021		1.770E-07	1.774E-07	1.0024	6.751
282 Ni(CO3)2 -2		.000471		2.638E-09	1.746E-09	.6616	8.758
206 NiCl 1		.000001		1.088E-11	9.812E-12	.9019	11.008
279 NiCl2 0		.000000		3.287E-14	3.295E-14	1.0024	13.482
208 NiOH 1		.000004		5.100E-11	4.600E-11	.9019	10.337
209 Ni(OH)2 0		.000001		6.676E-12	6.692E-12	1.0024	11.174
210 Ni(OH)3 -1		.000000		9.340E-15	8.424E-15	.9019	14.074
211 NiSO4 aq 0		.000118		7.630E-10	7.648E-10	1.0024	9.116
283 Ni(SO4)2 -2		.000000		6.463E-14	4.276E-14	.6616	13.369
249 As total 0	.001400		1.870E-08				
254 H4AsO3 1		.000000		2.594E-34	2.340E-34	.9019	33.631
250 H3AsO3aq 0		.000000		5.932E-26	5.946E-26	1.0024	25.226
251 H2AsO3 -1		.000000		3.836E-27	3.460E-27	.9019	26.461
252 HAsO3 -2		.000000		3.905E-31	2.584E-31	.6616	30.588
253 AsO3 -3		.000000		2.529E-36	9.986E-37	.3948	36.001
255 H3AsO4aq 0		.000000		7.285E-16	7.303E-16	1.0024	15.137
256 H2AsO4 -1		.000087		6.208E-10	5.599E-10	.9019	9.252
257 HAsO4 -2		.002527		1.807E-08	1.195E-08	.6616	7.922
258 AsO4 -3		.000001		8.205E-12	3.239E-12	.3948	11.490

\*\*\* SOME RATIOS THAT MAY BE USEFUL... \*\*\*

Mole ratios from analytical molality - Log activity ratios

Cl/Ca	=	4.8872E-01	Log Ca	/H2	=	13.2913
Cl/Mg	=	3.3595E+00	Log Mg	/H2	=	12.4636
Cl/Na	=	5.3767E-01	Log Na	/H1	=	5.3345
Cl/K	=	2.3206E+00	Log K	/H1	=	4.6978
Cl/Al	=	0.0000E+00	Log Al	/H3	=	.0000
Cl/Fe	=	0.0000E+00	Log Fe	/H2	=	6.7215
Cl/SO4	=	5.8707E-01	Log Ca/Mg		=	.8277
CL/HCO3	=	7.9300E-01	LOG NA/K		=	.6367
Ca/Mg	=	6.8741E+00	Log Ca/K2		=	3.8957
Na/K	=	4.3160E+00	Log Diss Fe/H2		=	16.2000

\*\*\* COMPUTED RESULTS: SATURATION INDICES (Log AP/KT)

Phase	Log AP/KT	Sigma(A)	Sigma(T)	Log AP/MinKT	Log AP/MaxKT	Log AP	Log KT	Log MinKT	Log MaxKT
17 Anhydrite	-1.341			-5.916	-4.575				
21 Aragonite	.142	.020		-8.155	-8.297				
150 Artinite	-4.934			5.135	10.070				
19 Brucite	-4.758			-15.976	-11.218				
12 Calcite	.291	.020	.362	-8.155	-8.446	-8.518			

11 Dolomite	-274			-17.139	-16.865			
340 Epsomite	-4.558			-6.744	-2.186			
112 Ferrihydrite	3.647	6.981	3.542	8.538	4.891	1.557	4.996	
419 Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub>	3.575	6.685	-3.08	23.797	20.222	17.112	24.105	
181 Fe(OH)2.7Cl.3	8.238			5.198	-3.040			
401 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-45.092			-40.546	4.546	.316		
110 Goethite	7.801	.800		8.538	.737			
18 Gypsum	-1.312			-5.916	-4.604			
64 Halite	-7.366			-5.799	1.567			
108 Hematite	20.580			17.076	-3.504			
117 Huntite	-5.558			-35.105	-29.547			
38 Hydrmagnesit	-15.564			-51.909	-36.345			
95 Hydroxyapati	1.825	4.354	-4.836	-1.006	-2.830	-5.359	3.831	
204 Jarosite Na	3.142	1.000		-7.467	-10.609			
205 Jarosite K	6.186	1.100	3.886	-8.104	-14.289		-11.989	
337 Jarosite H	-1.602			-12.801	-11.199			
109 Maghemite	10.690			17.076	6.386			
10 Magnesite	-1.055	-8.05	-1.305	-8.983	-7.928	-8.178	-7.678	
107 Magnetite	19.236	19.606	16.378	23.797	4.561	4.191	7.419	
339 Melanterite	-9.970			-12.486	-2.517			
66 Mirabilite	-7.115			-8.539	-1.424			
58 Nahcolite	-5.113			-5.722	-6.09			
60 Natron	-9.210			-10.779	-1.568			
149 Nesquehonite	-3.457		-3.945	-4.532	-8.983	-5.526	-5.038	-4.451
9 Siderite	-4.262	-2.708		-14.725	-10.463	-12.017		
146 Strengite	.014	2.737	-1.151	-26.353	-26.367	-29.090	-26.202	
65 Thenardite	-8.369			-8.538	-.170			
61 Thermonatr	-10.949			-10.778	.171			
59 Trona	-15.999			-16.500	-.501			
106 Vivianite	-13.618			-49.618	-36.000			
265 Zn metal	-45.686			-45.719	-19.328	26.358	26.391	
267 ZnCl <sub>2</sub>	-18.888			-18.918	-11.572	7.316	7.346	
268 Smithsonite	-.822		-0.012	-1.002	-10.751	-9.929	-10.739	-9.749
269 ZnCO <sub>3</sub> , 1H <sub>2</sub> O	-.491			-10.751	-10.260			
271 Zn(OH) <sub>2</sub> (a)	-1.754		-1.564	-1.784	10.696	12.450	12.260	12.480
272 Zn(OH) <sub>2</sub> (c)	-1.504			10.696	12.200			
273 Zn(OH) <sub>2</sub> (b)	-1.054	.020	-.624	-1.194	10.696	11.750	11.320	11.890
274 Zn(OH) <sub>2</sub> (g)	-1.014		-.494	-1.144	10.696	11.710	11.190	11.840
275 Zn(OH) <sub>2</sub> (e)	-.804	.030	-.254	-.924	10.696	11.500	10.950	11.620
276 Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	-4.943			10.257	15.200			
277 Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl	-7.289			31.211	38.500			
278 Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.316			2.184	7.500			
279 Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	-4.824			23.576	28.400			
280 ZnNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	-14.568			-11.218	3.350			
281 ZnO(active)	-.614		-.874	-1.164	10.696	11.310	11.570	11.860
282 Zincite	-.801	-6.51	-1.201	10.696	11.497	11.347	11.897	
283 Zn <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-26.360			-6.327	20.033			
284 Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,4w	-5.655			-37.695	-32.040			
290 Zincosite	-11.835			-12.755	-8.512	3.324	4.244	
291 ZnSO <sub>4</sub> , 1H <sub>2</sub> O	-8.115			-8.185	-8.512	-.396	-.326	
292 Bianchite	-6.750			-7.495	-8.512	-1.762	-1.017	
293 Goslarite	-6.498			-6.588	-8.512	-2.014	-1.924	
312 Cd metal	-35.837			-35.987	-22.053	13.784	13.934	
313 Gamma Cd	-35.939			-22.053	13.886			
315 Otavite	.254	.324	-2.276	-13.476	-13.731	-13.801	-11.201	
316 CdCl <sub>2</sub>	-13.690			-13.900	-14.297	-.607	-.397	
317 CdCl <sub>2</sub> , 1H <sub>2</sub> O	-12.617			-14.298	-1.680			
318 CdCl <sub>2</sub> ,2.5H <sub>2</sub> O	-12.330			-14.298	-1.968			
320 Cd(OH) <sub>2</sub> (a)	-6.099		-5.979	-6.669	7.970	14.069	13.949	14.639
321 Cd(OH) <sub>2</sub> (c)	-5.680	.040		7.970	13.650			
322 CdOHCl	-6.805		-6.585		-3.164	3.641	3.421	
323 Cd <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	-17.856			4.704	22.560			
324 Cd <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-21.213			-14.503	6.710			
325 Cd <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	-15.726			12.674	28.400			

326 Monteponite	-7.554		-8.174	7.970	15.524		16.144
327 Cd3(PO4)2	-13.271			-45.871	-32.600		
329 CdSO4	-11.378		-11.348	-11.428	-11.237	.141	.111 .191
330 CdSO4, 1H2O	-9.703		-9.680	-9.730	-11.237	-1.534	-1.557 -1.507
331 CdSO4, 2.7H2O	-9.434		-9.417	-9.447	-11.237	-1.803	-1.820 -1.790
360 Pb metal	-26.984		-26.784	-27.024	-22.720	4.263	4.063 4.303
362 Cotunnite	-10.103		-9.897	-10.203	-14.965	-4.861	-5.067 -4.761
364 Phosgenite	-9.298		-9.168		-29.108	-19.810	-19.940
365 Cerrusite	-.934		-.624	-1.234	-14.144	-13.209	-13.519 -12.909
367 Massicot	-5.881		-5.761		7.303	13.184	13.064
368 Litharge	-5.684		-5.604	-6.034	7.303	12.988	12.908 13.338
369 PbO, .3H2O	-5.677				7.303	12.980	
370 Pb2OCO3	-6.528		-6.248		-6.840	-.313	-.593
371 Larnakite	-4.426		1.594		-4.601	-.175	-6.195
372 Pb3O2SO4	-8.037				2.702	10.739	
373 Pb4O3SO4	-12.668				10.005	22.673	
374 PbHPO4	-3.609		.561	-5.169	-15.184	-11.575	-15.745 -10.015
375 Pb3(PO4)2	-3.422		6.938	-5.712	-23.065	-19.643	-30.003 -17.353
376 Clpyromorph	5.139		-44.781	-79.291	-84.430		-34.510
377 Hxypyromorph	-5.367				-68.157	-62.790	
378 Pb3O2CO3	-10.989				.463	11.452	
384 Anglesite	-4.079	.020	-3.999		-11.904	-7.825	-7.905
386 Plattnerite	-13.129		-12.829		37.327	50.455	50.155
387 Pb2O3	-16.410				44.630	61.040	
388 Minium	-23.436		-20.546		51.933	75.369	72.479
389 Pb(OH)2 (c)	-1.075			-6.555	7.303	8.379	13.859
390 Laurionite	-4.454		-4.006		-3.831	.623	.175
391 Pb2(OH)3Cl	-5.321				3.472	8.793	
392 Hydcerrusite	-3.524				-20.984	-17.460	
393 Pb2O(OH)2	-11.594				-12.494	14.606	26.200 27.100
394 Pb4(OH)6SO4	-11.095				10.005	21.100	
410 NiCO3	-6.943				-13.621	-6.678	
411 Ni(OH)2	-2.477	.100	-2.267	-4.977	7.826	10.303	10.093 12.803
412 Ni4(OH)6SO4	-19.905				12.095	32.000	
413 Bunsenite	-5.015		-4.955		7.826	12.841	12.781
414 Ni3(PO4)2	-15.005				-46.305	-31.300	
416 Retgersite	-9.324				-11.382	-2.058	
417 Morenosite	-8.974				-11.382	-2.408	
488 As2O5	-37.060		-39.839	-30.273	6.787		9.566
490 Ca3AsO4)2,4w	-12.800				-31.705	-18.905	
492 FeAsO4, 2H2O	-7.003				-27.252	-20.249	
494 Ni3AsO4)2,8w	-22.592				-48.103	-25.511	
495 Pb3(AsO4)2	-14.266				-49.669	-35.403	
496 Zn3AsO4)2,5w	-11.946				-39.492	-27.546	
497 Arsenolite	-97.868		-97.810	-97.941	-100.903	-3.035	-3.093 -2.962
498 Claudetite	-97.621		-97.665	-100.903	-3.282		-3.238

## Furo 25

\*\*\* INPUT: BULK SOLUTION PARAMETERS AND "SWITCH" SETTINGS \*\*\*

TEMP = 17.500000  
 PH = 4.780000  
 EHM = .369000  
 DOC = .000000  
 DOX = .000000  
 CORALK = 0  
 FLG = MG/L  
 DENS = 1.000000  
 PRNT = 0  
 PUNCH = 1

EHOPT = 0  
 EMPOX = 0  
 ITDS = 164.000000  
 COND = 300.000000  
 SIGMDO = .000000  
 SIGMEH = .000000  
 SIGMPH = .000000

\*\*\* INPUT: TOTAL CONCENTRATIONS \*\*\*

Species Index No Input Concentration

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0 :	3.00000000
Mg	: 1 :	2.63000000
Na	: 2 :	42.00000000
K	: 3 :	.68000000
Cl	: 4 :	81.00000000
SO4	: 5 :	50.60000000
HCO3	: 6 :	3.00000000
Fe total	: 16 :	8.01000000
H2S aq	: 13 :	.19400000
CO3	: 17 :	.00000000
SiO2 tot	: 34 :	.00000000
NH4	: 38 :	.09000000
B tot	: 86 :	.00000000
PO4	: 44 :	.00000000
Al	: 50 :	.00000000
F	: 61 :	.00000000
NO3	: 84 :	.05000000
Zn	: 145 :	.30000000
Cl	: 4 :	.01300200
FeOH	: 9 :	.00250000

\*\*\* CONVERGENCE ITERATIONS \*\*\*

ITER S1-AnalCO3 S2-AnalSO4 S3-AnalF S4-AnalPO4 S5-AnalCL S6-AnalH2S S7-AnalFULV S8-AnalHUM

ERROR IN INPUT CHARGE BALANCE GREATER THAN 30 PERCENT. CHECK INPUT DATA.

ANAL EPMCAT = 2.5283 ANAL EPMAN = 1.1040

1	1.682403E-07	2.180602E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	1.497605E-12	3.485984E-06	0.000000E+00
2	-8.833392E-09	-1.978070E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	4.512109E-13	-4.243297E-07	0.000000E+00
3	1.089397E-09	-1.379586E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	-6.126947E-14	9.019389E-08	0.000000E+00
4	-2.259559E-10	1.868257E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	1.260701E-14	-1.743980E-08	0.000000E+00
5	4.388458E-11	-3.674228E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	-2.446233E-15	3.430967E-09	0.000000E+00

\*\*\* DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

DOX = .0000 DOC = .0 INPUT TDS = 164.0

Anal Cond = 300.0 Calc Cond = 193.1

Anal EPMCAT = 2.5283 Anal EPMAN = 1.1040 Percent difference in input cation/anion balance = 78.4280

ERROR IN CALCULATED CHARGE BALANCE GREATER THAN 30 PERCENT. CHECK INPUT DATA.

Calc EPMCAT = 2.4890 Calc EPMAN = 1.0654 Percent difference in calc cation/anion balance = 80.1061

Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .00267

Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .00260

\*\*\* REDOX VARIABLES CALCULATED VARIOUS WAYS (AS APPLICABLE) \*\*\*



	Sato				Calc			
Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	H2O2/O2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	H2O2/O2 Sigma	SO4/S= Sigma	As5/As3 Sigma	
----- Eh -----								
.369	.000	.369	.000	9.900	.000	.000	.000	.534
----- pE -----								
6.398	.000	6.398	.000	100.000	.000	100.000	.000	9.253

\*\*\* COMPUTED RESULTS: DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

	Effective											
T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	pCO2 Atm	pCH4 Atm	CO2 Tot	Uncom CO2	ppm	Uncom CO2	Ncrb	Alk
aH2O												
17.50	4.780	110.6	.00260	1.02E-41	4.57E-02	1.95E-67	.00198	4.90E-05	2.16E+00	2.18E-08	.9999	

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	Activity	Act Coeff	-Log Act	
0	Ca	2	3.000	2.822	7.486E-05	7.043E-05	5.669E-05	.8050	4.246
28	CaOH	1	.000000		4.787E-13	4.530E-13	.9462	12.344	
31	CaSO4 aq	0	.599		4.400E-06	4.403E-06	1.0006	5.356	
81	CaHSO4	1	.000053		3.839E-10	3.633E-10	.9462	9.440	
29	CaHCO3	1	.003135		3.102E-08	2.935E-08	.9462	7.532	
30	CaCO3 aq	0	.000001		9.271E-12	9.276E-12	1.0006	11.033	
1	Mg	2	2.630	2.492	1.082E-04	1.025E-04	8.269E-05	.8065	4.083
18	MgOH	1	.000000		4.294E-12	4.063E-12	.9462	11.391	
22	MgSO4 aq	0	.676		5.619E-06	5.623E-06	1.0006	5.250	
21	MgHCO3	1	.003857		4.521E-08	4.278E-08	.9462	7.369	
20	MgCO3 aq	0	.000001		7.809E-12	7.813E-12	1.0006	11.107	
2	Na	1	42.000	41.913	1.827E-03	1.824E-03	1.726E-03	.9466	2.763
43	NaSO4	-1	.421		3.539E-06	3.349E-06	.9462	5.475	
42	NaHCO3aq	0	.003783		4.504E-08	4.507E-08	1.0006	7.346	
41	NaCO3	-1	.000000		2.548E-12	2.411E-12	.9462	11.618	
3	K	1	.680	.678	1.739E-05	1.735E-05	1.641E-05	.9459	4.785
45	KSO4	-1	.005853		4.331E-08	4.098E-08	.9462	7.387	
63	H	1	.018		1.747E-05	1.660E-05	.9500	4.780	
26	OH	-1	.000006		3.540E-10	3.350E-10	.9462	9.475	
17	CO3	-2	.000008		1.380E-10	1.111E-10	.8053	9.954	
6	HCO3	-1	3.000	2.990	4.917E-05	4.901E-05	4.643E-05	.9473	4.333
85	H2CO3 aq	0	119.760		1.931E-03	1.933E-03	1.0007	2.714	
5	SO4	-2	50.600	48.548	5.268E-04	5.055E-04	4.064E-04	.8040	3.391
62	HSO4	-1	.055		5.633E-07	5.330E-07	.9462	6.273	
4	Cl	-1	.013	.013	3.668E-07	3.668E-07	3.469E-07	.9459	6.460
13	H2S aq	0	.194	.127	5.693E-06	3.741E-06	3.743E-06	1.0006	5.427
66	HS	-1	.000708		2.142E-08	2.027E-08	.9462	7.693	
67	S	-2	.000000		1.086E-16	8.710E-17	.8017	16.060	
263	S2	-2	.000000		2.728E-18	2.204E-18	.8082	17.657	
264	S3	-2	.000000		4.996E-17	4.057E-17	.8120	16.392	
265	S4	-2	.000000		1.453E-13	1.187E-13	.8168	12.926	
266	S5	-2	.000000		2.520E-13	2.070E-13	.8214	12.684	
267	S6	-2	.000000		1.945E-13	1.607E-13	.8258	12.794	
84	NO3	-1	.050	.050	8.065E-07	8.065E-07	7.631E-07	.9462	6.117
37	NH3 aq	0	.000002		9.363E-11	9.369E-11	1.0006	10.028	
38	NH4	1	.090	.090	4.990E-06	4.964E-06	4.697E-06	.9462	5.328
91	NH4SO4	-1	.002965		2.599E-08	2.459E-08	.9462	7.609	
16	Fe total	2	8.010		1.434E-04				
7	Fe	2	7.618		1.364E-04	1.094E-04	.8017	3.961	
10	FeOH	1	.000090		1.240E-09	1.173E-09	.9462	8.931	
79	Fe(OH)2	0	.000000		3.079E-16	3.081E-16	1.0006	15.511	
11	Fe(OH)3	-1	.000000		6.757E-22	6.394E-22	.9462	21.194	
247	Fe(HS)2	0	.000005		4.006E-11	4.009E-11	1.0006	10.397	
248	Fe(HS)3	-1	.000000		9.357E-17	8.854E-17	.9462	16.053	
33	FeSO4 aq	0	1.043		6.864E-06	6.868E-06	1.0006	5.163	
122	FeHSO4	1	.000113		7.408E-10	7.009E-10	.9462	9.154	

