

Simulação numérica da contaminação da água subterrânea na envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE)

Bruna Sofia Constantino Oliveira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientadora: Maria Teresa Condesso de Melo
Co-Orientador: João Nuno da Palma Nascimento

Júri

Presidente: António Jorge Silva Guerreiro Monteiro
Orientadora: Maria Teresa Condesso de Melo
Vogal: Luís Filipe Tavares Ribeiro

Novembro 2016

Abstract

Contamination studies of the soils and water resources surrounding the Estarreja Chemical Complex (ECC) show very high values of electrical conductivity, pH values indicating both very acidic or alkaline conditions (depending on the areas), high concentrations of potentially contaminating chemicals (chloride, sulfate, nitrate, arsenic, mercury and some metals) and the trace presence of some organic compounds with high risk for Human health (aniline, benzene, nitrobenzene and vinyl chloride). Groundwater pollution is highly diffuse, associated with several sources of contamination and responsible for affecting the Aveiro Quaternary Aquifer System that is still used today for agriculture, domestic and industrial supply. The present work investigated the possible origins of the current groundwater contamination derived from pollutant emissions assuming to have a conservative behavior in their interaction with the aquifer material. The methodology used includes the development of a numerical model of groundwater flow and transport of solutes in steady state conditions and over a period of 30 years. The results confirm the interaction between groundwater and several ditches (Breja, Canedo and São Filipe) that drain the study area and the Veiros lagoon. The work concluded that both i) the locations of the old pyrite sludge parks and the current calcium hydroxide sludge park and ii) the waterways with contaminated sediments represent important sources of groundwater contamination, contributing also for the current contamination plume.

Keywords: Groundwater, Estarreja Chemical Complex, contamination, numerical simulation, Aveiro Quaternary Aquifer System

Resumo

Os estudos atuais da contaminação dos solos e recursos hídricos da zona envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE) revelam valores de condutividade elétrica muito elevados, pH indicadores de acidez ou alcalinidade elevadas (dependendo das áreas), concentrações muito elevadas de elementos químicos potencialmente contaminantes (cloretos, sulfatos, nitratos, arsénio, mercúrio e alguns metais) e a presença vestigial de alguns compostos orgânicos com risco elevado para a saúde humana (anilina, benzeno, nitrobenzeno e cloreto de vinilo). A poluição das águas subterrâneas é muito difusa e na zona está associada a origens diversas, sendo tão mais grave porque afeta o Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro que ainda hoje em dia é utilizado localmente para a agricultura, consumo doméstico e industrial. No âmbito desta dissertação de mestrado foram investigadas as possíveis origens da contaminação atual das águas subterrâneas, gerada por emissões de poluentes que se assumem como conservativos na sua interação com o material aquífero, utilizando um modelo de simulação numérica do fluxo subterrâneo e transporte de massa em estado estacionário e durante um período de tempo de 30 anos. Os resultados confirmam a interação da água subterrânea com as diversas valas (Breja, Canedo e São Filipe) que drenam a área de estudo e a lagoa de Veiros e conclui-se que, tanto as áreas dos antigos parques de lamas de pirites e atual parque de lamas de hidróxido de cálcio, assim como as valas com sedimentos contaminados constituem focos de contaminação da água subterrânea e contribuem para pluma de contaminação observada atualmente.

Palavras-chave: Água subterrânea, Complexo Químico de Estarreja, Contaminação, Simulação numérica, Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro.

Agradecimentos

No decorrer deste trabalho, destacam-se várias pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a sua concretização e às quais gostaria de agradecer.

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus orientadores pela paciência mas principalmente pela grande ajuda que me deram, por todo o conhecimento transmitido e principalmente pelo esforço pessoal e profissional que fizeram durante a exaustiva revisão da dissertação. À Doutora Teresa Melo, por ter sempre uma palavra de incentivo e por ter me ajudado em todas as fases estando sempre presente para que conseguisse avançar o mais rápido possível principalmente no modelo onde surgiram tantas dúvidas. Ao Doutor João Nascimento que mesmo estando longe esteve sempre em contacto e pela sua análise crítica sobre o modelo demonstrando qual seria o melhor caminho para obter os resultados finais. Foram muito para além de uma mera orientação. Ao Filipe Miguéns pela ajuda disponibilizada durante a elaboração do modelo.

Ao Prof. Doutor Manuel Marques da Silva por disponibilizar o seu tempo para uma visita de campo à área de estudo e por me transmitir tanto conhecimento.

Agradecer à Carolina por ter estado sempre presente e pela preocupação. Àqueles que estiveram comigo desde o início, à Daniela S. pelo excesso de paciência que teve comigo principalmente sempre que o trabalho era muito, à Margarida e à Daniela C. que procuraram sempre demonstrar o seu apoio nesta fase e pelos momentos descontraídos que proporcionaram, ao João, à Cláudia, à Rita P., ao Carlos, ao Dinis e à Joana. Todos de uma forma ou de outra demonstraram a sua amizade e ajudaram a que estes 5 anos fossem sempre para recordar.

Finalmente, quero agradecer aos meus pais e à minha irmã que foram fundamentais para que concretizasse este objetivo e por serem um exemplo de persistência e de que basta lutar pelos nossos sonhos que conseguimos tudo!

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento	2
1.2 Estudos de contaminação e remediação	7
1.3 Objetivos.....	9
2. Metodologia.....	11
3. Caracterização da zona de estudo.....	13
3.1 Solos.....	13
3.2 Geologia	13
3.3 Geomorfologia e hidrologia	16
3.4 Hidrogeologia.....	16
3.4.1 Propriedades Hidráulicas	17
3.4.2 Piezometria.....	18
3.4.3 Recarga e descarga subterrânea	20
3.4.3.1 Processos e quantificação da recarga	20
3.4.3.2 Processos de descarga	21
3.5 Qualidade da água subterrânea.....	22
3.5.1 Composição química natural.....	22
3.5.2 Contaminação da água subterrânea	23
4. Modelo numérico do fluxo subterrâneo.....	27
4.1 Introdução.....	27
4.2 Objetivo do modelo.....	30
4.3 Modelo Conceptual.....	31
4.4 Desenho do modelo numérico.....	34
4.4.1 Área a modelar e regime de simulação.....	34
4.4.2 Discretização da Malha	34
4.4.3 Parâmetros Hidráulicos	36
4.4.4 Condições de fronteira	37
4.4.5 Níveis piezométricos iniciais.....	39
4.5 Limitações do modelo de fluxo	39
4.6 Execução do modelo	40
5. Modelo de transporte	51
5.1 Introdução.....	51
5.2 Mecanismos de transporte de solutos.....	51
5.2.1 Advecção	51
5.2.2 Difusão molecular	52
5.2.3 Dispersão mecânica	53

5.2.4	Sorção	54
5.2.5	Degradação	54
5.2.6	Equação de advecção-dispersão	54
5.3	Objetivos da modelação de transporte	55
5.4	Desenho do modelo de transporte	55
5.4.1	Condições iniciais	55
5.4.2	Parâmetros do modelo	55
5.4.3	Simplificações e limitações	56
5.5	Execução e calibração	56
5.6	Resultados	57
5.7	Conclusões	65
6.	Conclusões Finais	67
6.1	Modelo de fluxo subterrâneo	67
6.2	Modelo de transporte	69
6.3	Medidas de minimização e estudos futuros	70
7.	Bibliografia	73
8.	Anexos	77
8.1	Dados litológicos para a construção das unidades hidrogeológicas	79