8 Fe	3	.000002		2.703E-11	1.644E-11	.6082	10.784	
9 FeOH	2	.002500	.000369	3.432E-08	5.072E-09	4.066E-09	.8017	8.391
76 Fe(OH)2	1	.012		1.348E-07	1.276E-07	.9462	6.894	
77 Fe(OH)3	0	.000010		9.027E-11	9.033E-11	1.0006	10.044	
78 Fe(OH)4	-1	.000000		5.751E-14	5.442E-14	.9462	13.264	
179 Fe2(OH)2	4	.000000		1.480E-15	6.116E-16	.4131	15.214	
180 Fe3(OH)4	5	.000000		6.266E-20	1.575E-20	.2513	19.803	
14 FeSO4	1	.000008		4.954E-11	4.688E-11	.9462	10.329	
108 Fe(SO4)2	-1	.000000		6.179E-13	5.847E-13	.9462	12.233	
123 FeHSO4	2	.000000		3.301E-15	2.646E-15	.8017	14.577	
15 FeCl	2	.000000		1.683E-16	1.350E-16	.8017	15.870	
27 FeCl2	1	.000000		2.821E-22	2.669E-22	.9462	21.574	
32 FeCl3 aq	0	.000000		9.254E-30	9.260E-30	1.0006	29.033	
145 Zn	2	.300	.220	4.590E-06	3.364E-06	2.697E-06	.8017	5.569
272 ZnHCO3	1	.002105		1.666E-08	1.576E-08	.9462	7.802	
273 ZnCO3	0	.000007		5.975E-11	5.978E-11	1.0006	10.223	
274 Zn(CO3)2	-2	.000000		1.771E-16	1.420E-16	.8017	15.848	
146 ZnCl	1	.000000		1.896E-12	1.794E-12	.9462	11.746	
147 ZnCl2 aq	0	.000000		6.314E-19	6.318E-19	1.0006	18.199	
148 ZnCl3	-1	.000000		2.482E-25	2.348E-25	.9462	24.629	
149 ZnCl4	-2	.000000		4.791E-32	3.841E-32	.8017	31.416	
151 ZnOH	1	.000009		1.051E-10	9.940E-11	.9462	10.003	
152 Zn(OH)2	0	.000000		1.232E-13	1.233E-13	1.0006	12.909	
153 Zn(OH)3	-1	.000000		2.482E-20	2.348E-20	.9462	19.629	
154 Zn(OH)4	-2	.000000		2.797E-28	2.243E-28	.8017	27.649	
155 ZnOHCl aq	0	.000000		1.866E-15	1.867E-15	1.0006	14.729	
156 Zn(HS)2	0	.127		9.653E-07	9.659E-07	1.0006	6.015	
157 Zn(HS)3	-1	.000000		2.993E-13	2.832E-13	.9462	12.548	
158 ZnSO4 aq	0	.039		2.420E-07	2.422E-07	1.0006	6.616	
159 Zn(SO4)2	-2	.000273		1.059E-09	8.489E-10	.8017	9.071	

\*\*\* SOME RATIOS THAT MAY BE USEFUL... \*\*\*

Mole ratios from analytical molality - Log activity ratios

Cl/Ca	=	4.8996E-03	Log Ca /H2	=	5.3135
Cl/Mg	=	3.3902E-03	Log Mg /H2	=	5.4774
Cl/Na	=	2.0074E-04	Log Na /H1	=	2.0171
Cl/K	=	2.1089E-02	Log K /H1	=	-.0049
Cl/Al	=	0.0000E+00	Log Al /H3	=	.0000
Cl/Fe	=	0.0000E+00	Log Fe /H2	=	5.5990
Cl/SO4	=	6.9624E-04	Log Ca/Mg	=	-.1639
CL/HCO3	=	7.4591E-03	LOG NA/K	=	2.0220
Ca/Mg	=	6.9192E-01	Log Ca/K2	=	5.3233
Na/K	=	1.0505E+02	Log Diss Fe/H2	=	9.5600

\*\*\* COMPUTED RESULTS: SATURATION INDICES (Log AP/KT)

Phase	Log AP/KT	Sigma(A)	Sigma(T)	Log AP/MinKT	Log AP/MaxKT	Log AP	Log KT	Log MinKT	Log MaxKT
17 Anhydrite	-3.072			-7.637	-4.566				
21 Aragonite	-5.909	.020		-14.201	-8.292				
150 Artinite	-19.031			-8.887	10.144				
19 Brucite	-11.812			-23.032	-11.220				
12 Calcite	-5.759	.020	-5.690	-14.201	-8.441	-8.511			
11 Dolomite	-11.394			-28.238	-16.843				
340 Epsomite	-5.280			-7.474	-2.193				
112 Ferrihydrite	-1.335		1.999	-1.440	3.556	4.891	1.557	4.996	
419 Fe3(OH)8	-7.511		-4.401	-11.394	12.711	20.222	17.112	24.105	
181 FeOH)2.7Cl.3	3.224			.184	-3.040				
119 FeS ppt	-2.959			-6.874	-3.915				
401 Fe2(SO4)3	-36.439		-32.209	-31.741	4.698	.468			

110 Goethite	2.782	.800		3.556	.774				
118 Greigite	7.853			-37.182	-45.035				
18 Gypsum	-3.033			-7.638	-4.605				
64 Halite	-10.787			-9.223	1.565				
108 Hematite	10.536			7.112	-3.425				
117 Huntite	-26.831			-56.311	-29.481				
38 Hydrmagnesit	-42.901			-79.180	-36.279				
204 Jarosite Na	-2.702	1.000		-13.217	-10.516				
205 Jarosite K	-1.031	1.100		-3.331	-15.239	-14.208			-11.908
337 Jarosite H	-4.178			-15.234	-11.057				
67 Mackinawite	-2.226			-6.874	-4.648				
109 Maghemite	.726			7.112	6.386				
10 Magnesite	-6.125	-5.875		-6.375	-14.037	-7.912	-8.162		-7.662
107 Magnetite	8.019	8.389		5.161	12.711	4.691	4.321		7.549
339 Melanterite	-4.828			-7.352	-2.524				
66 Mirabilite	-7.444			-8.917	-1.473				
58 Nahcolite	-6.478			-7.096	-.618				
60 Natron	-13.872			-15.481	-1.609				
149 Nesquehonite	-8.525	-9.013		-9.600	-14.037	-5.512	-5.024		-4.437
114 Pyrite	21.702			3.009	-18.693				
9 Siderite	-3.466	-1.912		-13.915	-10.449	-12.003			
402 Sulfur	11.912	12.986		-3.264	-15.175	-16.249			
65 Thenardite	-8.749			-8.917	-.168				
61 Thermonatr	-15.658			-15.480	.178				
59 Trona	-22.122			-22.576	-.455				
265 Zn metal	-44.818			-44.851	-18.365	26.453			26.486
267 ZnCl2	-25.849			-25.879	-18.489	7.361			7.391
268 Smithsonite	-5.606	-4.796		-5.786	-15.523	-9.918	-10.728		-9.738
269 ZnCO3, 1H2O	-5.263				-15.523	-10.260			
271 Zn(OH)2 (a)	-8.459	-8.269		-8.489	3.991	12.450	12.260		12.480
272 Zn(OH)2 (c)	-8.209				3.991	12.200			
273 Zn(OH)2 (b)	-7.759	.020		-7.329	-7.899	3.991	11.750	11.320	11.890
274 Zn(OH)2 (g)	-7.719	-7.199		-7.849	3.991	11.710	11.190		11.840
275 Zn(OH)2 (e)	-7.509	.030		-6.959	-7.629	3.991	11.500	10.950	11.620
276 Zn2(OH)3Cl	-18.458				-3.258	15.200			
277 Zn5(OH)8Cl	-41.025				-2.525	38.500			
278 Zn2(OH)2SO4	-12.469				-4.969	7.500			
279 Zn4(OH)6SO4	-25.388				3.012	28.400			
280 ZnNO3)2,6H2O	-21.140				-17.804	3.336			
281 ZnO(active)	-7.319	-7.579		-7.869	3.991	11.310	11.570		11.860
282 Zincite	-7.563	-7.413		-7.963	3.991	11.553	11.403		11.953
283 Zn3O(SO4)2	-34.122				-13.929	20.193			
285 Zns (a)	.639				-8.482	-9.121			
286 Sphalerite	3.292	4.886		-2.374	-8.482	-11.774	-13.368		-6.108
287 Wurtzite	1.295	1.795		.165	-8.482	-9.778	-10.278		-8.648
290 Zincosite	-12.333			-13.253	-8.960	3.373			4.293
291 ZnSO4, 1H2O	-8.591			-8.661	-8.960	-.369			-.299
292 Bianchite	-7.198			-7.943	-8.960	-1.762			-1.017
293 Goslarite	-6.938			-7.028	-8.960	-2.022			-1.932

## Furo 26

\*\*\* INPUT: BULK SOLUTION PARAMETERS AND "SWITCH" SETTINGS \*\*\*

TEMP = 19.500000  
 PH = 4.600000  
 EHM = .383000  
 DOC = .100000  
 DOX = 20.000000  
 CORALK = 0  
 FLG = MG/L

```

DENS = 1.000000
PRNT = 0
PUNCH = 1
EHOPT = 0
EMPOX = 0
ITDS = 842.000000
COND = 1000.000000
SIGMDO = .000000
SIGMEH = .000000
SIGMPH = .000000

```

\*\*\* INPUT: TOTAL CONCENTRATIONS \*\*\*

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	64.10000000
Mg	1	6.26000000
Na	2	179.00000000
K	3	21.70000000
Cl	4	337.00000000
SO4	5	196.00000000
HCO3	6	.00000000
Fe total	16	14.00000000
H2S aq	13	.58230000
CO3	17	.00000000
SiO2 tot	34	.00000000
NH4	38	25.30000000
B tot	86	.00000000
PO4	44	.00000000
Al	50	.00000000
F	61	.00000000
NO3	84	4.00000000
Zn	145	2.80000000
Cd	160	.00260000
Pb	182	.00720000
Ni	204	.00820000
As total	249	.37000000

\*\*\* CONVERGENCE ITERATIONS \*\*\*

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	3.314718E-04	0.000000E+00	0.000000E+00	1.553466E-07	5.600662E-05	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	1.064047E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	2.574211E-07	-4.862855E-06	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	-7.724992E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	-3.440913E-08	3.193684E-06	0.000000E+00	0.000000E+00
4	0.000000E+00	2.310787E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	1.970397E-08	-1.398224E-06	0.000000E+00	0.000000E+00
5	0.000000E+00	-1.220626E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	-9.239106E-09	7.588978E-07	0.000000E+00	0.000000E+00
6	0.000000E+00	6.305311E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	4.844476E-09	-3.704626E-07	0.000000E+00	0.000000E+00
7	0.000000E+00	-3.150814E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	-2.406157E-09	1.909275E-07	0.000000E+00	0.000000E+00
8	0.000000E+00	1.605386E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	1.229232E-09	-9.574999E-08	0.000000E+00	0.000000E+00
9	0.000000E+00	-8.087044E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	-6.192006E-10	4.868837E-08	0.000000E+00	0.000000E+00
10	0.000000E+00	4.097654E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	3.141518E-10	-2.458514E-08	0.000000E+00	0.000000E+00

11 0.000000E+00 -2.057477E-09 0.000000E+00 0.000000E+00 -1.588033E-10 1.245880E-08 0.000000E+00  
0.000000E+00

\*\*\* DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

DOX = 20.0000 DOC = .1 INPUT TDS = 842.0  
Anal Cond = 1000.0 Calc Cond = 1509.5  
Anal EPMCAT = 14.0817 Anal EPMAN = 13.6624 Percent difference in input cation/anion balance = 3.0223  
Calc EPMCAT = 13.5469 Calc EPMAN = 13.1394 Percent difference in calc cation/anion balance = 3.0535  
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .01807  
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .01700

\*\*\* REDOX VARIABLES CALCULATED VARIOUS WAYS (AS APPLICABLE) \*\*\*

Sato		Calc				
Input Sigma As5/As3 Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	H2O2/O2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	H2O2/O2 Sigma	SO4/S= Sigma
----- Eh -----						
.383	.000	.383	.000	.347	.000	.000
----- pE -----						
6.595	.000	6.595	.000	5.984	.000	100.000

\*\*\* COMPUTED RESULTS: DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

Effective		pO2 Atm		pCO2 Atm		pCH4 Atm		CO2 Tot		Uncom CO2 ppm		Uncom CO2 Nrb		Alk	
T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	pCO2 Atm	pCH4 Atm	CO2 Tot	Uncom CO2 ppm	Uncom CO2 Nrb	Alk					
19.50	4.600	851.1	.01700	6.02E-41	0.00E+00	0.00E+00	.00000	0.00E+00	0.00E+00	2.20E-08	.9996				
I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	Activity	Act Coeff	-Log Act								
0 Ca	2	64.100	56.970	1.601E-03	1.423E-03	8.689E-04	.6108	3.061							
28 CaOH	1		.000000	6.216E-12	5.468E-12	.8798	11.262								
31 CaSO4 aq	0		24.214	1.780E-04	1.787E-04	1.0039	3.748								
81 CaHSO4	1		.003607	2.632E-08	2.316E-08	.8798	7.635								
1 Mg	2	6.260	5.637	2.577E-04	2.320E-04	1.432E-04	.6169	3.844							
18 MgOH	1		.000000	6.357E-12	5.593E-12	.8798	11.252								
22 MgSO4 aq	0		3.086	2.566E-05	2.576E-05	1.0039	4.589								
2 Na	1	179.000	178.087	7.793E-03	7.753E-03	6.832E-03	.8812	2.165							
43 NaSO4	-1		4.726	3.973E-05	3.496E-05	.8798	4.456								
3 K	1	21.700	21.555	5.554E-04	5.517E-04	4.839E-04	.8770	3.315							
45 KSO4	-1		.501	3.708E-06	3.262E-06	.8798	5.487								
63 H	1		.028	2.802E-05	2.512E-05	.8963	4.600								
26 OH	-1		.000005	2.957E-10	2.602E-10	.8798	9.585								
5 SO4	-2	196.000	167.564	2.042E-03	1.746E-03	1.058E-03	.6059	2.976							
62 HSO4	-1		.244	2.520E-06	2.217E-06	.8798	5.654								
4 Cl	-1	337.000	336.986	9.514E-03	9.513E-03	8.343E-03	.8770	2.079							
13 H2S aq	0	.582	.169	1.710E-05	4.967E-06	4.986E-06	1.0039	5.302							
66 HS	-1		.000717	2.170E-08	1.909E-08	.8798	7.719								
67 S	-2		.000000	1.044E-16	6.253E-17	.5990	16.204								
263 S2	-2		.000000	2.522E-18	1.569E-18	.6223	17.804								
264 S3	-2		.000000	4.484E-17	2.854E-17	.6365	16.545								
265 S4	-2		.000000	1.266E-13	8.282E-14	.6539	13.082								
266 S5	-2		.000000	2.146E-13	1.438E-13	.6698	12.842								
267 S6	-2		.000000	1.460E-13	9.994E-14	.6843	13.000								
84 NO3	-1	4.000	4.000	6.457E-05	6.457E-05	5.680E-05	.8798	4.246							
37 NH3 aq	0		.000316	1.854E-08	1.861E-08	1.0039	7.730								
38 NH4	1	25.300	24.960	1.404E-03	1.385E-03	1.218E-03	.8798	2.914							
91 NH4SO4	-1		2.151	1.887E-05	1.660E-05	.8798	4.780								
16 Fe total	2	14.000		2.509E-04											
7 Fe	2		12.704	2.277E-04	1.364E-04	.5990	3.865								
10 FeOH	1		.000093	1.283E-09	1.129E-09	.8798	8.947								
79 Fe(OH)2	0		.000000	2.340E-16	2.349E-16	1.0039	15.629								
11 Fe(OH)3	-1		.000000	3.737E-22	3.287E-22	.8798	21.483								
247 Fe(HS)2	0		.000005	4.415E-11	4.432E-11	1.0039	10.353								

248	Fe(HS)3	-1	.000000	1.048E-16	9.219E-17	.8798	16.035
33	FeSO4	aq 0	3.501	2.307E-05	2.316E-05	1.0039	4.635
122	FeHSO4	1	.000631	4.132E-09	3.635E-09	.8798	8.440
8	Fe	3	.000006	1.151E-10	3.635E-11	.3157	10.440
9	FeOH	2	.000816	1.121E-08	6.715E-09	.5990	8.173
76	Fe(OH)2	1	.013	1.399E-07	1.231E-07	.8798	6.910
77	Fe(OH)3	0	.000006	5.731E-11	5.754E-11	1.0039	10.240
78	Fe(OH)4	-1	.000000	2.603E-14	2.290E-14	.8798	13.640
179	Fe2(OH)2	4	.000000	1.188E-14	1.530E-15	.1288	14.815
180	Fe3(OH)4	5	.000000	9.434E-19	3.835E-20	.0406	19.416
14	FeSO4	1	.000049	3.211E-10	2.825E-10	.8798	9.549
108	Fe(SO4)2	-1	.000003	1.051E-11	9.245E-12	.8798	11.034
123	FeHSO4	2	.000000	4.062E-14	2.433E-14	.5990	13.614
15	FeCl	2	.000001	1.280E-11	7.668E-12	.5990	11.115
27	FeCl2	1	.000000	3.880E-13	3.413E-13	.8798	12.467
32	FeCl3	aq 0	.000000	2.836E-16	2.848E-16	1.0039	15.546
145	Zn	2 2.800	2.081	4.287E-05	3.186E-05	1.909E-05	.5990 4.719
146	ZnCl	1	.038	3.805E-07	3.348E-07	.8798	6.475
147	ZnCl2	aq 0	.000388	2.848E-09	2.859E-09	1.0039	8.544
148	ZnCl3	-1	.000005	2.942E-11	2.588E-11	.8798	10.587
149	ZnCl4	-2	.000000	1.728E-13	1.035E-13	.5990	12.985
151	ZnOH	1	.000051	6.188E-10	5.444E-10	.8798	9.264
152	Zn(OH)2	0	.000000	3.790E-13	3.805E-13	1.0039	12.420
153	Zn(OH)3	-1	.000000	5.443E-20	4.788E-20	.8798	19.320
154	Zn(OH)4	-2	.000000	5.042E-28	3.020E-28	.5990	27.520
155	ZnOHCl	aq 0	.000025	2.090E-10	2.098E-10	1.0039	9.678
156	Zn(HS)2	0	.793	6.037E-06	6.061E-06	1.0039	5.217
157	Zn(HS)3	-1	.000000	1.902E-12	1.673E-12	.8798	11.776
158	ZnSO4	aq 0	.728	4.515E-06	4.533E-06	1.0039	5.344
159	Zn(SO4)2	-2	.017	6.793E-08	4.069E-08	.5990	7.390
160	Cd	2 .002600	.000013	2.315E-08	1.149E-10	6.883E-11	.5990 10.162
161	CdCl	1	.000009	6.118E-11	5.383E-11	.8798	10.269
162	CdCl2	aq 0	.000000	1.827E-12	1.834E-12	1.0039	11.737
163	CdCl3	-1	.000000	1.009E-14	8.873E-15	.8798	14.052
167	CdOH	1	.000000	1.709E-16	1.504E-16	.8798	15.823
168	Cd(OH)2	0	.000000	4.850E-22	4.869E-22	1.0039	21.313
169	Cd(OH)3	-1	.000000	2.471E-30	2.174E-30	.8798	29.663
170	Cd(OH)4	-2	.000000	1.287E-39	7.711E-40	.5990	39.113
171	Cd2OH	3	.000000	1.724E-25	5.443E-26	.3157	25.264
172	CdOHCl	aq 0	.000000	7.821E-16	7.851E-16	1.0039	15.105
173	CdNO3	1	.000000	1.316E-14	1.158E-14	.8798	13.936
174	CdSO4	aq 0	.000004	2.021E-11	2.029E-11	1.0039	10.693
277	Cd(SO4)2	-2	.000000	4.066E-13	2.436E-13	.5990	12.613
175	CdHS	1	.003211	2.209E-08	1.943E-08	.8798	7.711
176	Cd(HS)2	0	.000151	8.471E-10	8.504E-10	1.0039	9.070
177	Cd(HS)3	-1	.000000	2.795E-15	2.459E-15	.8798	14.609
178	Cd(HS)4	-2	.000000	1.214E-20	7.274E-21	.5990	20.138
182	Pb	2 .007200	.003666	3.478E-08	1.771E-08	1.061E-08	.5990 7.974
183	PbCl	1	.000845	3.485E-09	3.066E-09	.8798	8.513
184	PbCl2	aq 0	.000012	4.484E-11	4.502E-11	1.0039	10.347
185	PbCl3	-1	.000000	3.276E-13	2.882E-13	.8798	12.5
186	PbCl4	-2	.000000	1.840E-15	1.102E-15	.5990	14.958
192	PbOH	1	.000002	9.356E-12	8.231E-12	.8798	11.085
193	Pb(OH)2	0	.000000	1.269E-16	1.274E-16	1.0039	15.895
194	Pb(OH)3	-1	.000000	6.618E-23	5.822E-23	.8798	22.235
242	Pb(OH)4	-2	.000000	8.861E-30	5.308E-30	.5990	29.275
195	Pb2OH	3	.000000	6.195E-18	1.956E-18	.3157	17.709
200	Pb3(OH)4	2	.000000	2.846E-30	1.705E-30	.5990	29.768
196	PbNO3	1	.000003	1.013E-11	8.912E-12	.8798	11.050
197	PbSO4	aq 0	.001904	6.285E-09	6.310E-09	1.0039	8.200
243	Pb(SO4)2	-2	.000023	5.848E-11	3.503E-11	.5990	10.456
198	Pb(HS)2	0	.001959	7.174E-09	7.202E-09	1.0039	8.143
199	Pb(HS)3	-1	.000000	3.120E-15	2.745E-15	.8798	14.561
204	Ni	2 .008200	.007244	1.398E-07	1.235E-07	7.398E-08	.5990 7.131

206 NiCl	1	.000166	1.762E-09	1.550E-09	.8798	8.810
279 NiCl2	0	.000006	4.678E-11	4.696E-11	1.0039	10.328
208 NiOH	1	.000000	3.115E-13	2.741E-13	.8798	12.562
209 Ni(OH)2	0	.000000	1.167E-17	1.172E-17	1.0039	16.931
210 Ni(OH)3	-1	.000000	5.299E-24	4.662E-24	.8798	23.331
211 NiSO4 aq	0	.002240	1.448E-08	1.454E-08	1.0039	7.837
283 Ni(SO4)2	-2	.000000	1.447E-12	8.668E-13	.5990	12.062
249 As total	0	.370	4.943E-06			
254 H4AsO3	1	.000000	7.405E-16	6.514E-16	.8798	15.186
250 H3AsO3aq	0	.000007	5.214E-11	5.235E-11	1.0039	10.281
251 H2AsO3	-1	.000000	1.138E-15	1.001E-15	.8798	14.999
252 HAsO3	-2	.000000	4.129E-23	2.473E-23	.5990	22.607
253 AsO3	-3	.000000	9.924E-32	3.133E-32	.3157	31.504
255 H3AsO4aq	0	.002525	1.780E-08	1.787E-08	1.0039	7.748
256 H2AsO4	-1	.687	4.876E-06	4.290E-06	.8798	5.368
257 HAsO4	-2	.006791	4.857E-08	2.910E-08	.5990	7.536
258 AsO4	-3	.000000	8.103E-15	2.558E-15	.3157	14.59

\*\*\* SOME RATIOS THAT MAY BE USEFUL... \*\*\*

Mole ratios from analytical molality - Log activity ratios

Cl/Ca	=	5.9436E+00	Log Ca	/H2	=	6.1390
Cl/Mg	=	3.6917E+01	Log Mg	/H2	=	5.3558
Cl/Na	=	1.2208E+00	Log Na	/H1	=	2.4345
Cl/K	=	1.7128E+01	Log K	/H1	=	1.2847
Cl/Al	=	0.0000E+00	Log Al	/H3	=	.0000
Cl/Fe	=	0.0000E+00	Log Fe	/H2	=	5.3348
Cl/SO4	=	4.6588E+00	Log Ca/Mg		=	.7832
Cl/HCO3	=	0.0000E+00	LOG NA/K		=	1.1498
Ca/Mg	=	6.2112E+00	Log Ca/K2		=	3.5695
Na/K	=	1.4030E+01	Log Diss Fe/H2		=	9.2000

\*\*\* COMPUTED RESULTS: SATURATION INDICES (Log AP/KT)

Phase	Log AP/KT	Sigma(A)	Sigma(T)	Log AP/MinKT	Log AP/MaxKT	Log AP	Log KT	Log MinKT	Log MaxKT
17 Anhydrite	-1.452			-6.037	-4.585				
19 Brucite	-11.798			-23.014	-11.216				
340 Epsomite	-4.642			-6.821	-2.179				
112 Ferrihydrite	-1.531		1.803	-1.636	3.360	4.891	1.557	4.996	
419 Fe3(OH)8	-8.168		-5.058	-12.051	12.054	20.222	17.112	24.105	
181 Fe(OH)2.7Cl.3	4.396			1.356	-3.040				
119 FeS ppt	-3.069			-6.984	-3.915				
401 Fe2(SO4)3	-34.200		-29.970	-29.806	4.394	.164			
110 Goethite	2.661	.800		3.360	.699				
118 Greigite	7.814			-37.221	-45.035				
18 Gypsum	-1.433			-6.037	-4.604				
64 Halite	-5.813			-4.244	1.569				
108 Hematite	10.304			6.720	-3.583				
204 Jarosite Na	-1.135	1.000		-11.836	-10.702				
205 Jarosite K	1.383	1.100		-9.17	-12.986	-14.369		-12.069	
337 Jarosite H	-2.931			-14.271	-11.340				
67 Mackinawite	-2.336			-6.984	-4.648				
109 Maghemite	.334			6.720	6.386				
107 Magnetite	7.623		7.993	4.765	12.055	4.432	4.062	7.290	
339 Melanterite	-4.333			-6.842	-2.509				
66 Mirabilite	-5.933			-7.308	-1.376				
114 Pyrite	21.722			3.087	-18.635				
402 Sulfur	12.122		13.196	-3.013	-15.135	-16.209			
65 Thenardite	-7.135			-7.307	-1.171				
265 Zn metal	-44.174			-44.207	-17.910	26.264		26.297	
267 ZnCl2	-16.147			-16.177	-8.877	7.271		7.301	
271 Zn(OH)2 (a)	-7.970			-7.780	-8.000	4.480	12.450	12.260	12.480

272 Zn(OH)2 (c)	-7.720			4.480	12.200		
273 Zn(OH)2 (b)	-7.270	.020	-6.840	-7.410	4.480	11.750	11.320 11.890
274 Zn(OH)2 (g)	-7.230		-6.710	-7.360	4.480	11.710	11.190 11.840
275 Zn(OH)2 (e)	-7.020	.030	-6.470	-7.140	4.480	11.500	10.950 11.620
276 Zn2(OH)3Cl	-12.918			2.282	15.200		
277 Zn5(OH)8Cl	-29.455			9.045	38.500		
278 Zn2(OH)2SO4	-10.715			-3.215	7.500		
279 Zn4(OH)6SO4	-22.654			5.746	28.400		
280 ZnNO3)2,6H2O	-16.576			-13.212	3.364		
281 ZnO(active)	-6.829		-7.089	-7.379	4.481	11.310	11.570 11.860
282 Zincite	-6.961	-6.811	-7.361	4.481	11.441	11.291	11.841
283 Zn3O(SO4)2	-30.783			-10.909	19.874		
285 Zns (a)	1.264			-7.839	-9.103		
286 Sphalerite	3.893	5.487	-1.773	-7.839	-11.732	-13.326	-6.066
287 Wurtzite	1.913	2.413	.783	-7.839	-9.752	-10.252	-8.622
290 Zincosite	-10.969		-11.889	-7.695	3.274		4.194
291 ZnSO4, 1H2O	-7.272		-7.342	-7.695	-.423		-.353
292 Bianchite	-5.933		-6.678	-7.696	-1.763		-1.018
293 Goslarite	-5.691		-5.781	-7.696	-2.005		-1.915
312 Cd metal	-37.091		-37.241	-23.353	13.738		13.888
313 Gamma Cd	-37.193			-23.353	13.840		
316 CdCl2	-13.701		-13.911	-14.320	-.618		-.408
317 CdCl2, 1H2O	-12.635			-14.320	-1.685		
318 CdCl2,2.5H2O	-12.356			-14.320	-1.964		
320 Cd(OH)2 (a)	-14.979		-14.859	-15.549	-.963	14.016	13.896 14.586
321 Cd(OH)2 (c)	-14.613	.040		-.963	13.650		
322 CdOHC1	-11.263		-11.043	-7.641	3.622	3.402	
323 Cd3(OH)4SO4	-37.623			-15.063	22.560		
324 Cd3OH2(SO4)2	-33.948			-27.238	6.710		
325 Cd4(OH)6SO4	-44.426			-16.026	28.400		
326 Monteponite	-16.423			-17.043	-.962	15.461	16.081
329 CdSO4	-13.241	-13.211	-13.291	-13.138	.103	.073	.153
330 CdSO4, 1H2O	-11.585		-11.562	-11.612	-13.138	-1.553	-1.576 -1.526
331 CdSO4,2.7H2O	-11.325		-11.308	-11.338	-13.138	-1.814	-1.831 -1.801
332 Greenockite	2.874		.056	-13.281	-16.155		-13.337
360 Pb metal	-25.430	-25.230	-25.470	-21.165	4.264	4.064	4.304
362 Cotunnite	-7.285	-7.079	-7.385	-12.132	-4.847	-5.053	-4.747
367 Massicot	-11.916	-11.796		1.225	13.141	13.021	
368 Litharge	-11.720	-11.640	-12.070	1.225	12.946	12.866	13.296
369 PbO, .3H2O	-11.755			1.225	12.980		
371 Larnakite	-9.533	-3.513		-9.725	-.191	-6.211	
372 Pb3O2SO4	-19.185			-8.499	10.686		
373 Pb4O3SO4	-29.857			-7.274	22.583		
384 Anglesite	-3.130	.020	-3.050	-10.950	-7.820	-7.900	
385 Galena	4.306	5.626	2.856	-11.094	-15.399	-16.719	-13.949
386 Plattnerite	-26.658	-26.358		23.616	50.274	49.974	
387 Pb2O3	-36.198			24.842	61.040		
388 Minium	-49.038		-46.148	26.067	75.106	72.216	
389 Pb(OH)2 (c)	-7.117		-12.597	1.225	8.343		13.823
390 Laurionite	-6.076	-5.628		-5.453	.623	.175	
391 Pb2(OH)3Cl	-13.021			-4.228	8.793		
393 Pb2O(OH)2	-23.749			-24.649	2.451	26.200	27.100
394 Pb4(OH)6SO4	-28.374			-7.274	21.100		
411 Ni(OH)2	-8.312	.100	-8.102	-10.812	2.069	10.381	10.171 12.881
412 Ni4(OH)6SO4	-35.900			-3.900	32.000		
413 Bunsenite	-10.711		-10.651	2.069	12.780		12.720
415 Millerite	-2.174	-2.084		-10.250	-8.076	-8.166	
416 Retgersite	-8.052			-10.108	-2.055		
417 Morenosite	-7.707			-10.108	-2.400		
488 As2O5	-22.269		-25.048	-15.495	6.773		9.552
490 Ca3AsO4)2,4w	-19.463			-38.368	-18.905		
492 FeAsO4, 2H2O	-4.783			-25.032	-20.249		
494 Ni3AsO4)2,8w	-25.067			-50.578	-25.511		
495 Pb3(AsO4)2	-17.704			-53.107	-35.403		



496 Zn3AsO422.5w	-15.796			-43.342	-27.546		
497 Arsenolite	-38.125	-38.067	-38.198	-41.123	-2.998	-3.056	-2.925
498 Claudetite	-37.875		-37.919	-41.123	-3.248		-3.204
500 Orpiment	4.594		-10.373	-57.519	-62.113		-47.146
501 Realgar	-13.628	-6.801		-33.795	-20.168		-26.995

## Furo 30

### \*\*\* INPUT: BULK SOLUTION PARAMETERS AND "SWITCH" SETTINGS \*\*\*

```

TEMP = 17.800000
PH = 8.710000
EHM = .281000
DOC = .000000
DOX = .000000
CORALK = 0
FLG = MGL
DENS = 1.000000
PRNT = 0
PUNCH = 1
EHOPT = 0
EMPOX = 0
ITDS = .000000
COND = 2500.000000
SIGMDO = .000000
SIGMEH = .000000
SIGMPH = .000000

```

### \*\*\* INPUT: TOTAL CONCENTRATIONS \*\*\*

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0 :	30.10000000
Mg	: 1 :	.80000000
Na	: 2 :	217.70000000
K	: 3 :	32.20000000
Cl	: 4 :	206.00000000
SO4	: 5 :	154.00000000
HCO3	: 6 :	1000.00000000
Fe total	: 16 :	4.44000000
H2S aq	: 13 :	.58200000
CO3	: 17 :	.00000000
SiO2 tot	: 34 :	.00000000
NH4	: 38 :	450.00000000
B tot	: 86 :	.00000000
PO4	: 44 :	.00000000
Al	: 50 :	.00000000
F	: 61 :	.00000000
NO3	: 84 :	714.00000000
Zn	: 145 :	.11000000
Ni	: 204 :	.00910000
As total	: 249 :	.03200000

### \*\*\* CONVERGENCE ITERATIONS \*\*\*

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	4.134571E-04	3.076491E-04	0.000000E+00	0.000000E+00	2.105543E-12	3.353530E-06	0.000000E+00	0.000000E+00
2	8.461473E-06	4.896787E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	6.454145E-13	5.410015E-07	0.000000E+00	0.000000E+00

3 1.079672E-07 5.451375E-08 0.000000E+00 0.000000E+00 1.419327E-13 9.873728E-08 0.000000E+00  
0.000000E+00  
4 -6.756317E-08 -4.272596E-09 0.000000E+00 0.000000E+00 2.590803E-14 1.881651E-08 0.000000E+00  
0.000000E+00  
5 -1.232551E-08 -2.129221E-10 0.000000E+00 0.000000E+00 4.971167E-15 3.602391E-09 0.000000E+00  
0.000000E+00

\*\*\* DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

DOX = .0000 DOC = .0 INPUT TDS = .0  
Anal Cond = 2500.0 Calc Cond = 2472.9  
Anal EPMCAT = 37.0741 Anal EPMAN = 37.0278 Percent difference in input cation/anion balance = .1249  
Calc EPMCAT = 33.1129 Calc EPMAN = 36.4338 Percent difference in calc cation/anion balance = -9.5500  
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .03952  
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .03721

\*\*\* REDOX VARIABLES CALCULATED VARIOUS WAYS (AS APPLICABLE) \*\*\*

Sato				Calc			
Input Sigma As5/As3 Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	H2O2/O2 Sigma		NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	H2O2/O2 Sigma	SO4/S= Sigma
----- Eh -----							
.281	.000	.281	.000	9.900	.000	.000	.000
----- pE -----							
4.867	.000	4.867	.000	100.000	.000	100.000	.000

\*\*\* COMPUTED RESULTS: DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

		Effective													
T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	pCO2 Atm	pCH4 Atm	CO2 Tot	Uncom CO2	ppm	Uncom CO2	Ncrb	Alk	aH2O		
17.80	8.710	2810.0	.03721	5.13E-32	1.49E-03	3.63E-88	.01583	1.60E-02	7.05E+02	1.40E-05	.9988				

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	2	30.100	22.296	7.531E-04	5.578E-04	2.867E-04	.5140 3.543
28	CaOH	1	.001356	2.381E-08	2.000E-08	.8399	7.699	
31	CaSO4 aq	0	5.023	3.700E-05	3.732E-05	1.0086	4.428	
81	CaHSO4	1	.000000	4.331E-13	3.638E-13	.8399	12.439	
29	CaHCO3	1	4.906	4.866E-05	4.087E-05	.8399	4.389	
30	CaCO3 aq	0	10.938	1.096E-04	1.105E-04	1.0086	3.957	
1	Mg	2	.800	.633	3.300E-05	2.612E-05	1.368E-05	.5238 4.864
18	MgOH	1	.000288	6.997E-09	5.877E-09	.8399	8.231	
22	MgSO4 aq	0	.186	1.546E-06	1.559E-06	1.0086	5.807	
21	MgHCO3	1	.197	2.309E-06	1.940E-06	.8399	5.712	
20	MgCO3 aq	0	.254	3.021E-06	3.047E-06	1.0086	5.516	
2	Na	1	217.700	215.007	9.496E-03	9.378E-03	7.896E-03	.8419 2.103
43	NaSO4	-1	3.627	3.055E-05	2.566E-05	.8399	4.591	
42	NaHCO3aq	0	4.686	5.593E-05	5.641E-05	1.0086	4.249	
41	NaCO3	-1	2.591	3.130E-05	2.629E-05	.8399	4.580	
3	K	1	32.200	32.067	8.258E-04	8.224E-04	6.857E-04	.8338 3.164
45	KSO4	-1	.462	3.427E-06	2.878E-06	.8399	5.541	
63	H	1	.000002	2.249E-09	1.950E-09	.8671	8.710	
26	OH	-1	.059	3.475E-06	2.919E-06	.8399	5.535	
17	CO3	-2	30.387	5.078E-04	2.606E-04	.5133	3.584	
6	HCO3	-1	1000.000	913.337	1.643E-02	1.501E-02	1.271E-02	.8464 1.896
85	H2CO3 aq	0	3.788	6.124E-05	6.182E-05	1.0094	4.209	
5	SO4	-2	154.000	128.871	1.608E-03	1.345E-03	6.794E-04	.5050 3.168
62	HSO4	-1	.000012	1.256E-10	1.055E-10	.8399	9.977	
4	Cl	-1	206.000	206.007	5.827E-03	5.827E-03	4.858E-03	.8338 2.314
13	H2S aq	0	.582000	.006412	1.713E-05	1.887E-07	1.903E-07	1.0086 6.721
66	HS	-1	.348	1.055E-05	8.863E-06	.8399	5.052	
67	S	-2	.000021	6.655E-10	3.312E-10	.4976	9.480	
263	S2	-2	.000001	1.578E-11	8.371E-12	.5304	11.077	