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Localização da área de estudo na envolvente do Complexo Químico de Estarreja.	3
Figura 1.2 - Vista aérea do Complexo Químico de Estarreja onde é visível o parque de lamas de hidróxido de cálcio da empresa CIRES (área a cinzento no centro da imagem).	4
Figura 1.3 - Parque de lamas de hidróxido de cálcio da empresa CIRES.	4
Figura 1.4 - Área de estudo na envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE) com indicação das principais valas de drenagem (Breja, Canedo e São Filipe), Esteiro de Estarreja, Lagoa de Veiros e das localizações aproximadas das antigas condutas de transporte de efluentes líquidos para o Esteiro de Estarreja segundo Neves (2015).	6
Figura 1.5 – Fotografia de uma parte do troço cimentado da Vala de São Filipe.	7
Figura 1.6 – Aterro ERASE segundo Costa, et al. (2001).	8
Figura 2.1 – Diagrama de fluxo da metodologia usada no estudo da contaminação das águas subterrâneas na envolvente do Complexo Químico de Estarreja usando um modelo de fluxo subterrâneo e transporte de massa.	12
Figura 3.1 – Geologia da área de estudo (a informação geológica foi digitalizada por Ordens (2007) a partir da Carta Geológica de Portugal, folha nº 13 – C - Ovar (escala 1:50000).	13
Figura 3.2 – Afloramento do substrato rochoso junto ao limite Este da zona de estudo.	14
Figura 3.3 - Modelo tridimensional da litoestratigrafia da área de estudo proposto por Ordens (2007). Escala vertical com um exagero de 10x.	15
Figura 3.4 – Modelo tridimensional das unidades hidrogeológicas da área de estudo proposto por Ordens (2007). Escala vertical com um exagero de 10x.	16
Figura 3.5 – Piezometria do aquífero superficial do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro na área de estudo.	19
Figura 3.6 – Piezometria do aquífero da Base do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro na área de estudo.	20
Figura 3.7 – Fotografia da Lagoa de Veiros, uma das áreas de descarga natural do nível aquífero superficial, em Abril 2016.	22
Figura 3.8 – Comparação entre as distribuições das concentrações dos constituintes maioritários das águas amostradas do aquífero superficial e as respetivas concentrações naturais nas águas subterrâneas (linha azul no gráfico) e na água da chuva (linha roxa) (Neves, 2015).	23
Figura 3.9 – Comparação entre a pluma de contaminação das águas subterrâneas mapeada por Ordens (2007) recorrendo a métodos geofísicos (dados da campanha eletromagnética (EM34) e os valores de condutividade elétrica medidos em amostras de água subterrânea.	25
Figura 4.1 - Processo de desenvolvimento do modelo de fluxo.	30
Figura 4.2 - Modelo conceptual da área de estudo com um exagero de 10 vezes da cota vertical.	31
Figura 4.3 - Área modelada com pontos de observação representados assim como as valas de drenagem, lagoa de Veiros e as estruturas inerente ao CQE.	33
Figura 4.4 - Discretização horizontal com 95 colunas e 102 linhas igualmente espaçadas.	35
Figura 4.5 - Discretização horizontal com 95 colunas e 11 linhas igualmente espaçadas.	36
Figura 4.6 - Limites naturais no aquífero da base do Quaternário e aquífero da base do Quaternário e aquífero da base do Quaternário e aquífero da base do Quaternário pela emersão do substrato rochoso.	38
Figura 4.7 - Isopiezas com execução do modelo com recarga de 220 mm/ano considerando apenas a camada mais superficial.	41
Figura 4.8 – Resultados do modelo de fluxo com as respetivas influências e pontos de observação.	43
Figura 4.9 - Diagrama com a reta de calibração para comparar níveis observados em cenário real com níveis calculados no modelo em pontos de observação.	44

Figura 4.10 - Comportamento do fluxo em profundidade para o aquífero da base do Quaternário.....	44
Figura 4.11 - Vista vertical do comportamento de fluxo em todo sistema onde é perceptível a influência da lagoa de Veiros.....	45
Figura 4.12 - Balanço hídrico do fluxo subterrâneo da área de estudo.	46
Figura 4.13 - Balanço do fluxo hídrico para a zona 1 - aquífero superficial.....	48
Figura 4.14 - Balanço do fluxo hídrico para a zona 2 - aquífero 48	48
Figura 4.15- Balanço do fluxo hídrico para a zona 3 - aquífero da base do Quaternário.....	49
Figura 5.1 - Mapa da condutividade elétrica aparente da medida V20 para uma profundidade de investigação teórica de 25,3 m (Ordens, 2007).	58
Figura 5.2 - Mapa da condutividade elétrica aparente da medida H20 para uma profundidade de investigação teórica de 11,8 m (Ordens, 2007).	58
Figura 5.3 - Pluma de contaminação aos 10 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 5 000 mg/L.....	59
Figura 5.4 - Pluma de contaminação aos 20 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 5 000 mg/L.....	60
Figura 5.5 - Pluma de contaminação aos 30 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 5 000 mg/L.....	60
Figura 5.6 - Pluma de contaminação aos 10 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L.....	61
Figura 5.7 - Pluma de contaminação aos 20 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L.....	62
Figura 5.8 - Pluma de contaminação aos 30 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L.....	62
Figura 5.9 - Pluma de contaminação aos 10 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L com pontos de contaminação junto à vala do Canedo.	63
Figura 5.10 - Pluma de contaminação aos 20 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L com pontos de contaminação junto à vala do Canedo.	64
Figura 5.11 - Pluma de contaminação aos 30 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L com pontos de contaminação junto à vala do Canedo.	64

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Valores estatísticos de condutividade hidráulica (m/dia) obtidos em furos nas imediações ou no interior do CQE.....	18
Tabela 3.2 – Valores de recarga do aquífero superior calculados através dos vários métodos e utilizando valores de precipitação de Estarreja	21
Tabela 4.1 - Camadas litoestratigráficas e respetivas unidades hidrogeológica da massa de água do aquífero do Quaternário de Aveiro na zona de estudo.	32
Tabela 4.2 - Propriedades hidráulicas para cada unidade hidrogeológica durante a simulação do fluxo de águas subterrâneas da área de estudo. K_h – condutividade hidráulica horizontal, K_v – Condutividade hidráulica vertical, S_s – armazenamento específico, S_y – rendimento específico, ϕ_e – porosidade eficaz	36
Tabela 4.3 - Caracterização de parâmetros das valas de drenagem e da lagoa de Veiros. $F(z)$ – nível piezométrico, z – cota.....	38
Tabela 4.4 - Dados para o método iterativo	40
Tabela 4.5 - Valores calibrados dos parâmetros selecionados. K_h – Condutividade hidráulica horizontal, K_v – Condutividade hidráulica vertical	42
Tabela 4.6 - Balanço hídrico do fluxo subterrâneo da área de estudo	45
Tabela 4.7 - Balanço do fluxo hídrico em termos de fluxo incluindo a interação das unidades aquíferas	46
Tabela 5.1 - Valores estabelecidos para os vários tipos de dispersividades.....	56

Lista de Equações

4.1.....	28
4.2.....	28
4.3.....	28
4.4.....	29
4.5.....	29
4.6.....	29
4.7.....	29
4.8.....	38
5.1.....	51
5.2.....	52
5.3.....	52
5.4.....	53
5.5.....	53
5.6.....	53
5.7.....	53
5.8.....	54

1. Introdução

A água está distribuída sob diversas formas e em diversos locais do planeta Terra, sendo nos oceanos e sob a forma de água salgada que se concentra a maior parte (97%). A água subterrânea armazenada em profundidade e resultante da infiltração da água que atinge a zona saturada recarregando os aquíferos constitui menos de 2%. Essa recarga subterrânea pode ser direta a partir da infiltração da precipitação ou diferida a partir de massas de água superficial, como os rios ou lagos, ou mesmo por conexão hidráulica com outros níveis aquíferos. Os diferentes processos de recarga de um sistema aquífero são essenciais para garantir a sustentabilidade dos recursos de água subterrânea. Mas associada à infiltração da água de recarga, os aquíferos podem receber diversas substâncias potencialmente contaminantes como fertilizantes, compostos orgânicos e inorgânicos de origem agrícola e industrial e que com frequência são detetados nas massas de água subterrânea, principalmente nas mais superficiais e vulneráveis, como é o caso da massa de água correspondente ao Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro. A água é conhecida por ser um excelente solvente que interage com as formações geológicas por processos de interação água-rocha, podendo dissolver diversos íons e substâncias integrando-as na sua composição química e na circulação de água subterrânea. Mas a água é também um ótimo meio de transporte e no caso de contaminantes conservativos, a estrutura química destes solutos mantém-se ao longo de todo o circuito de fluxo superficial e subterrâneo.