264	S3	-2	.000027		2.786E-10	1.538E-10	.5520	9.813	
265	S4	-2	.099		7.775E-07	4.494E-07	.5780	6.347	
266	S5	-2	.208		1.303E-06	7.832E-07	.6012	6.106	
267	S6	-2	.184		9.610E-07	5.978E-07	.6221	6.223	
84	NO3	-1	714.000	714.025	1.155E-02	1.155E-02	9.699E-03	.8399	2.013
37	NH3 aq	0		53.256	3.136E-03	3.163E-03	1.0086	2.500	
38	NH4	1	450.000	390.192	2.502E-02	2.169E-02	1.822E-02	.8399	1.739
91	NH4SO4	-1		21.602	1.899E-04	1.595E-04	.8399	3.797	
16	Fe total	2	4.440		7.973E-05				
7	Fe	2		.000080	1.445E-09	7.189E-10	.4976	9.143	
10	FeOH	1		.000006	7.989E-11	6.710E-11	.8399	10.173	
79	Fe(OH)2	0		.000000	1.527E-13	1.540E-13	1.0086	12.812	
11	Fe(OH)3	-1		.000000	3.246E-15	2.726E-15	.8399	14.564	
247	Fe(HS)2	0		.000006	4.991E-11	5.034E-11	1.0086	10.298	
248	Fe(HS)3	-1		.000000	5.785E-14	4.859E-14	.8399	13.313	
33	FeSO4 aq	0		.000011	7.525E-11	7.590E-11	1.0086	10.120	
122	FeHSO4	1		.000000	1.086E-18	9.122E-19	.8399	18.040	
8	Fe	3		.000000	1.558E-17	3.240E-18	.2080	17.489	
9	FeOH	2		.000001	1.395E-11	6.940E-12	.4976	11.159	
76	Fe(OH)2	1		.194	2.164E-06	1.818E-06	.8399	5.741	
77	Fe(OH)3	0		1.156	1.085E-05	1.094E-05	1.0086	4.961	
78	Fe(OH)4	-1		8.242	6.672E-05	5.603E-05	.8399	4.252	
179	Fe2(OH)2	4		.000000	2.867E-20	1.759E-21	.0613	20.755	
180	Fe3(OH)4	5		.000000	5.063E-23	6.459E-25	.0128	24.190	
14	FeSO4	1		.000000	1.851E-17	1.555E-17	.8399	16.808	
108	Fe(SO4)2	-1		.000000	3.865E-19	3.246E-19	.8399	18.489	
123	FeHSO4	2		.000000	2.075E-25	1.033E-25	.4976	24.986	
15	FeCl	2		.000000	7.560E-19	3.762E-19	.4976	18.425	
27	FeCl2	1		.000000	1.228E-20	1.032E-20	.8399	19.987	
32	FeCl3 aq	0		.000000	4.969E-24	5.011E-24	1.0086	23.300	
145	Zn	2	.110000	.000003	1.687E-06	4.950E-11	2.463E-11	.4976	10.608
272	ZnHCO3	1		.000006	4.691E-11	3.940E-11	.8399	10.405	
273	ZnCO3	0		.000159	1.270E-09	1.281E-09	1.0086	8.892	
274	Zn(CO3)2	-2		.002651	1.434E-08	7.138E-09	.4976	8.146	
146	ZnCl	1		.000000	2.770E-13	2.326E-13	.8399	12.633	
147	ZnCl2 aq	0		.000000	1.139E-15	1.149E-15	1.0086	14.940	
148	ZnCl3	-1		.000000	7.133E-18	5.991E-18	.8399	17.222	
149	ZnCl4	-2		.000000	2.765E-20	1.376E-20	.4976	19.861	
151	ZnOH	1		.000001	9.412E-12	7.906E-12	.8399	11.102	
152	Zn(OH)2	0		.000008	8.068E-11	8.137E-11	1.0086	10.090	
153	Zn(OH)3	-1		.000000	1.569E-13	1.318E-13	.8399	12.880	
154	Zn(OH)4	-2		.000000	2.150E-17	1.070E-17	.4976	16.971	
155	ZnOHCl aq	0		.000000	2.013E-12	2.030E-12	1.0086	11.693	
156	Zn(HS)2	0		.219	1.671E-06	1.685E-06	1.0086	5.773	
157	Zn(HS)3	-1		.000042	2.571E-10	2.160E-10	.8399	9.666	
158	ZnSO4 aq	0		.000001	3.675E-12	3.707E-12	1.0086	11.431	
159	Zn(SO4)2	-2		.000000	4.354E-14	2.167E-14	.4976	13.664	
204	Ni	2	.009100	.000005	1.554E-07	8.491E-11	4.226E-11	.4976	10.374
280	NiHCO3	1		.000011	8.823E-11	7.411E-11	.8399	10.130	
281	NiCO3	0		.009583	8.095E-08	8.164E-08	1.0086	7.088	
282	Ni(CO3)2	-2		.013	7.431E-08	3.698E-08	.4976	7.432	
206	NiCl	1		.000000	6.139E-13	5.156E-13	.8399	12.288	
279	NiCl2	0		.000000	9.018E-15	9.096E-15	1.0086	14.041	
208	NiOH	1		.000000	2.118E-12	1.779E-12	.8399	11.750	
209	Ni(OH)2	0		.000000	1.099E-12	1.109E-12	1.0086	11.955	
210	Ni(OH)3	-1		.000000	6.762E-15	5.680E-15	.8399	14.246	
211	NiSO4 aq	0		.000001	5.209E-12	5.253E-12	1.0086	11.280	
283	Ni(SO4)2	-2		.000000	4.104E-16	2.042E-16	.4976	15.690	
249	As total	0	.032		4.283E-07				
254	H4AsO3	1		.000000	6.083E-32	5.110E-32	.8399	31.292	
250	H3AsO3 aq	0		.000000	5.244E-23	5.289E-23	1.0086	22.277	
251	H2AsO3	-1		.000000	1.453E-23	1.220E-23	.8399	22.914	
252	HAsO3	-2		.000000	7.226E-27	3.596E-27	.4976	26.444	
253	AsO3	-3		.000000	2.655E-31	5.522E-32	.2080	31.258	

255 H3AsO4aq 0	.000000	7.677E-16	7.743E-16	1.0086	15.111
256 H2AsO4 -1	.000408	2.900E-09	2.435E-09	.8399	8.613
257 HAsO4 -2	.059	4.243E-07	2.112E-07	.4976	6.675
258 AsO4 -3	.000152	1.101E-09	2.289E-10	.2080	9.640

\*\*\* SOME RATIOS THAT MAY BE USEFUL... \*\*\*

Mole ratios from analytical molality - Log activity ratios

Cl/Ca = 7.7371E+00	Log Ca /H2 = 13.8775
Cl/Mg = 1.7658E+02	Log Mg /H2 = 12.5561
Cl/Na = 6.1361E-01	Log Na /H1 = 6.6074
Cl/K = 7.0560E+00	Log K /H1 = 5.5461
Cl/Al = 0.0000E+00	Log Al /H3 = .0000
Cl/Fe = 0.0000E+00	Log Fe /H2 = 8.2767
Cl/SO4 = 3.6245E+00	Log Ca/Mg = 1.3214
Cl/HCO3 = 3.5454E-01	LOG NA/K = 1.0613
Ca/Mg = 2.2823E+01	Log Ca/K2 = 2.7852
Na/K = 1.1499E+01	Log Diss Fe/H2 = 17.4200

\*\*\* COMPUTED RESULTS: SATURATION INDICES (Log AP/KT)

Phase	Log AP/KT	Sigma(A)	Sigma(T)	Log AP/MinKT	Log AP/MaxKT	Log AP	Log KT	Log MinKT	Log MaxKT
17 Anhydrite	-2.142			-6.710	-4.569				
21 Aragonite	1.167	.020		-7.127	-8.294				
150 Artinite	-3.373			6.748	10.121				
19 Brucite	-4.714			-15.934	-11.219				
12 Calcite	1.316	.020	1.387	-7.127	-8.443	-8.513			
11 Dolomite	1.275			-15.574	-16.850				
340 Epsomite	-5.844			-8.035	-2.191				
112 Ferrihydrite	3.748		7.082	3.643	8.639	4.891	1.557	4.996	
419 Fe3(OH)8	5.332		8.442	1.449	25.554	20.222	17.112	24.105	
181 FeOH)2.7Cl.3	8.372			5.332	-3.040				
119 FeS ppt	-1.571			-5.486	-3.915				
401 Fe2(SO4)3	-49.135		-44.905	-44.483	4.652	.422			
110 Goethite	7.877	.800		8.639	.763				
118 Greigite	15.543			-29.492	-45.035				
18 Gypsum	-2.107			-6.711	-4.605				
64 Halite	-5.981			-4.416	1.565				
108 Hematite	20.728			17.280	-3.449				
117 Huntite	-2.969			-32.470	-29.501				
38 Hydromagnesit	-13.428			-49.727	-36.299				
204 Jarosite Na	1.894	1.000		-8.650	-10.544				
205 Jarosite K	4.522	1.100		2.222	-9.711	-14.233	-11.933		
337 Jarosite H	-4.158			-15.258	-11.100				
67 Mackinawite	-8.38			-5.486	-4.648				
109 Maghemite	10.894			17.280	6.386				
10 Magnetite	-.531		-2.281	-.781	-8.448	-7.917	-8.167	-7.667	
107 Magnetite	20.903		21.273	18.045	25.556	4.652	4.282	7.510	
339 Melanterite	-9.793			-12.315	-2.522				
66 Mirabilite	-5.920			-7.378	-1.458				
58 Nahcolite	-3.383			-3.999	-.615				
60 Natron	-6.198			-7.794	-1.597				
149 Nesquehonite	-2.933		-3.421	-4.008	-8.449	-5.516	-5.028	-4.441	
114 Pyrite	26.590			7.906	-18.684				
9 Siderite	-2.274		-.720	-12.727	-10.453	-12.007			
402 Sulfur	15.424		16.498	.255	-15.169	-16.243			
65 Thenardite	-7.204			-7.373	-.169				
61 Thermonatr	-7.966			-7.790	.176				
59 Trona	-11.320			-11.789	-.469				
265 Zn metal	-46.767			-46.800	-20.343	26.424	26.457		
267 ZnCl2	-22.583			-22.613	-15.236	7.347	7.377		
268 Smithsonite	-4.272		-3.462	-4.452	-14.192	-9.921	-10.731	-9.741	

269 ZnCO <sub>3</sub> , 1H <sub>2</sub> O	-3.933			-14.193	-10.260			
271 Zn(OH) <sub>2</sub> (a)	-5.640	-4.550	-5.670	6.810	12.450	12.260	12.480	
272 Zn(OH) <sub>2</sub> (c)	-5.390			6.810	12.200			
273 Zn(OH) <sub>2</sub> (b)	-4.940	.020	-4.510	-5.080	6.810	11.750	11.320	11.890
274 Zn(OH) <sub>2</sub> (g)	-4.900		-4.380	-5.030	6.810	11.710	11.190	11.840
275 Zn(OH) <sub>2</sub> (e)	-4.690	.030	-4.140	-4.810	6.810	11.500	10.950	11.620
276 Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	-12.602			2.598	15.200			
277 Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl	-26.494			12.006	38.500			
278 Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-14.466			-6.966	7.500			
279 Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	-21.745			6.655	28.400			
280 ZnNO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	-17.978			-14.638	3.340			
281 ZnO(active)	-4.499		-4.759	-5.049	6.811	11.310	11.570	11.860
282 Zincite	-4.726	-4.576	-5.126	6.811	11.537	11.387	11.937	
283 Zn <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-40.886			-20.742	20.145			
285 Zns (a)	2.168			-6.951	-9.119			
286 Sphalerite	4.817	6.411	-849	-6.951	-11.768	-13.362	-6.102	
287 Wurtzite	2.823	3.323	1.693	-6.951	-9.774	-10.274	-8.644	
290 Zincosite	-17.135		-18.055	-13.776	3.358		4.278	
291 ZnSO <sub>4</sub> , 1H <sub>2</sub> O	-13.400			-13.470	-13.777	-.377	-.307	
292 Bianchite	-12.017			-12.762	-13.779	-1.762	-1.017	
293 Goslarite	-11.760			-11.850	-13.780	-2.020	-1.930	
410 NiCO <sub>3</sub>	-7.298			-13.958	-6.660			
411 Ni(OH) <sub>2</sub>	-3.203	.100	-2.993	-5.703	7.045	10.248	10.038	12.748
412 Ni <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	-24.407			7.593	32.000			
413 Bunsenite	-5.839			-5.779	7.045	12.884	12.824	
415 Millerite	1.371	1.461		-6.717	-8.087	-8.177		
416 Retgersite	-11.485			-13.545	-2.060			
417 Morenosite	-11.132			-13.546	-2.413			
488 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-37.018			-39.797	-30.221	6.797	9.576	
490 Ca <sub>3</sub> As <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,4w	-11.005				-29.910	-18.905		
492 FeAs <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	-6.882				-27.131	-20.249		
494 Ni <sub>3</sub> As <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,8w	-24.896				-50.407	-25.511		
496 Zn <sub>3</sub> As <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,5w	-23.561				-51.107	-27.546		
497 Arsenolite	-86.042	-85.984	-86.115	-89.103	-3.061	-3.119	-2.988	
498 Claudetite	-85.797		-85.841	-89.103	-3.306		-3.262	
500 Orpiment	-23.363		-38.330	-85.837	-62.474		-47.507	
501 Realgar	-29.314	-22.487		-49.615	-20.301	-27.128		

### Furo 38

\*\*\* INPUT: BULK SOLUTION PARAMETERS AND "SWITCH" SETTINGS \*\*\*

TEMP = 18.800000  
 PH = 3.370000  
 EHM = .469000  
 DOC = .200000  
 DOX = 90.000000  
 CORALK = 0  
 FLG = MG/L  
 DENS = 1.000000  
 PRNT = 0  
 PUNCH = 1  
 EHOPT = 0  
 EMPOX = 0  
 ITDS = 855.000000  
 COND = 2000.000000  
 SIGMDO = .000000  
 SIGMEH = .000000  
 SIGMPH = .000000

\*\*\* INPUT: TOTAL CONCENTRATIONS \*\*\*

Species Index No Input Concentration

Ca	: 0	: 113.20000000
Mg	: 1	: 9.60000000
Na	: 2	: 93.30000000
K	: 3	: 10.30000000
Cl	: 4	: 105.00000000
SO4	: 5	: 355.00000000
HCO3	: 6	: 3.00000000
Fe total	: 16	: .60000000
H2S aq	: 13	: .00000000
CO3	: 17	: .00000000
SiO2 tot	: 34	: .00000000
NH4	: 38	: 14.50000000
B tot	: 86	: .00000000
PO4	: 44	: .00000000
Al	: 50	: .00000000
F	: 61	: .00000000
NO3	: 84	: 125.00000000
Zn	: 145	: 2.50000000
Cd	: 160	: .00580000
Pb	: 182	: .04140000
Ni	: 204	: .06100000
As total	: 249	: .31000000

\*\*\* CONVERGENCE ITERATIONS \*\*\*

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.073815E-06	7.044746E-04	0.000000E+00	0.000000E+00	1.201712E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	5.104392E-08	4.643988E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	7.017495E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	2.037742E-09	8.114977E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	3.130568E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

\*\*\* DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

DOX = 90.0000 DOC = .2 INPUT TDS = 855.0  
 Anal Cond = 2000.0 Calc Cond = 1478.8  
 Anal EPMCAT = 12.1009 Anal EPMAN = 12.4282 Percent difference in input cation/anion balance = -2.6693  
 Calc EPMCAT = 10.9453 Calc EPMAN = 11.1544 Percent difference in calc cation/anion balance = -1.8920  
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = .01924  
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = .01673

\*\*\* REDOX VARIABLES CALCULATED VARIOUS WAYS (AS APPLICABLE) \*\*\*

Input	Sigma	Fe3/Fe2	Sigma	H2O2/O2	Sigma	NO3/NO2	Sigma	NO3/NH4	Sigma	H2O2/O2	Sigma	SO4/S=	Sigma	As5/As3	Sigma
----- Eh -----															
.469	.000	.469	.000	.427	.000	.000	.000	.642	.000	1.043	.000	9.900	.000	.469	.000
----- pE -----															
8.096	.000	8.096	.000	7.378	.000	100.000	.000	11.087	.000	18.008	.000	100.000	.000	8.096	.000

\*\*\* COMPUTED RESULTS: DESCRIPTION OF SOLUTION \*\*\*

T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	pCO2 Atm	pCH4 Atm	CO2 Tot	Uncom CO2 ppm	Uncom CO2	Ncrb	Alk
18.80	3.370	832.4	.01673	4.13E-40	1.10E+00	1.48E-68	.04444	4.81E-05	2.12E+00	1.64E-11	.9990

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	Activity	Act Coeff	-Log Act
0	Ca	2	113.200	92.839	2.827E-03	2.325E-03	1.425E-03	.6131 2.846
28	CaOH	1		.000000	5.637E-13	4.964E-13	.8806	12.304
31	CaSO4 aq	0	67.818		4.999E-04	5.019E-04	1.0039	3.299
81	CaHSO4	1	.169		1.238E-06	1.090E-06	.8806	5.963
29	CaHCO3	1	.079		7.888E-07	6.947E-07	.8806	6.158
30	CaCO3 aq	0	.000001		8.712E-12	8.746E-12	1.0039	11.058
1	Mg	2	9.600	8.042	3.952E-04	3.320E-04	2.055E-04	.6192 3.687
18	MgOH	1		.000000	5.031E-13	4.430E-13	.8806	12.354
22	MgSO4 aq	0	7.568		6.310E-05	6.334E-05	1.0039	4.198
21	MgHCO3	1	.009480		1.115E-07	9.818E-08	.8806	7.008
20	MgCO3 aq	0	.000000		7.264E-13	7.292E-13	1.0039	12.137
2	Na	1	93.300	92.231	4.062E-03	4.026E-03	3.551E-03	.8821 2.450
43	NaSO4	-1		4.197	3.538E-05	3.116E-05	.8806	4.506
42	NaHCO3aq	0	.007089		8.469E-08	8.502E-08	1.0039	7.070
41	NaCO3	-1	.000000		2.220E-13	1.955E-13	.8806	12.709
3	K	1	10.300	10.156	2.636E-04	2.607E-04	2.288E-04	.8779 3.640
45	KSO4	-1		.401	2.980E-06	2.624E-06	.8806	5.581
63	H	1	.478		4.756E-04	4.266E-04	.8970	3.370
26	OH	-1	.000000		1.643E-11	1.447E-11	.8806	10.839
17	CO3	-2	.000000		6.665E-12	4.088E-12	.6134	11.388
6	HCO3	-1	3.000	2.925	4.921E-05	4.810E-05	4.257E-05	.8850 4.371
85	H2CO3 aq	0	2743.471		4.439E-02	4.458E-02	1.0042	1.351
5	SO4	-2	355.000	286.738	3.699E-03	2.996E-03	1.822E-03	.6083 2.739
62	HSO4	-1		6.988	7.225E-05	6.362E-05	.8806	4.196
4	Cl	-1	105.000	104.707	2.964E-03	2.964E-03	2.602E-03	.8779 2.585
84	NO3	-1	125.000	124.657	2.018E-03	2.018E-03	1.777E-03	.8806 2.750
37	NH3 aq	0	.000010		5.892E-10	5.915E-10	1.0039	9.228
38	NH4	1	14.500	14.128	8.045E-04	7.860E-04	6.922E-04	.8806 3.160
91	NH4SO4	-1		2.098	1.845E-05	1.625E-05	.8806	4.789
16	Fe total	2	.600		1.075E-05			
7	Fe	2	.510		9.161E-06	5.510E-06	.6014	5.259
10	FeOH	1	.000000		2.887E-12	2.542E-12	.8806	11.595
79	Fe(OH)2	0	.000000		2.910E-20	2.921E-20	1.0039	19.534
11	Fe(OH)3	-1	.000000		2.712E-27	2.389E-27	.8806	26.622
33	FeSO4 aq	0	.240		1.584E-06	1.590E-06	1.0039	5.799
122	FeHSO4	1	.000729		4.786E-09	4.215E-09	.8806	8.375
8	Fe	3	.000008		1.400E-10	4.459E-11	.3185	10.351
9	FeOH	2	.000056		7.722E-10	4.645E-10	.6014	9.333
76	Fe(OH)2	1	.000053		5.937E-10	5.228E-10	.8806	9.282
77	Fe(OH)3	0	.000000		1.433E-14	1.439E-14	1.0039	13.842
78	Fe(OH)4	-1	.000000		3.825E-19	3.369E-19	.8806	18.473
179	Fe2(OH)2	4	.000000		5.753E-17	7.527E-18	.1308	17.123
180	Fe3(OH)4	5	.000000		1.913E-23	7.973E-25	.0417	24.098
14	FeSO4	1	.000101		6.671E-10	5.875E-10	.8806	9.231
108	Fe(SO4)2	-1	.000009		3.751E-11	3.303E-11	.8806	10.481
123	FeHSO4	2	.000000		1.425E-12	8.568E-13	.6014	12.067
15	FeCl	2	.000000		4.767E-12	2.867E-12	.6014	11.543
27	FeCl2	1	.000000		4.626E-14	4.073E-14	.8806	13.390
32	FeCl3 aq	0	.000000		1.056E-17	1.060E-17	1.0039	16.975
145	Zn	2	2.500	1.983	3.828E-05	3.044E-05	1.831E-05	.6014 4.737
272	ZnHCO3	1	.014		1.114E-07	9.812E-08	.8806	7.008
273	ZnCO3	0	.000002		1.488E-11	1.493E-11	1.0039	10.826
274	Zn(CO3)2	-2	.000000		2.170E-18	1.305E-18	.6014	17.884
146	ZnCl	1	.011		1.101E-07	9.699E-08	.8806	7.013
147	ZnCl2 aq	0	.000035		2.566E-10	2.576E-10	1.0039	9.589
148	ZnCl3	-1	.000000		8.224E-13	7.242E-13	.8806	12.140
149	ZnCl4	-2	.000000		1.494E-15	8.983E-16	.6014	15.047
151	ZnOH	1	.000003		3.302E-11	2.908E-11	.8806	10.536
152	Zn(OH)2	0	.000000		1.259E-15	1.264E-15	1.0039	14.898
153	Zn(OH)3	-1	.000000		1.063E-23	9.360E-24	.8806	23.029
154	Zn(OH)4	-2	.000000		5.776E-33	3.474E-33	.6014	32.459
155	ZnOHCl aq	0	.000000		3.680E-12	3.694E-12	1.0039	11.432

158	ZnSO4 aq	0	1.193	7.419E-06	7.448E-06	1.0039	5.128		
159	Zn(SO4)2	-2	.049	1.926E-07	1.158E-07	.6014	6.936		
160	Cd	2	.005800	.003886	5.164E-08	3.470E-08	2.087E-08	.6014	7.681
166	Cd(CO3)3	-4	.000000	.000000	1.807E-35	2.365E-36	.1308	35.626	
275	CdHCO3	1	.000022	.000000	1.270E-10	1.118E-10	.8806	9.951	
276	CdCO3	0	.000000	.000000	2.135E-14	2.143E-14	1.0039	13.669	
161	CdCl	1	.000849	.000000	5.765E-09	5.077E-09	.8806	8.294	
162	CdCl2 aq	0	.000010	.000000	5.360E-11	5.381E-11	1.0039	10.269	
163	CdCl3	-1	.000000	.000000	9.120E-14	8.031E-14	.8806	13.095	
167	CdOH	1	.000000	.000000	2.886E-15	2.542E-15	.8806	14.595	
168	Cd(OH)2	0	.000000	.000000	5.092E-22	5.112E-22	1.0039	21.291	
169	Cd(OH)3	-1	.000000	.000000	1.525E-31	1.343E-31	.8806	30.872	
170	Cd(OH)4	-2	.000000	.000000	4.661E-42	2.803E-42	.6014	41.552	
171	Cd2OH	3	.000000	.000000	8.796E-22	2.802E-22	.3185	21.553	
172	CdOHCl aq	0	.000000	.000000	4.275E-15	4.291E-15	1.0039	14.367	
173	CdNO3	1	.000022	.000000	1.274E-10	1.122E-10	.8806	9.950	
174	CdSO4 aq	0	.002183	.000000	1.051E-08	1.055E-08	1.0039	7.977	
277	Cd(SO4)2	-2	.000076	.000000	3.644E-10	2.191E-10	.6014	9.659	
182	Pb	2	.041	.024	2.000E-07	1.159E-07	6.970E-08	.6014	7.157
278	PbHCO3	1	.000715	.000000	2.676E-09	2.357E-09	.8806	8.628	
241	PbCO3 aq	0	.000001	.000000	4.933E-12	4.952E-12	1.0039	11.305	
187	Pb(CO3)2	-2	.000000	.000000	8.452E-20	5.084E-20	.6014	19.294	
183	PbCl	1	.001694	.000000	7.008E-09	6.171E-09	.8806	8.210	
184	PbCl2 aq	0	.000008	.000000	2.854E-11	2.865E-11	1.0039	10.543	
185	PbCl3	-1	.000000	.000000	6.467E-14	5.695E-14	.8806	13.245	
186	PbCl4	-2	.000000	.000000	1.123E-16	6.755E-17	.6014	16.170	
192	PbOH	1	.000001	.000000	3.614E-12	3.183E-12	.8806	11.497	
193	Pb(OH)2	0	.000000	.000000	2.888E-18	2.899E-18	1.0039	17.538	
194	Pb(OH)3	-1	.000000	.000000	8.852E-26	7.796E-26	.8806	25.108	
242	Pb(OH)4	-2	.000000	.000000	6.954E-34	4.182E-34	.6014	33.379	
195	Pb2OH	3	.000000	.000000	1.551E-17	4.940E-18	.3185	17.306	
200	Pb3(OH)4	2	.000000	.000000	8.544E-33	5.139E-33	.6014	32.289	
196	PbNO3	1	.000558	.000000	2.080E-09	1.832E-09	.8806	8.737	
197	PbSO4 aq	0	.021	.000000	7.114E-08	7.142E-08	1.0039	7.146	
243	Pb(SO4)2	-2	.000452	.000000	1.136E-09	6.831E-10	.6014	9.166	
204	Ni	2	.061	.050	1.040E-06	8.593E-07	5.168E-07	.6014	6.287
280	NiHCO3	1	.000411	.000000	3.449E-09	3.037E-09	.8806	8.518	
281	NiCO3	0	.000002	.000000	1.560E-11	1.566E-11	1.0039	10.805	
282	Ni(CO3)2	-2	.000000	.000000	1.850E-19	1.112E-19	.6014	18.954	
206	NiCl	1	.000360	.000000	3.836E-09	3.378E-09	.8806	8.471	
279	NiCl2	0	.000004	.000000	3.179E-11	3.192E-11	1.0039	10.496	
208	NiOH	1	.000000	.000000	1.215E-13	1.070E-13	.8806	12.970	
209	Ni(OH)2	0	.000000	.000000	2.823E-19	2.834E-19	1.0039	18.548	
210	Ni(OH)3	-1	.000000	.000000	7.536E-27	6.637E-27	.8806	26.178	
211	NiSO4 aq	0	.027	.000000	1.732E-07	1.739E-07	1.0039	6.760	
283	Ni(SO4)2	-2	.000007	.000000	2.988E-11	1.797E-11	.6014	10.745	
249	As total	0	.310	.000000	4.141E-06				
254	H4AsO3	1	.000000	.000000	5.529E-14	4.869E-14	.8806	13.313	
250	H3AsO3 aq	0	.000029	.000000	2.295E-10	2.304E-10	1.0039	9.638	
251	H2AsO3	-1	.000000	.000000	2.868E-16	2.525E-16	.8806	15.598	
252	HAsO3	-2	.000000	.000000	5.919E-25	3.560E-25	.6014	24.449	
253	AsO3	-3	.000000	.000000	8.130E-35	2.590E-35	.3185	34.587	
255	H3AsO4 aq	0	.034	.000000	2.403E-07	2.412E-07	1.0039	6.618	
256	H2AsO4	-1	.547	.000000	3.898E-06	3.433E-06	.8806	5.464	
257	HAsO4	-2	.000317	.000000	2.273E-09	1.367E-09	.6014	8.864	
258	AsO4	-3	.000000	.000000	2.182E-17	6.950E-18	.3185	17.158	

\*\*\* SOME RATIOS THAT MAY BE USEFUL... \*\*\*

Mole ratios from analytical molality - Log activity ratios

Cl/Ca	=	1.0486E+00	Log Ca	/H2	=	3.8939
Cl/Mg	=	7.5004E+00	Log Mg	/H2	=	3.0529
Cl/Na	=	7.2978E-01	Log Na	/H1	=	.9204



Cl/K = 1.1243E+01    Log K /H1 = -.2705  
 Cl/Al = 0.0000E+00    Log Al /H3 = .0000  
 Cl/Fe = 0.0000E+00    Log Fe /H2 = 1.4811  
 Cl/SO4 = 8.0142E-01    Log Ca/Mg = .8410  
 CL/HCO3 = 6.0238E+01    LOG NA/K = 1.1909  
 Ca/Mg = 7.1527E+00    Log Ca/K2 = 4.4348  
 Na/K = 1.5407E+01    Log Diss Fe/H2 = 6.7400

\*\*\* COMPUTED RESULTS: SATURATION INDICES (Log AP/KT)

Phase	Log AP/KT	Sigma(A)	Sigma(T)	Log AP/MinKT	Log AP/MaxKT	Log AP	Log KT	Log MinKT	Log MaxKT
17 Anhydrite	-1.007			-5.586	-4.578				
21 Aragonite	-5.935	.020		-14.235	-8.299				
150 Artinite	-20.390			-10.343	10.047				
19 Brucite	-14.149			-25.366	-11.217				
12 Calcite	-5.787	.020	-5.715	-14.235	-8.447	-8.520			
11 Dolomite	-12.439			-29.310	-16.871				
340 Epsomite	-4.246			-6.430	-2.184				
112 Ferrihydrite	-5.133		-1.799	-5.238	-.242	4.891	1.557	4.996	
419 Fe3(OH)8	-19.226		-16.116	-23.109	.996	20.222	17.112	24.105	
181 FeOH)2.7Cl.3	1.012			-2.028	-3.040				
401 Fe2(SO4)3	-33.420		-29.190	-28.920	4.500	.270			
110 Goethite	-.967	.800		-.242	.725				
18 Gypsum	-.982			-5.586	-4.604				
64 Halite	-6.602			-5.034	1.568				
108 Hematite	3.045			-.483	-3.528				
117 Huntite	-29.894			-59.461	-29.567				
38 Hydrmagnesit	-49.305			-85.670	-36.365				
204 Jarosite Na	-8.126	1.000		-18.763	-10.637				
205 Jarosite K	-5.641	1.100		-7.941	-19.954	-14.313		-12.013	
337 Jarosite H	-8.443			-19.684	-11.242				
109 Maghemite	-6.869			-.483	6.386				
10 Magnesite	-7.143		-6.893	-7.393	-15.076	-7.933	-8.183	-7.683	
107 Magnetite	-3.525		-3.155	-6.383	.998	4.522	4.152	7.380	
339 Melanterite	-5.487			-8.001	-2.515				
66 Mirabilite	-6.234			-7.643	-1.410				
58 Nahcolite	-6.215			-6.820	-.606				
60 Natron	-14.736			-16.292	-1.556				
149 Nesquehonite	-9.546		-10.034	-10.621	-15.077	-5.531	-5.043	-4.456	
9 Siderite	-6.180		-4.626	-16.647	-10.467	-12.021			
65 Thenardite	-7.469			-7.639	-.170				
61 Thermonatr	-16.457			-16.288	.169				
59 Trona	-22.594			-23.109	-.515				
265 Zn metal	-47.258			-47.291	-20.929	26.330	26.363		
267 ZnCl2	-17.209			-17.239	-9.907	7.302	7.332		
268 Smithsonite	-6.194		-5.384	-6.374	-16.126	-9.932	-10.742	-9.752	
269 ZnCO3, 1H2O	-5.866				-16.126	-10.260			
271 Zn(OH)2 (a)	-10.448		-10.258	-10.478	2.002	12.450	12.260	12.480	
272 Zn(OH)2 (c)	-10.198				2.002	12.200			
273 Zn(OH)2 (b)	-9.748	.020	-9.318	-9.888	2.002	11.750	11.320	11.890	
274 Zn(OH)2 (g)	-9.708		-9.188	-9.838	2.002	11.710	11.190	11.840	
275 Zn(OH)2 (e)	-9.498	.030	-8.948	-9.618	2.002	11.500	10.950	11.620	
276 Zn2(OH)3Cl	-17.151			-1.951	15.200				
277 Zn5(OH)8Cl	-40.400			-1.900	38.500				
278 Zn2(OH)2SO4	-12.975			-5.475	7.500				
279 Zn4(OH)6SO4	-29.872			-1.472	28.400				
280 ZnNO3)2,6H2O	-13.595			-10.241	3.354				
281 ZnO(active)	-9.308		-9.568	-9.858	2.002	11.310	11.570	11.860	
282 Zincite	-9.478		-9.328	-9.878	2.002	11.480	11.330	11.880	
283 Zn3O(SO4)2	-32.936			-12.951	19.985				
290 Zincosite	-10.786			-11.706	-7.477	3.309	4.229		
291 ZnSO4, 1H2O	-7.073			-7.143	-7.477	-.404	-.334		
292 Bianchite	-5.717			-6.462	-7.480	-1.763	-1.018		

293 Goslarite	-5.469		-5.559	-7.480	-2.011		-1.921
312 Cd metal	-37.642		-37.792	-23.872	13.770		13.920
313 Gamma Cd	-37.744			-23.872	13.872		
315 Otavite	-5.338		-5.268	-7.868	-19.069	-13.731	-13.801 -11.201
316 CdCl2	-12.239		-12.449	-12.850	-.610		-.400
317 CdCl2, 1H2O	-11.169			-12.850	-1.682		
318 CdCl2, 2.5H2O	-10.884			-12.851	-1.967		
320 Cd(OH)2 (a)	-14.995		-14.875	-15.565	-.941	14.053	13.933 14.623
321 Cd(OH)2 (c)	-14.591	.040		-.941	13.650		
322 CdOHCl	-10.531		-10.311	-6.896	3.635	3.415	
323 Cd3(OH)4SO4	-34.863			-12.303	22.560		
324 Cd3OH2(SO4)2	-28.491			-21.781	6.710		
325 Cd4(OH)6SO4	-41.644			-13.244	28.400		
326 Monteponite	-16.446		-17.066	-.941	15.505		16.125
329 CdSO4	-10.549		-10.519	-10.599	-10.420	.129	.099 .179
330 CdSO4, 1H2O	-8.880		-8.857	-8.907	-10.420	-1.540	-1.563 -1.513
331 CdSO4, 2.7H2O	-8.615		-8.598	-8.628	-10.421	-1.806	-1.823 -1.793
360 Pb metal	-27.612		-27.412	-27.652	-23.348	4.264	4.064 4.304
362 Cotunnite	-7.469		-7.263	-7.569	-12.326	-4.857	-5.063 -4.757
364 Phosgenite	-11.061		-10.931		-30.871	-19.810	-19.940
365 Cerrusite	-5.340		-5.030	-5.640	-18.545	-13.206	-13.516 -12.906
367 Massicot	-13.588		-13.468		-.417	13.171	13.051
368 Litharge	-13.392		-13.312	-13.742	-.417	12.975	12.895 13.325
369 PbO, .3H2O	-13.397				-.417	12.980	
370 Pb2OCO3	-18.641		-18.361		-18.962	-.322	-.602
371 Larnakite	-10.134		-4.114		-10.313	-.180	-6.200
372 Pb3O2SO4	-21.454				-10.731	10.723	
373 Pb4O3SO4	-33.794				-11.148	22.646	
378 Pb3O2CO3	-30.811				-19.380	11.431	
384 Anglesite	-2.073	.020	-1.993		-9.896	-7.823	-7.903
386 Plattnerite	-27.887		-27.587		22.514	50.401	50.101
387 Pb2O3	-38.943				22.097	61.040	
388 Minium	-53.610		-50.720		21.679	75.290	72.400
389 Pb(OH)2 (c)	-8.785			-14.265	-.418	8.368	13.848
390 Laurionite	-6.995		-6.547		-6.372	.623	.175
391 Pb2(OH)3Cl	-15.583				-6.790	8.793	
392 Hydrcerrusite	-20.048				-37.508	-17.460	
393 Pb2O(OH)2	-27.035			-27.935	-.835	26.200	27.100
394 Pb4(OH)6SO4	-32.249				-11.149	21.100	
410 NiCO3	-10.990				-17.675	-6.685	
411 Ni(OH)2	-9.874	.100	-9.664	-12.374	.452	10.326	10.116 12.826
412 Ni4(OH)6SO4	-39.669				-7.669	32.000	
413 Bunsenite	-12.369		-12.309		.453	12.822	12.762
416 Retgersite	-6.972				-9.029	-2.057	
417 Morenosite	-6.624				-9.029	-2.406	
488 As2O5	-20.017		-22.796	-13.234	6.783		9.562
490 Ca3AsO4)2, 4w	-23.951				-42.856	-18.905	
492 FeAsO4, 2H2O	-7.261				-27.510	-20.249	
494 Ni3AsO4)2, 8w	-27.669				-53.180	-25.511	
495 Pb3(AsO4)2	-20.383				-55.786	-35.403	
496 Zn3AsO4)2, 5w	-20.983				-48.529	-27.546	
497 Arsenolite	-35.523		-35.465	-35.596	-38.548	-3.024	-3.082 -2.951
498 Claudetite	-35.276		-35.320	-38.548	-3.272		-3.228



---

**DESCRIÇÃO DE UMA HIPÓTESE DE TRATAMENTO SEQUENCIAL DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POLUÍDAS POR METAIS PESADOS E MATÉRIA ORGÂNICA NUMA ZONA HÚMIDA**

---

As *zonas húmidas* (*wetland* em terminologia anglo-saxónica) são áreas onde o nível da água se encontra perto ou pouco acima da superfície do solo, mantendo saturadas e, portanto, anaeróbias, as condições do solo sobrejacente, onde predominam plantas aquáticas (Reed *et al.*, 1988 in Noller *et al.*, 1994). As zonas húmidas constituem áreas de transição entre o ambiente terrestre e aquático, possuindo características de ambos. Apresentam uma variada flora e fauna, por vezes ímpar, que se traduz na presença de diversas plantas, micróbios, vertebrados e invertebrados. Deve-se esta riqueza às condições particulares geradas pela dinâmica do movimento das águas sujeitas a inundações e recuos sazonais do nível da água.

As zonas húmidas acomodam ecossistemas com características que lhes conferem um elevado potencial natural para a remoção de metais pesados da água. Os processos que contribuem para esses fenómenos resultam da acção conjunta de reacções químicas, biológicas e microbiológicas que se processam no seu seio.

As zonas húmidas surgem como um exemplo típico de tratamento passivo. Os seus atributos levaram à sua utilização como meio, natural ou artificial, de reabilitação de águas contaminadas.

A utilização de zonas húmidas como zonas de reabilitação de águas poluídas tem ocorrido essencialmente nos Estados Unidos, verificando-se a sua aplicação também em diversos países da Europa. O seu campo de aplicação principal é no tratamento de águas lixiviadas de aterros municipais e de efluentes industriais de águas ácidas, com elevado conteúdo em metais e sulfatos, característica das águas de lixiviação de minas e de outros efluentes

industriais. Os efluentes industriais apropriados a este tipo de tratamento são aqueles que apresentam características de pH baixo e elevados teores em cádmio, cobre, ferro, chumbo, manganés e zinco (Noller *et al.*, 1994 e Robinson, 1994).

Os processos tradicionais de tratamento de águas ácidas com elevado conteúdo em metais pesados envolvem, geralmente, a adição de produtos químicos para aumentar o pH e complexar os metais sob a forma de hidróxidos insolúveis. O tratamento em zonas húmidas utiliza o meio existente, como a matéria orgânica do solo e a presença de zonas aeróbias e anaeróbias naturais, para desencadear um sistema de tratamento sequencial que funciona de forma bastante autónoma requerendo, por isso, o mínimo de manutenção.

O tratamento de águas de minas, descrito por Eger (1994), Noller *et al.* (1994) e Robinson (1994), considera uma sequência de tratamento que incorpora zonas húmidas que utilizam processos aeróbios e anaeróbios que será em seguida descrita. Um processo de tratamento semelhante ao que se descreve poderá ser adoptado para o caso da descontaminação das águas subterrâneas de Estarreja. Este processo permite a remoção de metais pesados e de alguns dos compostos orgânicos presentes nas suas águas.