Estas massas de água subterrânea por terem uma grande importância, pois são usadas não só para consumo humano, agrícola, pecuário e industrial, como têm também com frequência ecossistemas associados, têm que cumprir critérios de qualidade ambiental que assegurem que a água pode ser usada sem riscos nem tratamentos significativos para os fins a que se destina. A Diretiva 2000/118/CE de 12 Dezembro de 2006 relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração é o principal instrumento da Política da União Europeia relativa à água subterrânea, estabelecendo um quadro de ação comunitária para a sua proteção e que inclui medidas específicas, já previstas nos números 1 e 2 do artigo 17.º da Diretiva Quadro da Água (Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000)). Essas medidas passam pela criação de critérios para a avaliação do estado químico das águas subterrâneas e para a identificação e inversão de tendências do aumento da concentração de poluentes.

Esta Diretiva da Água Subterrânea, refere ainda, para o caso da tendência da concentração de poluentes, que os Estados-Membros devem inverter essas tendências que podem apresentar um risco para a saúde humana e qualidade dos ecossistemas associados, tendo como objetivo a redução progressiva da poluição e a prevenção da deterioração destas massas de água. Para isso, é necessário monitorizar e avaliar essas tendências, estabelecendo limiares aplicáveis ao bom estado químico das águas subterrâneas e limitar a introdução de poluentes nestas águas.

As águas subterrâneas garantem atualmente cerca de 65% da água destinada ao consumo humano na Europa. No entanto, as diversas pressões do ponto de vista da quantidade (exploração não sustentável dos recursos) e da qualidade (contaminação) exigem medidas de proteção adequadas e

metodologias de análise e investigação que permitam interpretar os comportamentos atuais e simular a evolução das diversas características no futuro.

A utilização de modelos matemáticos de simulação de fluxo subterrâneo e transporte de contaminantes é uma ferramenta atual e que aumenta a capacidade de interpretação e análise do estado qualitativo e quantitativo de uma massa de água subterrânea. No entanto, a construção destes modelos exige informação hidrogeológica adequada e dados de monitorização que permitam a sua correta calibração e que para que se aproximem da realidade.

A construção correta destes modelos passa por compreender as direções de fluxo real do sistema aquífero e de que forma é influenciado pelas interações com linhas de água e massas de água superficiais, assim como, perceber de que forma as características hidrogeológicas associadas ao sistema influenciam a circulação de água subterrânea.

Em sistemas aquíferos contaminados como o Quaternário de Aveiro, a utilização de modelos matemáticos de simulação de fluxo subterrâneo e transporte de contaminantes justifica-se para (1) identificar possíveis origens da contaminação; (2) caracterizar as interações de água entre diversos níveis aquíferos; (3) quantificar as interações entre as linhas de água e lagoas e o sistema aquífero e identificar o seu papel no transporte de contaminantes; e, (4) testar hipóteses para a atenuação da contaminação.

No âmbito desta tese de Mestrado foi selecionada a área envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE), localizado na parte norte do sistema aquífero Quaternário de Aveiro e que é conhecida por apresentar problemas de contaminação da água subterrânea, relacionados não só com a atividade industrial (poluição pontual e difusa) mas também agrícola (poluição difusa). A ideia é construir um modelo matemático de simulação de fluxo subterrâneo, calibrá-lo com os dados de monitorização de níveis freáticos existentes e associá-lo a um modelo de transporte, para tentar reproduzir as plumas de contaminação da água subterrânea que têm vindo a ser documentadas por diversos autores (Leitão, 1996; Ordens, 2007; Neves, 2015) e determinar as suas possíveis origens.

1.1 Enquadramento

Situada a noroeste de Portugal, a área de estudo está localizada nas proximidades da cidade de Estarreja, no distrito de Aveiro, a cerca de 15 km a norte da capital de distrito (Aveiro) (Figura 1.1). Da área envolvente faz parte a Ria de Aveiro, conhecida pela vida selvagem e pelos recursos disponibilizados para atividades piscatórias e agrícolas. Além destas atividades, existe também a atividade industrial nomeadamente a indústria química (Complexo Químico de Estarreja) que tem um papel importante no desenvolvimento económico da região.

O desenvolvimento industrial e a urbanização da região colocaram durante muitos anos diversas pressões sobre as massas de água superficiais e subterrâneas da região, devido a descargas de efluentes industriais e domésticos para as linhas de água e a negligente acumulação no solo de resíduos potencialmente contaminantes sem qualquer tipo de tratamento ou confinamento. Embora atualmente as empresas tenham minimizado os impactos associados à sua atividade industrial no

passado e tenham implementado programas de monitorização de solos e águas subterrâneas, o passivo ambiental ainda é hoje em dia responsável por problemas graves de contaminação nas águas subterrâneas do sistema aquífero Quaternário de Aveiro.

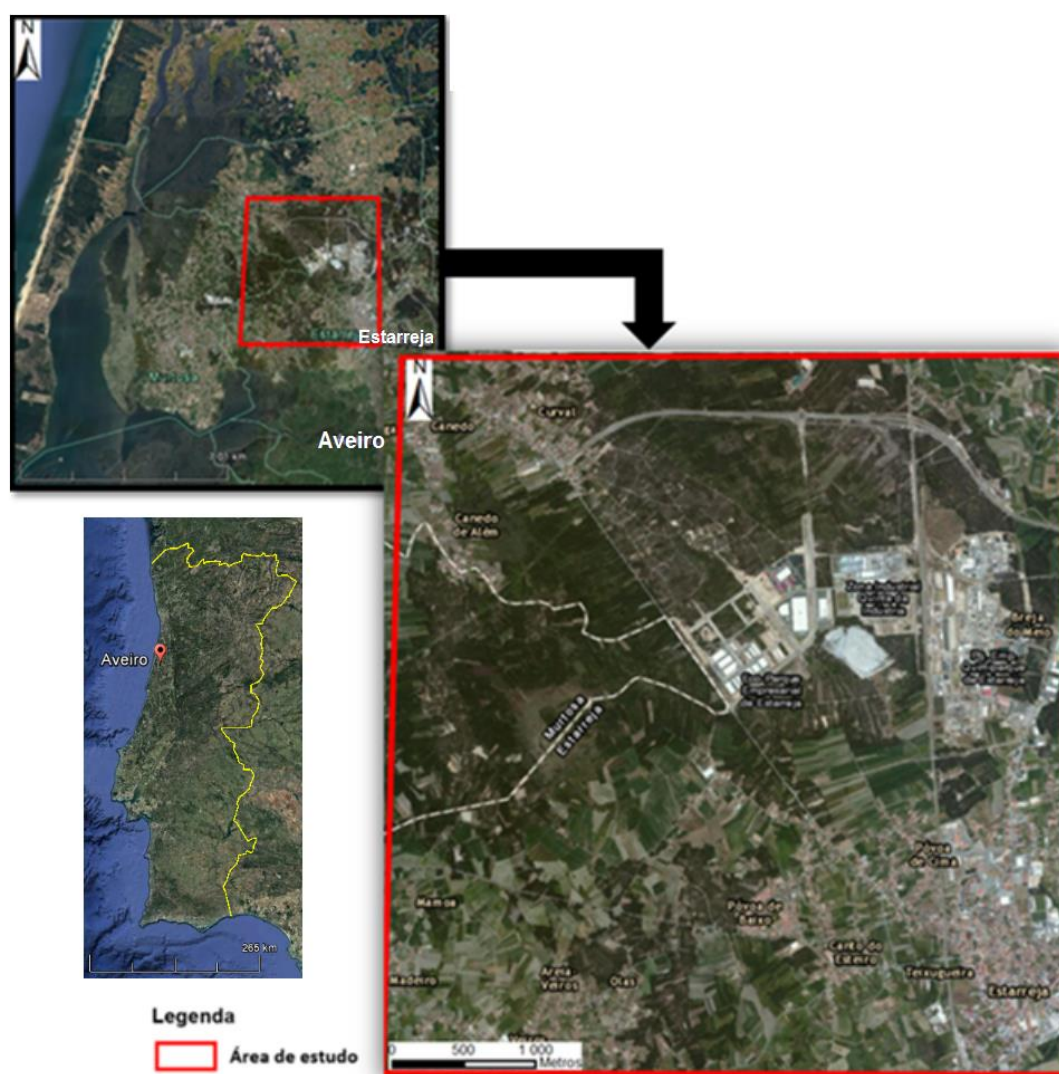


Figura 1.1 - Localização da área de estudo na envolvente do Complexo Químico de Estarreja.