A concepção de uma zona húmida para tratamento de águas requer uma completa caracterização da água poluída a ser tratada e dos níveis de tratamento quer se pretendem atingir. A área da zona húmida deve corresponder à razão entre o volume de água que entra e a respectiva concentração de poluentes e o grau de remoção diário possível (Eger, 1994):

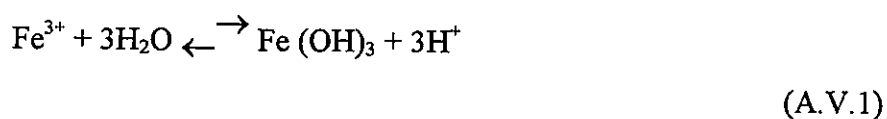
$$\text{Área da zona húmida} = \frac{\text{carga poluente (mg/dia)}}{\text{grau de remoção (mg/m}^2\text{/dia)}}$$

O cálculo da remoção possível para cada elemento deverá resultar de estudos efectuados numa zona húmida experimental, para cada parâmetro que se pretende extrair.

Os tratamentos possíveis numa zona húmida podem ser de dois tipos: aeróbio e anaeróbio. Os processos aeróbios processam-se na zona aquática das zonas húmidas. Abaixo da

superfície do solo, pelo contrário, o inferior conteúdo em oxigénio favorece a ocorrência de processos anaeróbios. Nos períodos mais secos do ano pode, em algumas zonas, não se verificar a presença de água, pelo que podem ocorrer processos aeróbios também no solo (Eger, 1994). A zona das raízes das plantas têm também condições aeróbias que resultam do transporte de oxigénio para as raízes, efectuado pelas plantas.

Os processos aeróbios em zonas húmidas tem como finalidade principal a remoção de alguns metais pesados. O ferro é dos primeiros a ser removido. A sua remoção deve-se a passagem do ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para a sua forma mais oxidada de ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). O ferro férrico, por sua vez, quando em contacto com a água, precipita sob a forma de hidróxido de ferro, segundo a reacção:

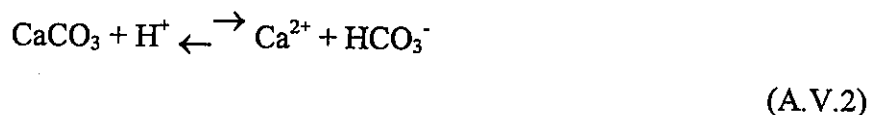


Processos idênticos podem processar-se para o alumínio, resultando a formação de hidróxidos ou óxidos de alumínio.

Estas reacções têm como consequência secundária a acidificação do meio e a quebra dos valores de pH da água (Eger, 1994 e Robinson, 1994). A redução drástica do pH diminui o grau de oxidação do ferro, dificultando os processos de oxidação. Para evitar uma queda brusca do pH, deve ser adicionada alcalinidade à água, por forma a manter uma relação óptima de extracção de ferro.

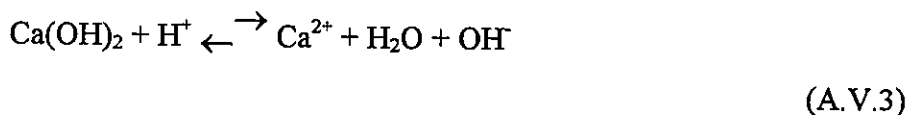
A redução de metais na zona aeróbia ocorre através de um conjunto de processos que incluem a adsorção e troca iónica. As trocas iónicas consistem frequentemente na substituição do ião  $\text{H}^+$  por um ião metálico, causando um decréscimo do valor de pH e consequentemente uma diminuição na eficiência dos processos aeróbios (Eger, 1994). Lapakko e Eger (1988) in Eger (1994), relatam o decréscimo de mais de 50% de eficiência na remoção de metais pela alteração do pH de 7,4 para 4,0, nos processos aeróbios.

A correcção da acidez na água pode ser obtida por diferentes processos. Robinson (1994), descreve um processo de filtragem da água através de um dreno de carbonato de cálcio onde se processa a seguinte reacção:



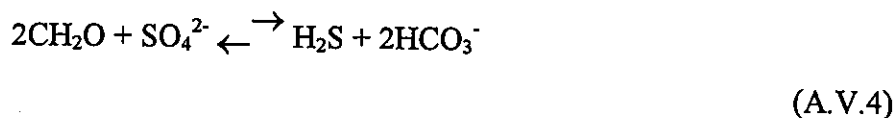
Durante este processo, o conteúdo em oxigénio da água não deve ser superior a 2 mg/l (Robinson, 1994). Esta condição destina-se a evitar a precipitação do hidróxido de ferro nos drenos calcários e a consequente diminuição da alcalinização. O ferro contido na água que é sujeita a correcção de pH deve estar no estado ferroso.

A correcção da acidez poderá também ser conseguida através da adição de hidróxido de cálcio à água (para o caso de Estarreja onde existe o parque de lamas da Cires com lamas de hidróxido de cálcio), pela seguinte reacção química:



Do exposto, pode concluir-se que os processos aeróbios em zonas húmidas permitem retirar metais de águas com pH perto da neutralidade. A eficiência deste processo vai decrescendo à medida que o pH vai diminuindo, sendo necessária a sua correcção.

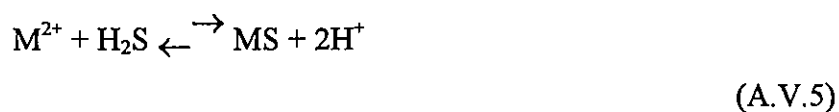
A remoção de outros metais pesados, como o zinco, o cobre, o cádmio e o mercúrio, da água é geralmente conseguida através de processos anaeróbios de precipitação de metais pesados para sulfuretos. Este processo envolve a utilização de matéria orgânica em condições anaeróbias que permitam a redução dos sulfatos presentes na água, com a produção de sulfureto de hidrogénio e bicarbonato:



As condições anaeróbias desenvolvem-se, na maioria das zonas húmidas, na zona saturada localizada sob a interface solo/água. As principais reacções responsáveis pela remoção de metais na zona anaeróbia são as reduções de sulfatos. As trocas iónicas são outro tipo de processo possível mas com muito menor relevância.

Os complexos orgânicos são reduzidos a orgânicos mais simples através da acção de bactérias, podendo estes ser utilizados pelas bactérias sulfato-redutoras.

O sulfureto de hidrogénio resultante da reacção acima transcrita reage com os metais pesados presentes na água, com a consequente precipitação de sulfuretos de metais pesados, segundo a reacção geral (Robinson, 1994):



As reacções de redução dos sulfatos produzem um incremento dos valores de pH, favorável ao tratamento dos efluentes.

Apesar das condições anaeróbias existirem em zonas húmidas naturais, a degradação das substâncias orgânicas é, por vezes, muito lenta, retardando as reacções de redução dos sulfatos (Eger, 1994). Verifica-se ser da maior relevância para a obtenção de resultados de reabilitação satisfatórios, a presença de um substrato orgânico activo, pelo que o controlo da sua dinâmica deve ser um processo a não descurar. A matéria orgânica usualmente utilizada consiste em estrume de boi, casca de arroz, compostos à base de cogumelos, etc. (Howard *et al.*, 1989 e Gross *et al.*, 1991 in Eger, 1994).

A concepção de uma zona húmida destinada a promover a redução do sulfato, para posterior combinação com os metais presentes, deve obedecer a um conjunto de regras sem as quais o desempenho global do sistema pode ser deficiente. A remoção de grande parte dos metais processa-se na zona anaeróbia do sistema; este facto implica que a construção da zona



húmida propicie a circulação de água através do substrato orgânico (Eger, 1994). Um valor geral aceite para a condutividade hidráulica no solo da zona húmida é entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  cm/seg.; este valor corresponde a areias finas a médias (Freeze e Cherry, 1979). Este valor deve ser mantido jogando com a altura da coluna de água.

Considerando as premissas anteriores satisfeitas, é necessário proceder aos cálculos entre a percentagem de metais presentes, matéria orgânica e sulfato, por forma a otimizar o grau de remoção adequado. Por cada mole de metal bivalente precipitada é reduzida uma mole de sulfato (equações A.V.4 e A.V.5). Do mesmo modo, para o ferro férrico e para o alumínio, é necessária a redução de 1,5 moles de sulfato por cada mole destes iões; para neutralizar uma mole de ácido é necessário meia mole de sulfato (equação A.V.4). O cálculo da remoção de todos os metais e ácidos introduzidos no sistema requer uma redução de sulfato que pode ser dada pela seguinte expressão:

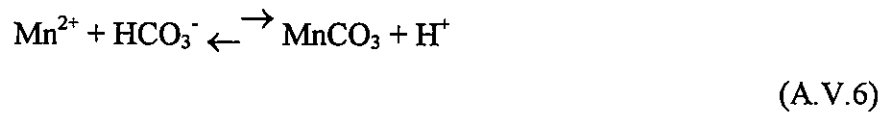
$$\text{Grau de redução de sulfato necessário} = x \text{ mole de metal bivalente (M}^{2+}) + 1,5 \text{ x mole de metal trivalente (M}^{3+}) + 0,5 (1000 \cdot 10^{-\text{pH}}) \dots$$

Como em sistemas reais a extensão das reacções nem sempre se processa de uma forma exaustiva, é necessário que o volume de metais e ácido seja sempre inferior ao grau de remoção do sulfato. O valor mínimo da dimensão do sistema pode ser determinado como (Eger, 1994):

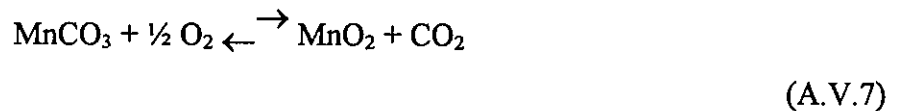
$$\begin{aligned} & \text{entrada de metais bivalentes (x mole/dia) +} \\ \text{Volume de substrato orgânico} & = + 1,5 \text{ entrada de metais trivalentes (x mole/dia) +} \\ & + 0,5 (m^3) \text{ entrada de ácido (x mole/dia)} \end{aligned}$$

O manganés, ao contrário de outros metais pesados referidos, possui um comportamento químico mais específico que lhe confere fraca estabilidade sob a forma de sulfureto e de hidróxido. O facto do produto de solubilidade destes compostos ser muito elevado quando comparado com os outros compostos metálicos, indica que a sua formação apenas será estável quando os outros metais surgem em menores quantidades.

A remoção do manganés é mais provável ocorrer em sistemas aeróbios e em condições alcalinas, através do seguinte mecanismo:



e



Os processos anaeróbios revelam-se muito eficazes na remoção de metais e ainda no incremento do pH. A sua eficiência depende da permeabilidade do substrato e da concentração de iões metálicos, da acidez do meio, da quantidade de matéria orgânica e de sulfatos.

Em síntese, a utilização de zonas húmidas para tratamento de águas com características ácidas, com elevado conteúdo em metais pesados e em sulfatos é conseguida pela combinação do seguinte conjunto de mecanismos: (1) oxidação com vista à precipitação do ferro e do alumínio; (2) filtração para remoção de matérias indesejáveis e para correcção da acidez e (3) redução dos metais pesados para sulfuretos, utilizando um substrato de matéria orgânica. As zonas húmidas são úteis para a diminuição da concentração de determinados contaminantes de efluentes, nomeadamente dos que têm excesso de hidrogeniões, cádmio, cobre, ferro, chumbo, manganés e zinco.

Um outro aspecto importante na retenção de metais nas zonas húmidas é o do papel dos sedimentos na retenção global de metais por oposição à vegetação. De facto, observa-se um elevado aumento da concentração de metais nos solos após o tratamento, verificando-se um pequeno aumento para o caso das plantas. Não obstante, a vegetação tem uma notável intervenção nos processos globais de recuperação ligados ao aumento do tempo de retenção da água que provoca a cedência de matéria orgânica para os microrganismos e, ainda, o aumento da área de contacto na interface solo/água (Dunbabin e Bowmer, 1992 in Noller *et*

al., 1994).

As zonas húmidas surgem como alternativa aos processos tradicionais de descontaminação de águas com características ácidas e com elevado conteúdo em metais pesados. Esta alternativa apresenta importantes vantagens económicas, na medida em que evita o dispêndio de verbas na construção e na manutenção de uma estação de tratamento químico e, ainda, na necessidade de envio das lamas metalíferas, resultantes do tratamento, para unidades de resíduos.

## BIBLIOGRAFIA

Eger, P., 1994 - *Wetland Treatment for Trace Metal Removal from Mine Drainage: the Importance of Aerobic and Anaerobic Processes*. Water Science Technology, Vol. 29, nº4, 1994, pp. 249-256.

Noller, B.N., Woods, P.H. e Ross, B.J., 1994 - *Case Studies of Wetland Filtration of Mine Waste Water in Constructed and Naturally Occurring Systems in Northern Australia*. Water Science Technology, Vol. 29, nº4, 1994, pp. 257-265.

Robinson, J., 1994 - *Passive Remediation Systems*. WorldWater and Environmental Engineering, Reino Unido, Junho de 1994, pp. 12-13.

---

## GLOSSÁRIO

---

### SIGNIFICADO DE ALGUNS TERMOS SOBRE REABILITAÇÃO DE AQUÍFEROS

---

*"Air sparging"* - Injecção directa de ar na zona saturada. O processo tem por objectivo estimular a remoção de compostos orgânicos voláteis e, paralelamente, ao fornecer oxigénio, promove o crescimento dos microrganismos aeróbios e, assim, a degradação aeróbia.

*"Air stripping"* - Processo de injecção directa de ar acima da superfície saturada; utilizado para remover os contaminantes voláteis presentes na água.

*Bactérias metanogénicas* - Microrganismos que produzem o metano a partir de uma fonte de carbono. Como podem proliferar sem oxigénio, desempenham um importante papel quando o oxigénio é escasso.

*Bactérias metanotróficas* - Microrganismos que degradam o metano. Utilizam o metano como fonte de carbono.

*Biodegradação* - Conversão de um composto noutro por processos biológicos.

*Bioreabilitação* - Processo de conversão de contaminantes em substâncias inofensivas pela acção de microrganismos, envolvendo a optimização de condições físicas, químicas e biológicas.

*"Bioremediation by adition of acclimated microorganisms = inoculation = bioaugmentation"* = Bioreabilitação pela introdução de microrganismos adaptados no subsolo.

*"Bioremediation by enhancement of indigenous microorganisms population"* =

Bioreabilitação pela estimulação da população autóctone.

**"Biosparging"** - Injecção de ar na zona saturada. Tem por finalidade fornecer o oxigénio necessário para estimular a biodegradação de contaminantes; pode secundariamente provocar a volatilização de compostos.

**"Bioventing"** - Introdução e circulação de ar na zona vadosa para fornecer oxigénio e estimular a biodegradação de contaminantes; pode secundariamente provocar a volatilização de compostos.

**BTEX** - Designa o conjunto benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, que são compostos presentes, nomeadamente na gasolina e outros produtos do petróleo.

**"Clogging"** = Colmatação ou, ainda, obstrução, entupimento, oclusão ou preenchimento.

**"Colloidal gas aphyrons"** - Microdispersão de ar.

**Co-metabolismo** - Processo de degradação de poluentes por microrganismos, no qual os contaminantes não servem de fonte de energia para os organismos. Para degradar o contaminante os microrganismos necessitam da presença de outros compostos (substrato primário) que permitam suportar o seu crescimento.

**Compostos orgânicos** - Compostos formados por átomos de carbono, tipicamente ligados em cadeias ou anéis.

**DNAPL ou "dense nonaqueous-phase liquid"** = Líquido imiscível na água e mais denso do que a água.

**Hidrocarbonetos alifáticos** - Compostos de carbono e hidrogénio ligados por uma cadeia linear. Os produtos petrolíferos são formados primariamente por hidrocarbonetos alifáticos.

***Hidrocarbonetos aromáticos*** - Químico composto por anéis de benzeno. Denomina-se aromático pelo odor característico do benzeno. Os solventes, diversos tipos de pesticidas e bifenilos policlorados são compostos por hidrocarbonetos aromáticos.

***Hidrocarbonetos halogenados alifáticos ou halogenados alifáticos*** - Compostos formados por cadeias de carbono e de hidrogénio, com um número variável de átomos de hidrogénio substituídos por átomos halogéneos.

***Hidrocarbonetos halogenados aromáticos ou halogenados alifáticos*** - Compostos formados por um ou mais anéis de benzeno, com um número variável de átomos de hidrogénio substituídos por átomos halogéneos.

***LNAPL ou "light nonaqueous-phase liquid"*** = Líquido imiscível na água e menos denso que a água.

***Metabolismo*** - Reacções químicas nas células vivas que convertem diversas fontes de alimentação em energia e nova massa de células.

***Microrganismo*** - Organismo de tamanho microscópico ou submicroscópico. Os microrganismos podem destruir contaminantes orgânicos utilizando-os como fonte de alimento, para o seu crescimento e reprodução.

***NAPL ou "nonaqueous-phase liquid"*** = Líquido imiscível na água - solução líquida que não se mistura facilmente na água.

***"Pump-and-treat technologies"*** = Tecnologias de bombagem e tratamento - Sistemas compostos por uma série de furos utilizados para bombear água contaminada para a superfície, de acordo com determinados critérios, com o objectivo de reabilitar o aquífero.

***"Slurry wall"*** - Barreira de argila construída no subsolo por forma a evitar a dispersão de

poluentes ao evitar o escoamento de água.

**"Soil vapour extraction"** - Extração de ar na zona vadosa para recuperação de elementos voláteis.

**"Sparging"** - Injecção forçada de ar na zona saturada com vista a remover gases indesejáveis.

**"Stripping"** - Remoção dos compostos mais voláteis de uma fracção.

**Substrato** - Composto que os microrganismos podem utilizar nas reacções químicas catalisadas pelas suas enzimas.

**Tensioactivos = "Surfactant"** - Sabão ou substância similar que tem uma terminação hidrófoba e uma hidrófila. Os surfactantes podem ligar-se a óleos ou outros compostos imiscíveis para facilitar o seu transporte na água.

**"Trench-based barriers"** = Barreiras de vala.

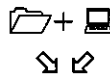
**"Venting"** = Ventilação.

**Volatilização** - Transferência de um químico da fase líquida para a fase gasosa.

**"Well-based barriers"** = Barreiras de furo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---



---

Ahlfeld, D.P. e Sawyer, C.S., 1990 - *Well Location in Capture Zone Design Using Simulation and Optimization Techniques*. Ground Water, Vol. 28, n° 4, pp. 507-512.

Ahlfeld, D.P., Mulvey, J.M., Pinder, G.F. e Wood, E.F., 1988 - *Contaminated Groundwater Remediation Design Using Simulation, Optimization, and Sensivity. Theory 1. Model Development*. Water Resources Research, Vol. 24, n° 3, pp. 431-441.

Alexander, M., 1994 - *Biodegradation and Bioremediation*. ISBN 0-12-049860-X, São Diego (USA), Academic Press, 1994, 302 pp.

Aller, L., Truman, W.B., Hackett, G., Petty, R., Lehr, J.H., Sedoris, H., Nielsen, D.M. and Denne, J.E., 1989 - *Handbook of Suggested Practices for the Design and Installation of Ground Water Monitoring Wells*. US Environmental Protection Agency. EPA 600/4-89/034. Dublin, Ohio, 398 pp.

Alloway, B., 1990 - *Heavy Metals in Soils*. Londres, Blackie e John Wiley & Sons, 1990, 339 pp.

Alloway, B.J., 1993a - *Risk Assessment of Contaminated Land*. Proceedings do European Short Training Course "Soil & Groundwater Cleaning", Estoril, pp. 88-104.

Alloway, B.J., 1993b - *The Behaviour of Inorganic and Organic Pollutants in Soils*.



Proceedings do European Short Training Course "Soil & Groundwater Cleaning", Estoril, pp. 34-43.

Anderson, W.C. e Dee, P.E., 1994 - *Innovative Site Remediation Technology. Chemical Treatment*. Berlim, Springer-Verlag, 1994, 195 pp.

Appelo, C.A.J. e Postma, D., 1993 - *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Holanda, A.A. Balkema Publishers, 1993, 536 pp.

Attewell, P., 1993 - *Ground Pollution: Environment, Geology, Engineering and Law*. Londres, E & Fn Spon e Chapman & Hall, 1993, 251 pp.

Atwood, D.F. e Gorelick, S.M., 1985 - *Hydraulic Gradient Control for Groundwater Contaminant Removal*. Journal of Hydrology, Vol. 76, pp. 85-106.