Na área de estudo existe o Complexo Químico de Estarreja (CQE) com uma área de aproximadamente 2 km² e que está situado a 1 km a norte de Estarreja (Figura 1.2). Esta unidade industrial teve origem nos anos 30 com a instalação da Sapec que produzia cloro e soda e que teve um grande desenvolvimento depois da II Guerra Mundial com a produção de amoníaco que era usado na agricultura. Mais tarde, devido à linha de caminho-de-ferro que liga Lisboa e Porto começaram a ser enviadas pirites moídas para Estarreja, a partir das minas existentes no Alentejo que no CQE, nomeadamente na Uniteca, eram convertidas em ácido sulfúrico (Nunes, 2005). Por esta razão, o CQE foi considerado na época uma das principais referências da indústria química em Portugal contribuindo para o desenvolvimento económico não só regional como também nacional.



Figura 1.2 - Vista aérea do Complexo Químico de Estarreja onde é visível o parque de lamas de hidróxido de cálcio da empresa CIRES (área a cinzento no centro da imagem).

A Uniteca produziu, desde 1956, sódio e compostos clorados, como o ácido clorídrico que partia do sal de rocha e era decomposto por células eletrolíticas usando cátodos de mercúrio. Este processo contribuiu para uma das fontes de contaminação de águas subterrâneas, pois estes compostos clorados eram depositados nas imediações da fábrica.

A CIRES começa a sua produção de resinas sintéticas em PVC (polímero de cloreto de vinilo) e VCM (monómero de cloreto de vinilo), em 1963. Ao longo dos anos, o tratamento do VCM permitiu a produção de lamas de hidróxido de cálcio que foram depositados a céu aberto sem qualquer condicionamento num parque com cerca de 5 hectares (Costa *et al.*, 2001) (Figura 1.3). Atualmente, essas lamas têm uma ação corretora sobre o pH ácido que resultou da oxidação das pirites e outros efluentes ácidos, promovendo a precipitação de metais.



Figura 1.3 - Parque de lamas de hidróxido de cálcio da empresa CIRES.

Em 1973, um acordo entre a Sacor (hoje integrada na Galp) e o Amoníaco Portugal (integrado atualmente no Grupo CUF) permitiu que fosse desenvolvida uma unidade petroquímica de aromáticos em Matosinhos, a Petrogal, com a produção de benzeno e tolueno que, por sua vez, seriam enviados para Estarreja para serem transformados em anilina e TNT, respetivamente. Mais tarde, em 1978, foi iniciada pela Anilina de Portugal a produção de anilina que permitia consolidar outras unidades industriais da região que não estavam a conseguir progredir devido a custos elevados. Este composto passa a proporcionar um grande desenvolvimento das principais empresas presentes no CQE permitindo em termos económicos a produção de outros compostos.

Assim, em resumo:

- A Uniteca produzia hidrogénio para a Anilina de Portugal, cloretos e soda que eram fornecidos à Dow Portugal e ácido sulfúrico (H_2SO_4 a 98%) para a Aliada Química Portugal que por sua vez produzia sais de alumínio.
- A Air Liquide também fornecia hidrogénio à empresa Anilina de Portugal e monóxido de carbono à Dow Portugal.
- Na Dow Portugal a partir de 1982 passa a ser produzido o metil-di-isocianato (MDI) e com isso o CQE torna-se finalmente rentável pois anilina não foi o suficiente para estabilizar o CQE a nível económico até àquela data.
- A Quimigal produzia sulfato de amónio ($(NH_4)SO_4$) e mais tarde passa a integrar o Grupo CUF assim como a Uniteca.

Mais tarde, com a redução no consumo de amoníaco produzido em Portugal devido à entrada do país na União Europeia (EU) em 1986 e a entrada de fornecedores estrangeiros mais competitivos, contribuíram para a diminuição drástica da produção de nitrobenzeno (MNB) e anilina (Nunes, 2005). O sulfato de amónio deixa de ser comercializado em Portugal pela sua falta de rentabilidade e a anilina passa a ser produzida por um método mais rentável, a nitrificação adiabática. Este processo rentabiliza o uso do ácido sulfúrico contribuindo para uma nova fase de expansão da Quimigal. Ao longo dos anos a produção de benzeno foi crescendo devido à Petrogal e também a produção de anilina, soda e cloro usados pela Dow Portugal.

De salientar que, durante anos as empresas presentes no CQE produziram grandes quantidades de resíduos, como lodos resultantes do tratamento de efluentes e que contêm elementos potencialmente contaminantes como o arsénio, chumbo, cobre ou zinco, e que foram depositados diretamente no solo sem qualquer impermeabilização. Os efluentes líquidos também foram descarregados durante muitos anos sem qualquer tratamento nas diversas valas que drenam a área (vala de São Filipe, vala da Breja e vala do Canedo) ou em condutas que transportavam este efluentes industriais até ao Esteiro de Estarreja (Ferreira da Silva, 1989) (Figura 1.4). O problema é agravado quando estes poluentes chegam a campos de cultivo devido ao uso da água destas valas e ao Esteiro de Estarreja, um ramo do rio Antuã e com ligação à Ria de Aveiro.

A vala de Breja com cerca de 3 km fica localizada a noroeste do CQE em direção ao rio Fontela, a vala de São Filipe que está a oeste do CQE e a sul do parque de lamas de hidróxido de cálcio da empresa CIREs, tem uma extensão de 5,2 km. E, a fazer a ligação entre esta última e a lagoa de Veiros está a vala do Canedo, com um comprimento aproximado de 4,3 km. A lagoa de Veiros tem uma área de cerca de 26 ha.

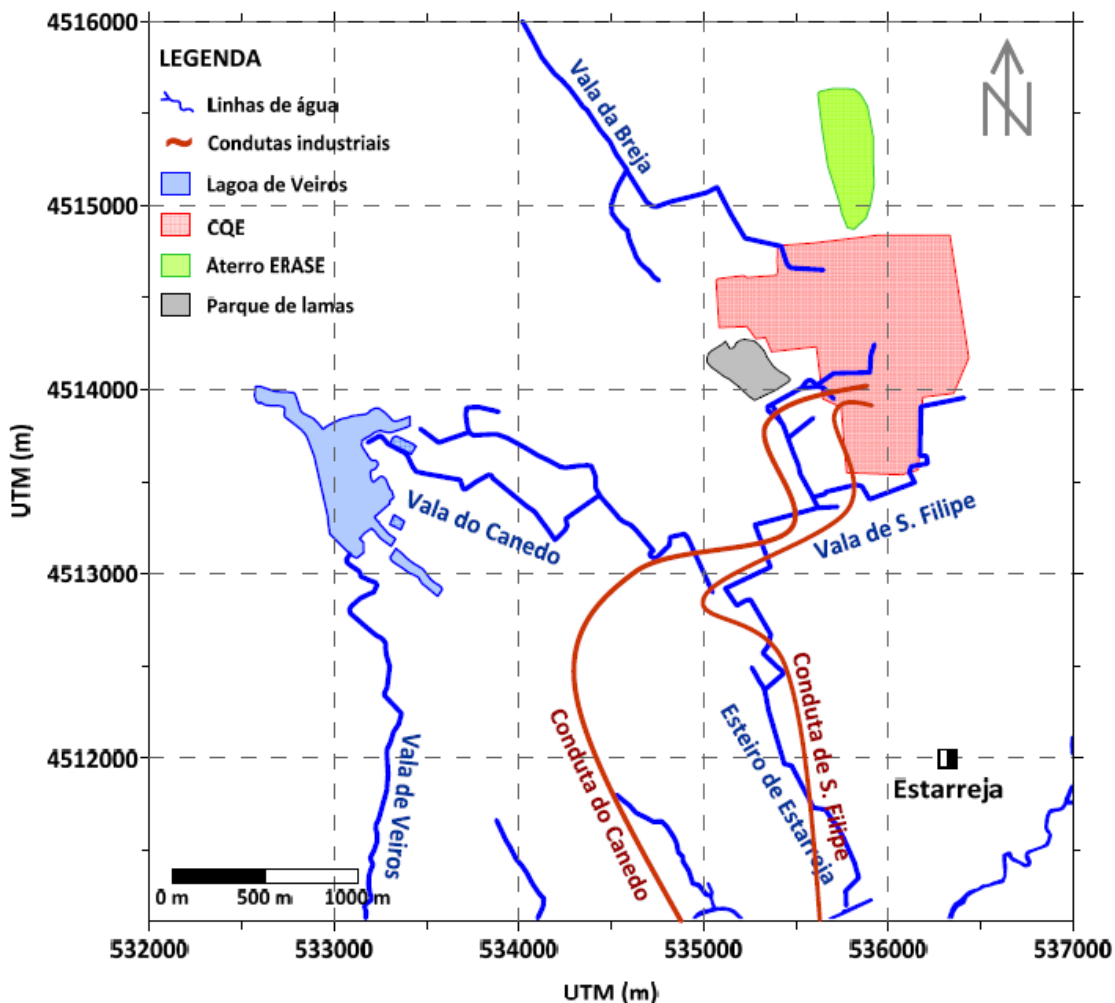


Figura 1.4 - Área de estudo na envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE) com indicação das principais valas de drenagem (Breja, Canedo e São Filipe), Esteiro de Estarreja, Lagoa de Veiros e das localizações aproximadas das antigas condutas de transporte de efluentes líquidos para o Esteiro de Estarreja segundo Neves (2015).