Baker, K. e Herson, D., 1990 - *In Situ Bioremediation of Contaminated Aquifers and Subsurface Soils*. Geomicrobiology Journal, Vol. 8, pp. 133-146.

Barbaro, J.R., Barker, J.F., Lemon, L.A. e Mayfield, C.I., 1992 - *Biotransformation of BTEX under Anaerobic, Denitrifying Conditions: Field and Laboratory Observations*. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 11, pp. 245-272.

Barbee, G.C., 1994 - *Fate of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons in the Vadose Zone and Ground Water*. Ground Water Monitoring Review, Inverno de 1994, pp. 129-140.

Barradas, J.J.M., 1992 - *Geoquímica de Elementos Maiores e Vestigiais em Amostras de Solos, Sedimentos de Valas e Águas Subterrâneas. Contribuição para a Caracterização Ambiental da Zona Envolvente ao Complexo de Estarreja*. Aveiro, Dissertação da Tese de Doutoramento apresentada à Universidade de Aveiro, 204 pp.

Barrosa, L., 1985 - *Principais Fontes Poluentes da Ria de Aveiro com Origem na Zona de Estarreja*, in "Jornadas da Ria de Aveiro", Volume I: Poluição da Ria de Aveiro, Aveiro, pp. 73-86.

Bear, J. e Verruijt, A., 1987 - *Modeling Groundwater Flow and Pollution*. Holanda, D. Reidel Publishing Company, 1987, 414 pp.

Bear, J., 1972 - *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Nova Iorque, Elsevier, 1972.

Bewley, R., 1992 - *Bioremediation of Contaminated Ground*, in "Contaminated Land Treatment Technologies", Ed. J. Rees, SCI, Elsevier Applied Science, Inglaterra, 1992, pp. 270-284.

Boulding, J.R., 1995 - *Practical Handbook of Soil, Vadose Zone, and Ground-Water Contamination. Assessment, Prevention, and Remediation*. Florida, Lewis Publishers, Inc., 1995, 948 pp.

Bouwer, E., Mercer, J., Kavanaugh, M. e DiGiano, F., 1988 - *Coping with Groundwater Contamination*. Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol. 60, nº 8, pp. 1415-1427.

Candela, L., 1993 - *Toma de Muestras de Agua: Solución del Suelo y Succión con Cápsulas de Cerámica*, in "La Zona no Saturada y la Contaminación de las Aguas Subterráneas. Teoría, Medición y Modelos", Eds. L. Candela e M. Varela, Barcelona, CIMNE, Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, 1993, pp. 111-125.

Canter, L.W. e Knox, R.C., 1985 - *Ground Water Pollution Control*. Michigan, Lewis Publishers, Inc., 1985, 526 pp.

Canter, L.W., Knox, R.C. e Fairchild, D.M., 1987 - *Ground Water Quality Protection*. Michigan, Lewis Publishers, Inc., 1987, 562 pp.

- Carvalho, M.R. e Almeida, C.C., 1989 - *HIDSPEC, um Programa de Especificação e Cálculo de Equilíbrios Água/Rocha*. Geociências, Revista da Universidade de Aveiro, Vol. 4, fascículo 2, pp. 1-22.
- Carvalho, M.R., 1989 - *HIDSPEC, um Programa de Especificação e Cálculo de Equilíbrios Água/Rocha. Aplicações*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre, Lisboa, Faculdade de Ciências de Lisboa, 1989, 238 pp.
- Chamberlain, A.C., Heard, M.J., Little, P. e Wiffen, R.D., 1979 - *Phil. Trans. Roy. Soc. London A 290*, pp. 577-589.
- Clark, L., 1992 - *Monitoring and Protecting Ground Water Quality*. Pollution Prevention, Vol. 3, Issue 4, pp. 51-56.
- CNA, 1978 - *Carta dos Solos - Portugal: Atlas do Ambiente*. Lisboa, Presidência do Conselho de Ministros, Secretaria de Estado do Ambiente.
- Comissão Europeia, 1995 - *Draft Proposal for an Action Programme for Integrated Groundwater Protection and Management*. Comissão Europeia, Direcção-Geral XI, Ambiente, Segurança Nuclear e Protecção Civil, Qualidade do Ambiente e Recursos Naturais, Protecção da Água, Conservação do Solo e Agricultura, 1995, pp. 39.
- Crine, M., 1993 - *Le Traitement des Eaux Industrielles Chargées en Métaux Lourds. Situation Actuelle et Perspectives de Développement*. Tribune de L'eau, nº 561/1, 1993, pp. 3-19.
- Cristo, F. Peixinho de, 1985 - *Estudo Hidrogeológico do Sistema Aquífero de Baixo Vouga*. Ministério do Equipamento Social, Secretaria de Estado das Obras Públicas, Direcção-Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos, 1985, 57 pp.
- Cullen, S.J., Kramer, J.H., Everett, L.G. e Eccles, L.A., 1992 - *Is our Ground Water Monitoring Strategy Illogical?* Ground Water Monitoring Review, Verão de 1992, pp. 103-

Cunha, L.V. da, Gonçalves, A.S., Figueiredo, V.A., Lino, M., 1980 - *A Gestão da Água*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1980, 697 pp.

Custodio, E. e Llamas, M.R., 1976 - *Hidrología Subterránea*. 1ª Edição, Barcelona, Ediciones Omega, S.A., 1976, 1157 pp.

Dahab, M.F., 1991a - *Nitrate Treatment Methods: An Overview*, in "Nitrate Contamination: Exposure, Consequences and Control", Eds. I. Bogárdi e R.D. Kuzelka, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 30, Berlim, Springer-Verlag, pp. 349-368.

Dahab, M.F., 1991b - *Nitrate Treatment and Control*, in "Nitrate Contamination: Exposure, Consequences and Control", Eds. I. Bogárdi e R.D. Kuzelka, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 30, Berlim, Springer-Verlag, pp. 451-452.

Daniel, D.E., Burton, P.M. e Hwang, S.D., 1992 - *Evaluation of Four Vadose Zone Probes Used for Leak Detection and Monitoring*, in "Current Practices in Ground Water and Vadose Zone Investigations", Eds. D. M. Nielsen e M.N. Sara, ASTM STP 1118, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1992, pp. 124-139.

DGA, 1993 - *A Água e a Saúde. O Ciclo da Utilização da Água*. Folheto de Divulgação, Lisboa, Direcção-Geral do Ambiente, 1993.

Domenico, P. e Schwartz, F., 1990 - *Physical and Chemical Hydrogeology*. Canadá, John Wiley & Sons, Inc., 1990, 824 pp.

Downey, D.C., Hinchey, R.E., Westray, M.S. e Slaughter, J.K., 1991 - *Combined Biological and Physical Treatment of a Jet Fuel-Contaminated Aquifer*, in "Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater", Ed. F. Olfenbittel, Vol. 2, Parte 2, NATO/CCMS, Report nº EPA/600/R-93/012c, Bruxelas, pp.

1329-1347.

Eijkelkamp, 1993 - *How to Choose an Environmental Soil Research System*. Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Holanda, 26 pp.

Ellis, B., 1992 - *On Site and In Situ Treatment of Contaminated Sites*, in "Contaminated Land Treatment Technologies", Ed. John Rees, SCI, Elsevier Applied Science, Inglaterra, 1992, pp. 30-46.

EPA, Environmental Protection Agency, 1990 - *Federal Register Act*. Volume 55, nº 145.

EPA, Environmental Protection Agency, 1992 - *Reclamation and Redevelopment of Contaminated Land*. Volume 2. European Case Studies. EPA/600/R-92/031, Cincinnati, Ohio.

Esmeraldo, D.D., 1994 - *Memorando sobre o Projecto ERASE, S.A., Empresa de Regeneração de Águas e de Solos de Estarreja*. Câmara Municipal de Estarreja, 1994, 6 pp.

FAO, 1979 - *Groundwater Pollution: Technology, Economics and Management*. Volume 31, Roma, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1979, 137 pp.

Fielding, M., 1988 - *Introduction to Analysis of Pesticides*, in "Water Pollution Research Report 11, Pesticides: Analytical Requirements for Compliance with EC Directives". Eds. B. Crathorne e G. Angeletti, Commission of the European Communities, EUR 12041, Bélgica, 1988, pp. 1-5.

Flyvbjerg, J., Arvin, E., Jensen, B.K. e Olsen, S.K., 1993 - *Microbial Degradation of Phenols and Aromatic Hydrocarbons in Creosote-Contaminated Groundwater under Nitrate-Reducing Conditions*. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 12, pp. 133-150.

Fredrickson, J.K., Bolton, Jr. H. e Brockman, F.J., 1993 - *In Situ and On-Site Bioreclamation*. Environmental Science and Technology, Vol. 27, nº 9, pp. 1711-1716.

Freeze, R. A. & Cherry, J. A., 1979 - *Ground Water*. Prentice-Hall Inc., USA, New Jersey, 604 pp.

Fried, J.J., 1975 - *Groundwater Pollution. Theory, Methodology, Modelling and Practical Rules*. Developments in Water Science nº4, Elsevier Applied Science, Holanda, 330 pp.

Fried, J.J., 1991 - *Nitrates and their Control in the EEC Aquatic Environment*, in "Nitrate Contamination: Exposure, Consequences and Control", Eds. I. Bogárdi e R.D. Kuzelka, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 30, Berlim, Springer-Verlag, pp. 3-11.

Gambolati, G., Paniconi, C. e Putti, M., 1993 - *Numerical Modeling of Contaminant Transport in Groundwater*, in "Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils", Eds. D. Petruzzelli e F.G. Helfferich, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 32, Berlim, Springer-Verlag, 1993, 31 pp.

Ganoulis, 1992 - *Preparation of a Network on Monitoring*. Groundwater Action Plan (GAP), Coordinated Groundwater Monitoring. 1992, 14 pp.

GEPAT, 1989 - *Apuramento do Inquérito sobre o Abastecimento de Água em Portugal*. Lisboa, Gabinete de Estudos e Planeamento da Administração do Território.

Gil, V.M.S. e Cardoso, A. Correia, 1983 - *Química. Dinâmica Química e Transformações da Matéria*. 2º Volume, Terceira Edição, Coimbra, Almedina, 1983, 280 pp.

Gilham, R.W. e O'Hannesin, S.F., 1990 - *Sorption of Aromatic Hydrocarbons by Materials Used in Construction of Ground-Water Sampling Wells*, in "Ground Water and Vadose Zone Monitoring", Eds. D.M. Nielsen e A.I. Johnson, ASTM STP 1053, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1990, pp. 108-122.

Gorelick, S.M., 1983 - *A Review of Distributed Parameter Management Modeling Methods*. Water Resources Research, Vol. 19, nº 2, pp. 305-319.

- Gorelick, S.M., Voss, C.I., Gill, P.E., Murray, W., Saunders, M.A. e Wright, M.H., 1984 - *Aquifer Reclamation Design: The Use of Contaminant Transport Simulation Coupled with Nonlinear Programming*. Water Resources Research, Vol. 20, n° 4, pp. 415-427.
- Gorelick, S.M., Freeze, R.A., Donohue, D. e Keely, J.F., 1993 - *Groundwater Contamination. Optimal Capture and Containment*. Florida, Lewis Publishers, Inc., 1993, 385 pp.
- Greenwald, R.M. e Gorelick, S.M., 1989 - *Particle Travel Times of Contaminants Incorporated into a Planning Model for Groundwater Plume Capture*. Journal of Hydrology, Vol. 107, pp.73-98.
- Grim, R.E., 1968 - *Clay Mineralogy*. Segunda edição, Nova York, McGraw Hill Book Company, 1968, 596 pp.
- Guillemin, C., 1991 - *Pollution des Nappes d'Eau Souterraine en France*. Rapport de l'Académie des Sciences, Institut de France, Rapport n° 29, Paris, 1991, 183 pp.
- Haley, J.L., Hanson, B., Enfield, C. e Glass, J., 1991 - *Evaluating the Effectiveness of Ground Water Extraction Systems*. Ground Water Monitoring Review, Inverno de 1991, pp. 64.
- Hall, A., 1985 - *Poluição da Ria de Aveiro*, in "Jornadas da Ria de Aveiro", Volume I: Poluição da Ria de Aveiro, Aveiro, 1985, pp. 13-22.
- Hallberg, R.O. e Martinell, R., 1976 - *Vyredox - In Situ Purification of Ground Water*. Ground Water, Vol. 14, n° 2, pp. 88-93.
- Hamon, M. E Fustec, E., 1991 - *Laboratory and Field Study of an in Situ Groundwater Denitrification Reactor*. Research Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol. 63, n° 7, pp. 942-949.

Harvey, R.W., Leah, H.G., Smith, R.L. e LeBlanc, D.R., 1989 - *Transport of Microspheres and Indigenous Bacteria through a Sandy Aquifer: Results of Natural - and Forced - Gradient Tracer Experiments*. Environmental Science and Technology, Vol. 23, nº 1, pp. 51-56.

Hidronorte, 1986 - *Estudo Hidrogeológico da Arrozinha, Estarreja*. Hidronorte, Sondagens e Captações de Água, Lda., Sebolido, 1986, 44 pp.

Hiscock, K.M., Lloyd, J.W. e Lerner, D.M., 1991 - *Review of Natural and Artificial Denitrification of Groundwater*. Water Research, Vol. 25, nº 9, pp. 1099-1111.

Hoffman, F., 1993 - *Ground-Water Remediation Using "Smart Pump and Treat"*. Ground Water, Vol. 31, nº 1, pp. 98-106.

Hydrolab, 1992 - *Multiparameter Water Quality Monitoring Instruments - Operating Manual*. Hydrolab Corporation. Austin, Texas, USA, 1992.

IGME, Instituto Geológico y Minero de España, 1985 - *Calidad y Contaminación de las Aguas Subterráneas en España*. Informe de Síntesis, Tomo I, Memoria, Ministerio de Industria y Energía, Secretaría de la Energía y Recursos Minerales, Madrid, 1985, 282 pp.

INMG, Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, 1988 - *Caracterização Climática da Região Agrícola da Beira Litoral*, O Clima de Portugal, Fascículo XLI.

Irvine, R.L., Yocum, P.S., Early, J.P. e Chozick, R., 1993 - *Periodic Processes for In Situ and On-Site Bioremediation of Leachates and Soils*. Water, Science and Technology, Vol. 27, nos. 7-8, pp. 97-104.

Javandel, I. e Tsang, C. F., 1986 - *Capture-Zone Type Curves: A Tool for Aquifer Cleanup*. Ground Water, Vol. 24, nº 5, pp. 616-625.



- Jefferis, S.A., 1992 - *Remedial Barriers and Containment*, in "Contaminant Land Treatment Technologies", Ed. J.F.Rees, Elsevier Applied Science, Londres e Nova Iorque, 1992, pp. 58-82.
- Johnson, R.L., Johnson, P.C., McWhorter, D.B., Hinchee, R.E. e Goodman, I., 1993 - *An Overview of In Situ Air Sparging*. Ground Water Monitoring Review, Outono de 1993, pp. 127-135.
- Johnson, T., 1983 - *A Comparison of Well Nests vs. Single-Well Completions*. Ground Water Monitoring Review, Inverno de 1994, pp. 76-78.
- Kao, C.M. e Borden, R.C., 1992 - *Use of Biologically Active Barriers for In Situ Treatment of Contaminated Groundwater*. Water, Science and Technology, Vol. 26, nos. 9-11, 2325 pp.
- Kargbo, D.M., 1994 - *Chemical Contaminant Reactions and Assessment of Soil Cleanup Levels for Protection of Groundwater*. Environmental Geology, Vol. 23, pp. 105-113.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. e Scott, T.A., 1979 - *Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments*. Water Research, Vol. 13, , pp. 241-248.
- Keely, J.F., 1984 - *Optimizing Pumping Strategies for Contaminant Studies and Remedial Actions*. Ground Water Monitoring Review, Verão de 1994, pp. 63-74.
- Keely, J.F., 1989 - *Performance Evaluations of Pump-and-Treat Remediations*. U.S. EPA Office of Research and Development: EPA/540/4-89/005, Oklahoma, 1989, 19 pp.
- Keizer, P. e Bruggenwert, M.G.M., 1991 - *Adsorption of Heavy Metals by Clay-Aluminium Hydroxide Complexes*, in "Interactions at the Soil Colloid - Soil Solution Interface", Ed. G.H. Bolt, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1991, pp. 177-203.

Keller, W.D., 1956 - *Clay Minerals and Environment*. Bulletin of American Association of Petroleum Geologists, Vol. 14, nº 11, 1956, pp. 2687-2710.

Kirkpatrick, S.W. and Mckee, C.D., Inc., 1993 - *Removal, Remediation and Renovation at Industrial Facilities*. Proposta de projecto, Lisboa, 1993, 289 pp.

Knox, R.C., Sabatini, D.A. e Canter, L.W., 1993 - *Subsurface Transport and Fate Processes*. Florida, Lewis Publishers, Inc., 1993, 430 pp.

Korom, S.F., 1992 - *Natural Denitrification in the Saturated Zone: A Review*. Water Resources Research, Vol. 28, nº 6, pp. 1657-1668.

Krauskopf, K.B., 1979 - *Introduction to Geochemistry*. Segunda edição, Tokyo, McGraw-Hill Book Company Japan Ltd., 1979, 617 pp.

Lageman, R., 1991 - *Electro-Reclamation: A New Technique for in Situ and on/off Soil Reclamation*. Pollution Prevention, Fevereiro de 1991, pp. 32-33.

Lee, M.D., Thomas, J.M., Borden, R.C., Bedient, P.B., Ward, C.H. e Wilson, J.T., 1988 - *Bioremediation of Aquifers Contaminated with Organic Compounds*. CRC Critical Reviews in Environmental Control, Vol. 18, nº 1, pp. 29-89.

Lee, M.D. e Swindoll, C.M., 1993 - *Bioventing for In Situ Remediation*. Hydrological Sciences Journal, Vol. 38, nº 4, pp. 273-282.

Leeson, A., Hinchee, R.E., Kittel, J., Sayles, G., Vogel, C.M. e Miller, R.N., 1993 - *Optimizing Bioventing in Shallow Vadose Zones and Cold Climates*. Hydrological Sciences Journal, Vol. 38, nº 4, pp. 283-295.

- Lefkoff, L.J. e Gorelick, S.M., 1986 - *Design and Cost Analysis of Rapid Aquifer Restoration Systems Using Flow Simulation and Quadratic Programming*. Ground Water, Vol. 24, n° 6, pp. 777-790.
- Leitão, T.E., 1988 - *A Génese dos Minerais de Argila. Estudo Geológico da Área de Tapéus*. Coimbra, Estágio de Sedimentologia, 1989, 57 pp.
- Leitão, T.E., Zungailia, E. Jr. e Lobo-Ferreira, J.P.C., 1992 - *Metodologias para a Recuperação de Águas Subterrâneas e Solos Contaminados. Partes A e B*. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil e Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente, 1992, 107 pp.
- Leitão, T.E., Lobo-Ferreira, J.P.C. e Inácio, M., 1994 - *Metodologias para a Recuperação de Águas Subterrâneas e Solos Contaminados. Partes C, D, E e F*. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil e Direcção-Geral do Ambiente, 1994, 190 pp.
- Leitão, T.E., Lobo Ferreira, J.P.C. e Valocchi, A., 1996 - *Application of a Reactive Transport Model for Interpreting Non-Conservative Tracer Experiments. The Rio Maior Case-Study*. Aceite para publicação, em 1996, no Journal of Contaminant Hydrology, 12 p.
- Lobo-Ferreira, J.P.C., 1982 - *Mathematical Model for the Evaluation of the Recharge of Aquifers in Semiarid Regions with Scarce Hydrogeological Data*. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Memória n° 582, 1982.
- Lobo-Ferreira, J.P.C., 1983 - *Introdução à Contaminação de Águas Subterrâneas*. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, ICT, Informação Técnica Hidráulica ITH 2, 1983, 58 pp.
- Lobo-Ferreira, J.P.C., 1988 - *A Comparative Analysis of Mathematical Mass Transport Models and Tracer Experiments for Groundwater Pollution Studies*. Dissertação apresentada à Technische Universität Berlin, para obtenção do grau de Doutor em

Engenharia Civil. Memória N° 724, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 195 pp.