Parte de estas valas foram parcialmente cimentadas para tentar minimizar o impacto ambiental causado pela circulação de efluentes com anilina, benzeno, clorobenzeno, nitrobenzeno, arsénio, mercúrio, zinco e chumbo vindos das diversas empresas do CQE (Figura 1.5). Com o passar dos anos, episódios de inundação e rotura nas condutas constituíram novos focos de contaminação para os solos e águas da região.



Figura 1.5 – Fotografia de uma parte do troço cimentado da Vala de São Filipe.

1.2 Estudos de contaminação e remediação

A zona de Estarreja tem sido alvo de vários estudos de contaminação, por apresentar um dos polos de indústria química mais importantes de Portugal e estar localizada numa região com um sistema aquífero muito vulnerável devido à reduzida profundidade do nível freático e à elevada permeabilidade do solo e a zona não saturada. Esses estudos contemplaram solos, águas subterrâneas e valas e também têm sido feitas diversas tentativas de remediação de contaminações provocadas no passado, como a remediação ambiental da vala de São Filipe.

Refira-se que os primeiros estudos centram-se na análise da contaminação de sedimentos por mercúrio por Hall *et al.* (1985, 1987, 1988). Nos anos seguintes, diversas investigações se dedicaram ao estudo contaminação de solos, sedimentos e águas subterrâneas por mercúrio e outros metais pesados na região de Estarreja (Fonseca, *et al.* (1992); Inácio (1993); Inácio, *et al.* (1998); Costa, *et al.* (2001); Cascão (2007); Reis (2008); Cachada, *et al.* (2008); Pereira, *et al.* (2009). Barradas (1992), Ferreira da Silva (1989) e Taunt (2001) apresentam já estudos que incluem a referência à contaminação das águas subterrâneas na zona envolvente do CQE.

O aquífero superficial do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro também foi alvo de estudos mais detalhados com o objetivo de analisar a contaminação desta massa de água. No trabalho de Leitão (1996) é caracterizada a contaminação das águas subterrâneas e é desenvolvida uma metodologia para o planeamento e desenvolvimento de estudos de reabilitação de aquíferos poluídos. O objetivo

principal do estudo centra-se na análise e na sistematização das técnicas disponíveis para a reabilitação de águas subterrâneas poluídas. A cartografia detalhada da pluma de contaminação dos solos e águas subterrâneas na envolvente ao CQE é feita por Ordens (2007) que valida com dados de hidroquímica. Este mesmo autor desenvolve os primeiros modelos tridimensionais (litoestratigráfico e hidrogeológico) para a área de estudo e que servirão de base a este trabalho. Em 2013, um estudo apresentado pelo LNEC tinha o objetivo de compreender a evolução da qualidade das águas subterrâneas nas últimas décadas junto ao CQE e foi desenvolvido um modelo para servir de ferramenta de gestão para simular a situação atual e explorar cenários futuros, apontando diretrizes no processo de reabilitação da área (Leitão *et al.*, 2013). Outra investigação relevante relacionada com a contaminação de águas subterrâneas na zona de Estarreja é a pesquisa de Neves (2015) que teve como objetivo principal perceber a evolução natural da pluma de contaminação e onde é desenvolvido também um modelo de fluxo subterrâneo.

Nos últimos anos têm sido promovidas medidas de minimização da poluição no interior e área envolvente do CQE nomeadamente, o projeto ERASE (2000), promovido pela Empresa para a Regeneração Ambiental dos Solos de Estarreja e que inclui a construção de uma estrutura de confinamento de resíduos industriais que tinham sido deixados a céu aberto ao longo de décadas e, alguns estudos para avaliar o impacte ambiental da remoção de solos contaminados das valas hidráulicas do entorno do CQE para aterro industrial adequado (Figura 1.6).

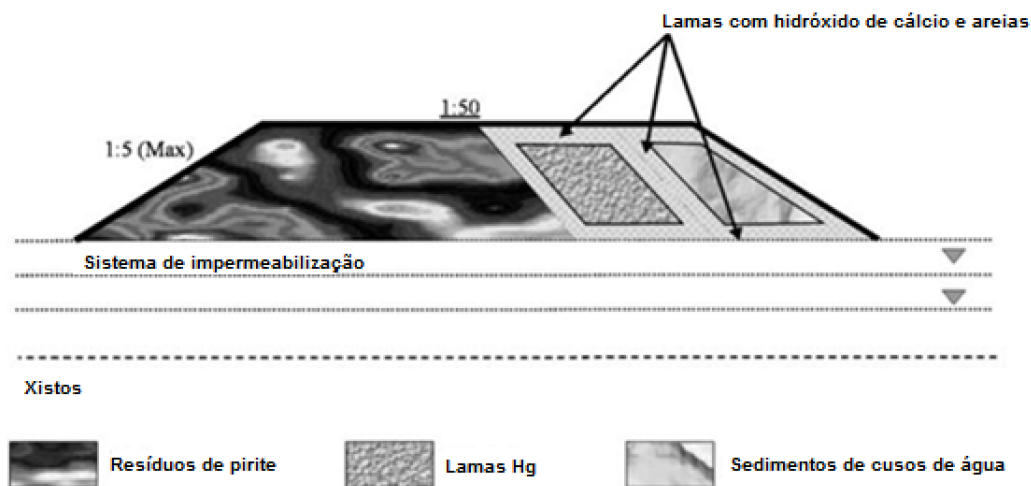


Figura 1.6 – Aterro ERASE segundo Costa, *et al.* (2001)

Os primórdios do projeto ERASE estiveram relacionados com os problemas de contaminação verificados em solos, águas subterrâneas e em bivalves da Ria de Aveiro. Inicialmente, os estudos eram focados no mercúrio devido à doença Minamata que tinha mostrado os efeitos nocivos do mercúrio não só para a saúde humana mas também para os ecossistemas da região (Hall *et al.*, 1987). Segundo vários estudos o mercúrio estava presente no Esteiro de Estarreja (Pereira *et al.*, 1997) em solos, sedimentos e águas subterrâneas (Barradas, 1992) e em solos no interior da área do CQE (Ferreira, 1993). Além do mercúrio, o arsénio teve uma elevada representatividade em solos e sedimentos junto da lagoa de Veiros (Costa *et al.*, 2001).

O projeto ERASE permitiu construir um aterro numa área para onde foram levados os resíduos de pirites depositados durante décadas sem qualquer confinamento e com origem na produção de ácido sulfúrico na Quimigal. Este novo aterro é constituído por três partes: resíduos de pirite, lamas de mercúrio e sedimentos vindos de cursos de água e do Esteiro de Estarreja. O hidróxido de cálcio, com origem da empresa CIRES, misturado com areias tem como principal função a neutralização do ácido do líquido percolado e separar as três partes existentes no aterro. A construção deste aterro não é a solução perfeita mas permitiu reduzir a carga contaminante na zona do foco de contaminação associado às lamas de pirites. No entanto, esta zona não foi nunca remediada pelo que ainda hoje constitui um foco de contaminação.

1.3 Objetivos

Este trabalho integra os dados geológicos, hidrogeológicos e de qualidade de água disponíveis para a área de estudo com base na interpretação de sondagens para a captação de água subterrânea no aquífero superficial e o profundo (Base do Quaternário) do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro e desenvolve um modelo de fluxo subterrâneo e transporte de massa com os seguintes objetivos:

- Simulação e calibração do modelo de fluxo subterrâneo com teste de diferentes condições de fronteira, valores de recarga subterrânea e intervalos de valores de parâmetros hidrogeológicos, nomeadamente a transmissividade;
- Estudo da interação do fluxo subterrâneo com as valas de drenagem e/ou linhas de água da área de estudo;
- Avaliação do papel da lagoa de Veiros no escoamento subterrâneo;
- Simulação do transporte de contaminantes para o pior cenário, assumindo fonte permanente e retardação nula (conservativos) e identificando possíveis locais (valas e parques de lamas) como fontes de contaminação. Desta forma, permite avaliar a evolução natural da contaminação das águas subterrâneas e assim a forma e a persistência da pluma de contaminação ao longo de um período de tempo de 30 anos;
- Avaliação do papel das valas de drenagem e/ou linhas de água da área de estudo e da lagoa de Veiros no transporte de contaminantes;
- Avaliação do risco de contaminação do aquífero profundo;
- Sugestão de medidas de minimização.

2. Metodologia

Este estudo inicia-se com uma visita de campo à zona de estudo e pela revisão bibliográfica dos principais estudos realizados sobre os problemas de contaminação na região, com principal ênfase dos estudos de solos e águas subterrâneas.

Numa segunda fase procedeu-se à organização e tratamento da informação hidrogeológica disponível para o desenho do modelo conceptual e construção do modelo de fluxo. A base do modelo são as três unidades hidrogeológicas, o aquífero superficial, o aquífero e o aquífero da base do Quaternário. Nestas três unidades são consideradas todas as características conhecidas de forma a simular o fluxo subterrâneo o mais aproximado possível à realidade. Para construir essas unidades foram obtidas 37 sondagens com a informação da litologia da área até ao substrato rochoso e tratadas num sistema de informação geográfica (Anexo 8.1).

Depois da construção do modelo, inicia-se o processo de simulação do fluxo subterrâneo, recorrendo ao programa MODFLOW (Harbaugh, 2005) e ajustando as condições de recarga, definição das fronteiras e as propriedades hidráulicas das principais unidades hidrogeológicas. Tendo por base a piezometria da região considerou-se a simulação do sistema aquífero em regime permanente, sendo realizada a calibração do modelo com dados medidos de 79 pontos de água.

Após a simulação e calibração do fluxo subterrâneo, são estabelecidas zonas de possíveis focos de contaminação e assume-se que se tratam de contaminantes conservativos, pelo que a interação com o meio e os processos de atenuação por degradação são mínimos. Para a simulação do modelo de transporte utilizou-se o programa MT3DMS (Zheng, 2010), e os resultados foram comparados com os dados de hidroquímica disponíveis (Ordens, 2007; Neves, 2015) e os resultados da cartografia das plumas de contaminação por métodos geofísicos (Ordens, 2007). Validaram-se possíveis origens da contaminação e testaram-se diferentes intervalos de tempo de simulação para avaliar a evolução da pluma de contaminação.

Nas conclusões, foram analisados os resultados e as limitações da metodologia utilizada para avaliar a origem e o comportamento da pluma de contaminação ao longo dos anos e avaliar o seu potencial de atenuação natural. Foram ainda propostos estudos futuros e recomendações para a minimização da contaminação atual.

Em resumo, esta dissertação é constituída pelo estudo da área e tratamento de dados e a elaboração do modelo de fluxo subterrâneo e de transporte de contaminantes, avaliando também a capacidade de atenuação natural das massas de água, como se verifica na Figura 2.1.

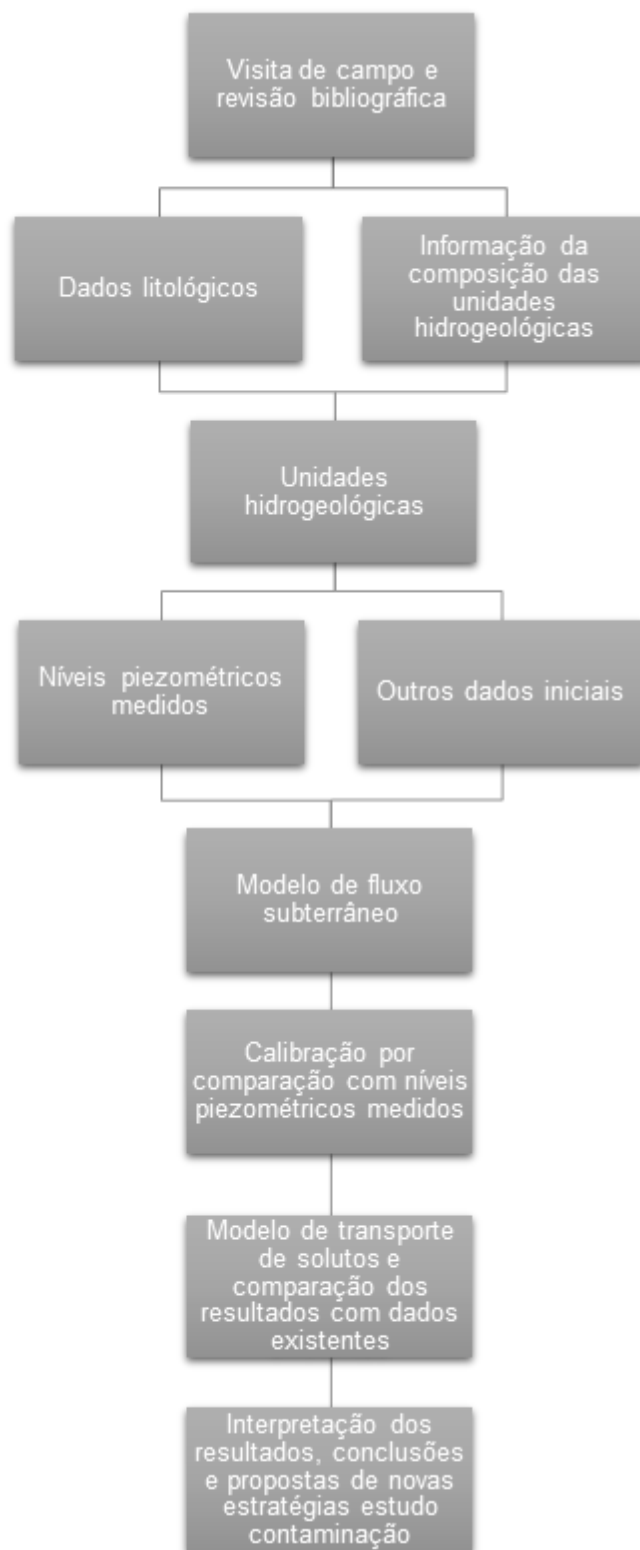


Figura 2.1 – Diagrama de fluxo da metodologia usada no estudo da contaminação das águas subterrâneas na envolvente do Complexo Químico de Estarreja usando um modelo de fluxo subterrâneo e transporte de massa.

3. Caracterização da zona de estudo

3.1 Solos

A área de estudo apresenta uma variada ocupação do solo (industrial, agrícola e urbano) sendo a agricultura, as pastagens e as áreas florestais (predominante os eucaliptais) as atividades que ocupam maior área.

Na área de estudo predominam os solos arenosos, com granulometrias onde predominam as areias (>75%) sobre o silte (15-20%) e as argilas (< 5%), e com reduzida percentagem de matéria orgânica (Inácio, 2011). Os principais minerais argilosos são a caulinite e a illite (Neves, 2015). Estas características predominantemente arenosas dos solos com reduzidas percentagens de matéria orgânica e argilas conferem-lhes elevada permeabilidade mas minimiza o seu papel na atenuação dos diferentes tipos de contaminantes que estão associados à poluição de origem industrial, agrícola e urbana da região.

3.2 Geologia

A área de estudo está localizada na parte mais a nordeste da bacia sedimentar de Aveiro, numa zona onde afloram depósitos sedimentares detríticos de idade holocénica e plio-pleistocénica (Figura 3.1).