Lobo-Ferreira, J.P.C. e Rodrigues, J. Delgado, 1988 - *BALSEQ - A Model for the Estimation of Water Balances, Including Aquifer Recharge, Requiring Scarce Hydrologic Data*, in "Estimation of Natural Ground Water Recharge", Ed. I. Simmers, NATO ASI Series, Serie C: Vol. 222, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht.

Lobo-Ferreira, J.P.C., 1993 - *Estudo Preparatório para a Definição de Projectos de Ambiente Elegíveis no Contexto do Fundo de Coesão. Volume 5. Indicadores do Estado do Ambiente para Águas Subterrâneas*. Relatório 99/93 - GIAS. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 63 pp.

Lobo-Ferreira, J.P.C. e Oliveira, M.M., 1993 - *Desenvolvimento de um Inventário das Águas Subterrâneas de Portugal. Caracterização dos Recursos Hídricos Subterrâneos e Mapeamento DRASTIC da Vulnerabilidade dos Aquíferos de Portugal*. Relatório 179/93 - GIAS. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 295 pp.

Lobo-Ferreira, J.P.C., Oliveira, M.M., Ciabatti, P., 1995 - *Desenvolvimento de um Inventário das Águas Subterrâneas de Portugal*. Volume I, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1995, 525 pp.

Lopez, A. e Petruzzelli, D., 1993 - *Interactions of Toxic Organics with Subsoils Components*, in "Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils", Eds. D. Petruzzelli e F.G. Helfferich, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 32, Berlin, Springer-Verlag, 1993, pp. 93-110.

Luckner, L. e Schestakow, W.M., 1991 - *Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone*. Leipzig, Lewis Publishers, Inc., 1991, 485 pp.

Lühr, H.P., Jorns, A.C. e Staupe, J., 1992 - *Einleitewerte für Kontaminierte Wässer*. IWS - Schriftenreihe Band 14, Institut für wassergefährdende Stoffe an der Technischen Universität Berlin, Erich Schmidt Verlag.

MacDonald, J.A. e Rittmann, B.E., 1993 - *Performance Standards for In Situ Bioremediation*. Environmental Science and Technology, Vol. 27, nº 10, pp. 1974-1979.

MacDonald, J.A. e Kavanaugh, M.C., 1994 - *Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal?* Environmental Science and Technology. Vol. 28, nº 8, 362A-368A.

MacDonald, J.A. e Kavanaugh, M.C., 1995 - *Superfund. The Cleanup Standard Debate*. Water Environment & Technology. Vol. 7, nº 2, pp. 55-61.

Mackay, D.M., Roberts, P.V. e Cherry, J.A., 1985 - *Transport of Organic Contaminants in Groundwater*. Environmental Science and Technology, Vol. 19, nº 5, pp. 384-392.

Mackay, D.M. e Cherry, J.A., 1989 - *Groundwater Contamination: Pump-and-Treat Remediation*. Environmental Science and Technology, Vol. 23, nº 6, pp. 630-636.

Major, D.W., Mayfield, C.I. e Barker, J.F., 1988 - *Biotransformation of Benzene by Denitrification in Aquifer Sand*. Ground Water, Vol. 26, nº 1, pp. 8-14.

Mariotti, A., 1986 - *La Dénitrification dans les Eaux Souterraines, Principes et Méthodes de son Identification: Une Revue*. Journal of Hydrology, Vol. 88, nº 1 e 2, pp. 1-23.

Marquis, S.A. Jr. e Dineen, D., 1994 - *Comparison Between Pump and Treat, Bio restoration, and Bio restoration/Pump and Treat Combined: Lessons from Computer Modeling*. Ground Water Monitoring Review, Primavera de 1994, pp. 105-119.

McCarty, P., Reinhard, M. e Rittmann, B.E., 1981 - *Trace Organics in Groundwater*. Environmental Science and Technology, Vol. 15, nº 1, pp. 40-51.

McCarty, P.L. e Semprini, L., 1993 - *Engineering and Hydrogeological Problems Associated with In Situ Treatment*. Hydrological Sciences Journal, Vol. 38, nº 4, pp. 261-272.

McDonald, M. G. e Harbaugh, A. W., 1988 - *MODFLOW, A Modular Three-dimensional Finite Difference Ground Water Flow Model*. U.S. Geological Survey, Washington, D.C..

McGinnis, D., Dupont, R.R., Everhart, K. e St.Laurent, G., 1994 - *Evaluation and Management of Field Soil Pile Bioventing Systems for the Remediation of PCP Contaminated Surface Soils*. Environmental Technology, Vol. 15, pp. 729-739.

Moinante, M.J., Oliveira, M.M. e Lobo-Ferreira, J.P.C., 1994 - *Desenvolvimento de um Inventário das Águas Subterrâneas de Portugal. Caracterização dos Sistemas Hidrogeológicos de Portugal Continental e Avaliação das suas Reservas Hídricas*. Relatório 329/94 - GIAS. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 262 pp.

Morgan, P. e Watkinson, R.J., 1992 - *Factors Limiting the Supply and Efficiency of Nutrient and Oxygen Supplements for the In Situ Biotreatment of Contaminated Soil and Groundwater*. Water Research, Vol. 26, nº 1, pp. 73-78.

Mull, R., Bugner, C., Härig, F., Pflingsten, W. e Pielke, M., 1991 - *Nitrate Balances in Aquifers*, in "Nitrate Contamination: Exposure, Consequences and Control", Eds. I. Bogárdi e R.D. Kuzelka, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 30, Berlim, Springer-Verlag, 1991, pp. 129-139.

NAP, National Academy Press, 1993 - *In Situ Bioremediation. When does it Work?* National Academy Press, Washington, D.C., 1993, 209 pp.

Nielsen, D.M., 1991 - *Practical Handbook of Ground-Water Monitoring*. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers Inc., 1991, 660 pp.

Novo, M.E., Roque, A., Cabral, M.C., Jorge, C. e Lobo-Ferreira, J.P.C., 1991 - *Inventário dos Recursos Hídricos Subterrâneos. Caracterização da Qualidade das Águas e Vulnerabilidade dos Aquíferos da Região Centro*. Relatório 213/91 - GIAS-NP, Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1991, 99 pp.

Oliveira, M.M. e Lobo-Ferreira, J.P.C., 1994 - *Desenvolvimento de um Inventário das Águas Subterrâneas de Portugal. Metodologias de Análise da Recarga de Aquíferos*. Relatório 319/94 - GIAS. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 111 pp.

Olsen, R.L. e Kavanaugh, M.C., 1993 - *Can Groundwater Restoration be Achieved?*. *Water Environment & Technology*, Vol. 8, nº 3, pp. 42-47.

Pardieck, D.L., Bouwer, E.J. e Stone, A.T., 1992 - *Hydrogen Peroxide Use to Increase Oxidant Capacity for In Situ Bioremediation of Contaminated Soils and Aquifers: A Review*. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 9, pp. 221-242.

Parker, J.C. e Van Genuchten, M. Th, 1984a - *Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments*. Virginia Agricultural Experiment Station, Bulletin 84-3.

Parker, J.C. e Van Genuchten, M. Th, 1984b - *Flux-Averaged and Volume-Averaged Concentrations in Continuum Approaches to Solute Transport*. *Water Resources Research*, 20, pp. 866-872.

Parker, L.V., 1992 - *Suggested Guidelines for the Use of PTFE, PVC and Stainless Steel in Samplers and Well Casings*, in "Current Practices in Ground Water and Vadose Zone Investigations", Eds. D.M. Nielsen e M.N. Sara, ASTM STP 1118, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1992, pp. 217-229.

Parker, L.V., 1994 - *The Effects of Ground Water Sampling Devices on Water Quality: A Literature Review*. Ground Water Monitoring Review, Primavera de 1994, pp. 130-141.

Pekdeger, A., 1993 - *Pesticides in Soil and Groundwater*. Comunicação apresentada ao Seminário "La Zona no Saturada y la Contaminación de las Aguas Subterráneas. Teoría, Medición y Modelos", Barcelona, CIMNE, Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, 1993, 33 pp.

Portugal. Ministério do Planeamento e da Administração do Território, 1990 - *Decreto-Lei nº 74/90*: Aprova as Normas de Qualidade da Água. "Diário da República", I Série, Número 55, 7 de Março de 1990, pp. 980-1024.

Quince, J.R. e Gardner, G.L., 1982 - *Recovery and Treatment of Contaminated Ground Water. Part I*. Ground Water Monitoring Review, Verão de 1982, pp. 18-22.

Rainwater, K., Mayfield, M.P., Heintz, C. e Claborn, B.J., 1993 - *Enhanced In Situ Biodegradation of Diesel Fuel by Cyclic Vertical Water Table Movement: Preliminary Studies*. Water Environment Research, Vol. 65, nº 6, pp. 717-725.

Ram, N.M., Bass, D.H., Falotico, R. e Leahy, M., 1993 - *A Decision Framework for Selecting Remediation Technologies at Hydrocarbon-Contaminated Sites*. Journal of Soil Contamination, Vol. 2, nº 2, pp. 167-189.

RIVM/RIZA, 1991 - *Sustainable Use of Groundwater: Problems and Threats in the European Communities*. Relatório nº 600025001, National Institute for Public Health and Environmental Protection - RIVM, Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment - RIZA, Holanda, 1991, 80 pp.

Rogalla, F., Larminat, G. de, Coutelle, J. e Godart, H., 1991 - *Experience with Nitrate-Removal Methods from Drinking Water*, in "Nitrate Contamination: Exposure, Consequences and Control", Eds. I. Bogárdi e R.D. Kuzelka, Nato ASI Series, Series G:



Ecological Sciences, Vol. 30, Berlim, Springer-Verlag, pp. 369-383.

Rohmann, U. e Sontheimer, H., 1985 - *Nitrat im Grundwasser: Ursachen, Bedeutung und Lösungswege*. Karlsruhe, Druckerei G. Braun GmbH, 1985, 468 pp.

Ross, D.L., 1993 - *An Environmentalist's Perspective on Alternatives to "Pump and Treat" for Ground Water Remediation*. Ground Water Monitoring Review, Outono de 1993, pp. 92-94.

Runnells, D.D. e Larson, J.L., 1986 - *A Laboratory Study of Electromigration as a Possible Field Technique for the Removal of Contaminants from Ground Water*. Ground Water Monitoring Review, Verão de 1986, pp. 85-91.

Runnells, D.D. e Wahli, C., 1993 - *In Situ Electromigration as a Method for Removing Sulphate, Metals, and Other Contaminants from Ground Water*. Ground Water Monitoring Review, Inverno de 1993, pp. 121-129.

Saraiva, M.P.S., Barradas, J.J.M. e Marques da Silva, M., 1984 - *Aquífero Cretácico de Aveiro: Subsídios para a sua Caracterização Hidrogeológica*, in "III Simpósio de Hidrogeologia", 1984, pp. 719-731.

Schmelling, S.G., Keeley, J.W. e Enfield, C.G., 1992 - *Critical Evaluation of Treatment Technologies with Particular Reference to Pump-and-Treat Systems*, in "Contaminant Land Treatment Technologies", Ed. J.F.Rees, Elsevier Applied Science, Londres e Nova Iorque, 1992, pp. 220-234.

Senesi, N., 1993 - *Organic Pollutant Migration in Soils as Affected by Soil Organic Matter. Molecular and Mechanistic Aspects*, in "Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils", Eds. D. Petruzzelli e F.G. Helfferich, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 32, Berlim, Springer-Verlag, 1993, pp. 47-74.

SGE, 1991 - *Situación de la Contaminación por Nitratos en las Aguas Subterráneas del*

*Territorio Peninsular y Balear*. Servicio Geológico de España, Informaciones y Estudios, nº 53, Madrid, Centro de Publicaciones del Ministerio de Obras Públicas y Transportes, 1991, 71 pp.

Silva, E.A.F. da, 1989 - *Impacte Ambiental de Elementos Maiores e Vestigiais no Aquífero Superficial de Estarreja: Caracterização da Zona Envolvente do Complexo Químico*. Aveiro, Dissertação P.A.P.C.C., Universidade de Aveiro, 107 pp.

Soares, M.I.M., Belkin, S. e Abeliovich, A., 1988 - *Biological Groundwater Denitrification: Laboratory Studies*. Water Science and Technology, Vol. 20, nº 3, pp. 189-195.

Soares, M.I.M., Braester, C., Belkin, S. e Abeliovich, A., 1991 - *Denitrification in Laboratory Sand Columns: Carbon Regime, Gas Accumulation and Hydraulic Properties*. Water Research, Vol. 25, nº 3, pp. 325-332.

Solanes, M.R., 1989 - *Water Pollution Control: Legal, Economic and Institutional Issues*, in Proceedings do Simpósio Internacional "Integrated Approaches to Water Pollution Problems", Eds. Bau, J., Lobo-Ferreira, J.P.C., Henriques, J.D. e Raposo, J.O., England, Elsevier Applied Science, 1989, pp. 101-114.

Sousa, A.G.B. de, Barros, M.C. de, Santos, J. Braga dos, Sousa, V.M.P. de, Pinto, A.D. e Silva, L.C. da, 1992 - *Uma Estratégia para a Resolução dos Problemas de Poluição Hídrica em Portugal*. Prémio "Água e Progresso" da Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, Biénio 1990/92, Lisboa, 1992, 240 pp.

Staps, J.J.M., 1991 - *International Evaluation of In Situ Bioremediation of Contaminated Soil and Groundwater*, in "Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater", Ed. F. Olfenbittel, Vol. 2, Parte 2, NATO/CCMS, Report nº EPA/600/R-93/012c, Bruxelas, pp. 741-766.

- Starr, R.C. e Cherry, J.A., 1994 - *In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System*. Ground Water, Vol. 32, n° 3, pp. 465-476.
- Taylor, R.T., Hanna, M.L., Shah, N.N., Shonnard, D.R., Duba, A.G., Durham, W.B., Jackson, K.J., Knapp, R.B., Wijesinghe, A.M., Knezovich, J.P. e Jovanovich, M.C., 1993 - *In Situ Bioremediation of Trichloroethylene-Contaminated Water by a Resting-Cell Methanotrophic Microbial Filter*. Hydrological Sciences Journal, Vol. 38, n° 4, pp. 323-342.
- Thomas, J.M. e Ward, C.H., 1989 - *In Situ Bioremediation of Organic Contaminants in the Subsurface*. Environmental Science and Technology, Vol. 23, n° 7, pp. 760-766.
- Thomson, B.M., Shelton, S.P. e Smith, E., 1991 - *Permeable Barriers: A New Alternative for Treatment of Contaminated Groundwater*, in "45th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings", Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan (U.S.A.), pp. 73-80.
- Todd, D.K., 1959 - *Groundwater Hydrology*. John Wiley & Sons, 1959, 319 pp.
- Travis, C.C. e Doty, C.B., 1990 - *Can Contaminated Aquifers at Superfund Sites be Remediated?*. Environmental Science and Technology, Vol. 24, n° 10, pp. 1464-1466.
- Truesdall, A.H. e Jones, B.F., 1974 - *WATEQ - A Computer Program for Calculating Chemical Equilibria of Natural Waters*. U.S. Geological Survey Journal of Research, Vol. 2, pp. 233-248.
- Valocchi, A. J., 1985 - *Validity of the Local Equilibrium Assumption for Modelling Sorbing Solute Transport Through Homogeneous Soils*. Water Resources Research, 21(6), pp. 808-820.
- Valocchi, A. J., 1990 - *Use of Temporal Moment Analysis to Study Reactive Solute Transport in aggregate Porous Media*. Geoderma, 46 (1990), pp. 233-247.
- van der Hoek, J.P. e Klapwijk, A., 1987 - *Nitrate Removal from Ground Water*. Water Research, Vol. 21, n° 8, pp. 989-997.

van der Hoek, J.P., van der Ven, P.J.M. e Klapwijk, A., 1988 - *Combined Ion Exchange/Biological Denitrification for Nitrate Removal from Ground Water under Different Process Conditions*. Water Research, Vol. 22, nº 6, pp. 679-684.

van Genuchten, M.Th, 1981 - *Non-equilibrium Transport Parameters from Miscible Displacement Experiments*. U.S. Department of Agriculture, Salinity Laboratory, Research Report nº 119.

Varela, M., 1993 - *El Medio Físico. Relaciones Agua-Aire-Suelo*, in "La Zona no Saturada y la Contaminación de las Aguas Subterráneas. Teoría, Medición y Modelos", Eds. L. Candela e M. Varela, Barcelona, CIMNE, Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, 1993, pp. 11-27.

Vermeulen, H., Lobo-Ferreira, J.P.C. e Oliveira, M.M., 1993 - *A Method for Estimating Aquifer Recharge in DRASTIC Vulnerability Mapping*. Proceedings do Seminário "Águas Subterráneas e Ambiente", Lisboa, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, 1993, 22 pp.

von Gunten, H.R. e Hoehn, E., 1989 - *The Behaviour of Manganese during Infiltration of River Water to Groundwater*, in "Contaminant Transport in Groundwater", Eds. H.E. Kobus e W. Kinzelbach, Estugarda, IAHR/AIRH proceedings, 1989, pp. 73-74.

Vrba, J., 1989 - *Protection and Pollution of Ground Water Resources*. Department of Technical Co-Operation For Development, United Nations, Interregional Seminar on Water Quality Management in Developing Countries, ISWQM/SEM/4, 1989, 59 pp.

Wagner, B.J. e Gorelick, S.M., 1987 - *Optimal Groundwater Quality Management under Parameter Uncertainty*. Water Resources Research, Vol. 23, nº 7, pp. 1162-1174.

- Ward, C.H. e Lee, M.D., 1985 - *In Situ Technologies*, in "Ground Water Pollution Control", Eds. L.M. Canter L.W. e R.C. Knox, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan (U.S.A.), ISBN 0-87371-014-2, pp. 127-156.
- Weber, W.J. Jr., 1993 - *Transport and Fate of Pollutants in Subsurface Systems: Contaminant Sorption and Retardation*, in "Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils", Eds. D. Petruzzelli e F.G. Helfferich, Nato ASI Series, Series G: Ecological Sciences, Vol. 32, Berlim, Springer-Verlag, 1993, pp. 3-26.
- WHO, 1987a - *Groundwater Pollution: An Executive Overview of the Latin American-Caribbean Situation in Relation to Potable Water Supply*. World Health Organization. Pan American Health Organization, 1987, 38 pp.
- WHO, 1987b - *Groundwater Pollution Risk Assessment: A Methodology Using Available Data*. World Health Organization. Pan American Health Organization, 1987, 73 pp.
- Wilson, J.T., Leach, L.E., Henson, M. e Jones, J.N., 1986 - *In Situ Bioremediation as a Ground Water Remediation Technique*. Ground Water Monitoring Review, Outono de 1986, pp. 56-64.
- Wilson, S.B. e Brown, R.A., 1989 - *In Situ Bioreclamation: A Cost-Effective Technology to Remediate Subsurface Organic Contamination*. Ground Water Monitoring Review, Inverno de 1989, pp. 173-179.
- Wilson, L.G., 1990 - *Methods for Sampling Fluids in the Vadose Zone*, in "Ground Water and Vadose Zone Monitoring", Eds. D.M. Nielsen e A.I. Johnson, ASTM STP 1053, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1990, pp. 7-24.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O. e Warkentin, B.P., 1992 - *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Developments in Geotechnical Engineering, 73, Holanda, Elsevier Science Publishers B.V., 1992, 327 pp.

Zektser, I.S., Everett, L.G. e Cullen, S.J., 1992 - *Ground Water Pollution: An International Perspective*. European Water Pollution Control, Vol. 2, nº 6, pp. 15-19.

Zheng, C., 1992 - *MT3D, A Modular Three-Dimensional Transport Model*. Versão 1.5. Papadopulos S.S. and Associates, Inc., 1992.