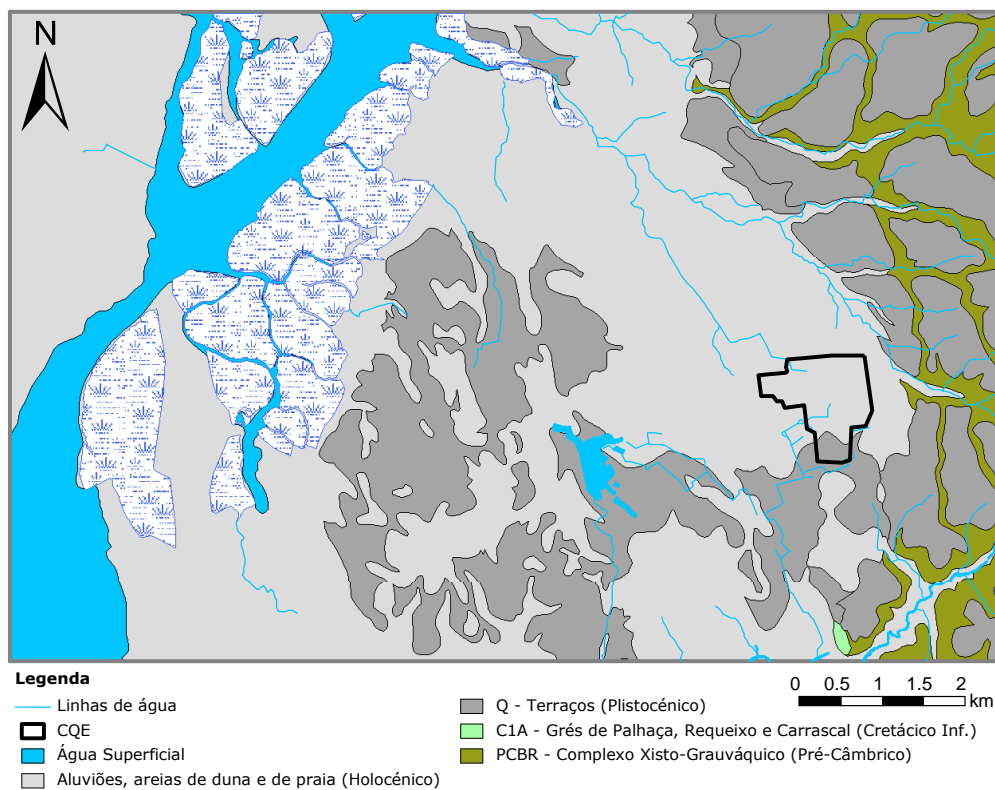


Figura 3.1 – Geologia da área de estudo (a informação geológica foi digitalizada por Ordens (2007) a partir da Carta Geológica de Portugal, folha nº 13 – C - Ovar (escala 1:50000).

Estes depósitos têm espessuras inferiores a 15 metros no entorno do CQE, aumentando de espessura em direção à ria de Aveiro e ao mar, e sobrepondo-se de forma discordante sobre um substrato constituído ou por formações argilo-gresosas do Cretácico Inferior ou por xistos pertencentes ao Complexo xisto-grauváquico (CXG), que, na região, terá idade Pré-Câmbrica).

As formações holocénicas são constituídas essencialmente por areias de duna, areias de praia e aluviões modernas e cobrem praticamente toda a área de estudo. São areias finas a muito finas, com fraca componente argilosa e com cores geralmente claras. As formações plio-pleistocénicas são constituídas por depósitos de praias antigas ou terraços fluviais e correspondem a formações de areias finas a grosseiras com intercalações de areias argilosas e lodos, apresentando uma cascalheira na base.

A formação cretácica que serve de substrato aos sedimentares detríticos de idade holocénica e plio-pleistocénica é a do Grés de Requeixo, um grés argiloso, conglomerático, com intercalações de argilas, areias e calhaus rolados (de quartzo ou quartzito), também com tonalidades claras. Este grés aflora junto à estação de caminho-de-ferro de Estarreja e mais para sul da área de estudo (Ordens, 2007).

Os xistos do substrato rochoso (CXG) encontram-se bastante fraturados e afloram imediatamente a este e sudeste da área de estudo (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Afloramento do substrato rochoso junto ao limite Este da zona de estudo.

A litoestratigrafia da área de estudo foi proposta por Moitinho d' Almeida & Zbyszewsky (1947, 1949) com base na compilação de dados de 56 sondagens mecânicas efetuadas para pesquisa de água subterrânea na região e foi reinterpretada num modelo tridimensional por Ordens (2007) (Figura 3.3):

- Camada 9 – Areias superficiais: Presença de areias superficiais que cobrem a maioria da zona de estudo com a presença de terra vegetal.
- Camada 7b – Lodos com restos vegetais: Unidade constituída por lodos cinzentos-escuros com restos vegetais. Presença de argilas arenosas cinzentas com restos vegetais a este.

- Camadas 7 e 7a – Areias finas: Estas duas camadas são diferenciadas pela presença de pequenos calhaus rolado no topo (camada 7a) ou por existirem areias finas (camada 7). Pelas características semelhantes a camada 9, por vezes é difícil distinguir estas camadas o que devido à ausência da camada 7b por vezes essa dificuldade é acrescida.

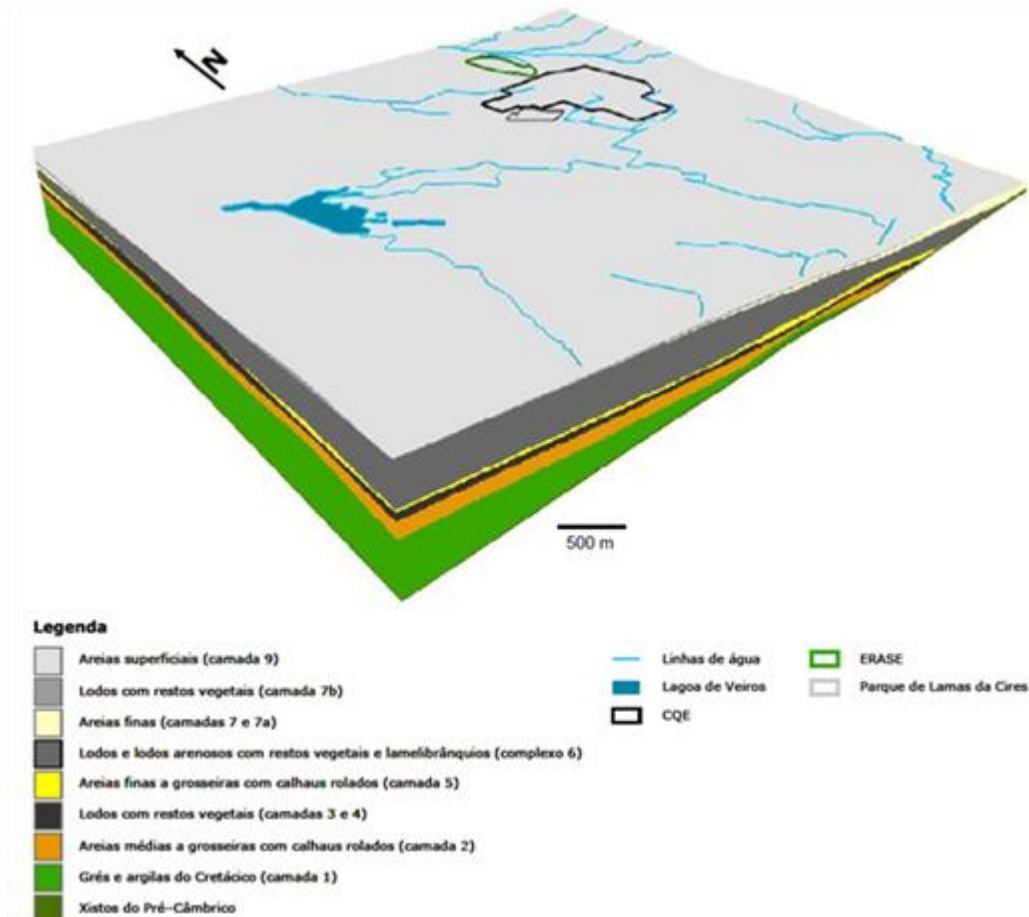


Figura 3.3 - Modelo tridimensional da litoestratigrafia da área de estudo proposto por Ordens (2007). Escala vertical com um exagero de 10x.

- Complexo 6 – Lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios: Unidade constituída por lodos, lodos arenosos e areias lodosas finas de cor cinzenta escura e com restos vegetais e lamelibrânquios. A este existe uma variação lateral de argilas arenosas cinzentas com restos vegetais.
- Camada 5 – Areias finas a grosseiras com calhaus rolados: De este para oeste a dimensão dos calhaus aumenta, bem como a espessura da camada.
- Camadas 3 e 4 – Lodos com restos vegetais: Presença de lodos arenosos e areias finas muito lodosas, com restos vegetais e cor cinzenta escura. Mais a este ocorre uma variação lateral para argilas.
- Camada 2 – Areias médias a grosseiras com calhaus rolados. Em alguns casos é difícil distinguir esta camada da camada 5 quando as camadas 3 e 4 não estão presentes.

- Camada 1 – Grés e argilas do Cretácico
- Xistos do Complexo xisto-grauváquico do Pré-Câmbrico.

3.3 Geomorfologia e hidrologia

A área de estudo apresenta um declive muito reduzido, com cerca de 1%, onde as principais linhas de água drenam em direção à ria de Aveiro. A vala de São Filipe, o Esteiro de Estarreja confluem com o rio Antuã numa zona designada por Largo do Laranja a 5 km a sudoeste do CQE e de aqui, o rio Antuã continua o seu percurso até desaguar na ria de Aveiro. A vala do Canedo a oeste do CQE drena para a lagoa de Veiros. A norte, a vala de Breja drena para o rio Fontela confluindo numa zona designada por Largo da Coroa, localizado 5 km a noroeste do CQE.

O relevo baixo e aplanado associado à elevada permeabilidade dos solos e das principais unidades litoestratigráficas formadas maioritariamente por areias facilitam a infiltração de água e a recarga subterrânea.

3.4 Hidrogeologia

Na área de estudo as formações holocénicas e plio-pleistocénicas formam duas unidades hidrogeológicas principais separadas por um nível aquífero e fazem parte do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (Figura 3.4).

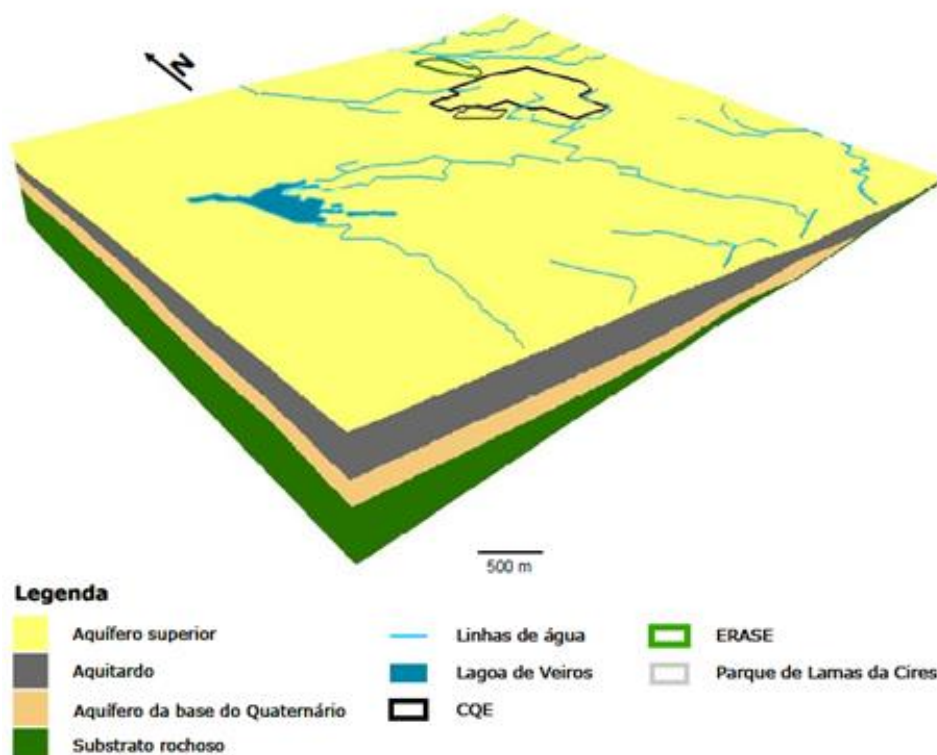


Figura 3.4 – Modelo tridimensional das unidades hidrogeológicas da área de estudo proposto por Ordens (2007). Escala vertical com um exagero de 10x.

Na zona nordeste da área de estudo praticamente não existem as camadas de lodos entre as camadas aquíferas correspondentes às areias superficiais (camada 9) e areias finas (camadas 7 e 7a). Estas últimas camadas são bastante espessas e assentam diretamente sobre o substrato rochoso constituído por xistos. O aquífero, constituído pelos lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (camada 6), aparece no restante da área de estudo e aumenta de espessura para sul e para oeste; as camadas constituintes do aquífero da base do Quaternário, areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5), lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4) e areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2), aparecem na parte oeste e sul da área de estudo e aumentam de espessura nestas direções.

O substrato rochoso da área de estudo é constituído por xistos na parte este da área de estudo, enquanto na parte oeste é constituído por grés do Cretácico (camada 1).

3.4.1 Propriedades Hidráulicas

O Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro tem sido estudado por diversos autores que propõem diferentes valores de transmissividade e coeficiente de armazenamento consoante a metodologia utilizada e devido também à grande heterogeneidade principalmente das formações geológicas que formam o aquífero superior, uma vez que tanto é possível encontrar grandes espessuras de areias limpas de duna, como encontrar areias com alguma quantidade de silte ou intercalações de argila ou lodos.

Segundo Peixinho de Cristo (1985), o Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro considerado no seu todo, apresenta valores de condutividade hidráulica média da ordem de 15 a 20 m/dia, a que correspondem valores de transmissividade média de 250 a 600 m²/dia, sendo que o aquífero superior apresenta valores ligeiramente mais baixos que o da base. O aquífero superior tem uma porosidade eficaz que varia entre 1 e 5 % e o caudal específico das captações existentes neste sistema aquífero varia entre 2 e 6 L/s m.

Para o aquífero da base do Quaternário da região Norte da Ria de Aveiro, Ferreira (1995) refere valores médios de condutividade hidráulica e de transmissividade que variam entre 25 - 40 m/dia e 150 - 760 m²/dia, respetivamente, e coeficientes de armazenamento da ordem de 10⁻³ a 6·10⁻⁴.

Em ACAVACO (1986) foram calculadas com base na interpretação de três ensaios de caudal realizados num furo que capta os dois aquíferos calculou-se uma condutividade hidráulica média de 33 m/dia em regime transitório e 48 m/dia em regime permanente.

Leitão (1994) determinou valores de transmissividade média de 100 m²/dia e de condutividade hidráulica de aproximadamente 13 m/dia para a área de estudo, com base na interpretação dos dados de um ensaio de caudal realizado num furo de captação com 7,6 m de profundidade. Segundo Ordens (2007) é possível obter uma estatística univariada dos valores de condutividade hidráulica com base nos valores encontrados de condutividade hidráulica.

	K (m/dia)
Média	49
Percentil 10	23
Percentil 25	32
Percentil 50	58
Percentil 75	65
Percentil 90	67

Tabela 3.1 – Valores estatísticos de condutividade hidráulica (m/dia) obtidos em furos nas imediações ou no interior do CQE.

3.4.2 Piezometria

A piezometria do aquífero superior (Figura 3.5) e da base do quaternário (Figura 3.6) na área de estudo foi preparada a partir de dados medidos por Ordens (2007) e cuja campanha de recolha foi feita entre 20 de fevereiro e 1 de março de 2006. Foram ainda retirados dados disponíveis no Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) e que também serviram para a construção do mapa piezométrico do aquífero superficial mas especialmente do aquífero da base do Quaternário.

O modelo digital de terreno à escala 1:25 000 e a folha nº 163 da Carta Militar de Portugal 1:25 000 foram considerados para a cota dos pontos de amostragem, reduzindo possíveis erros de projeção. A obtenção dos mapas piezométricos serviram para determinar as principais direções de fluxo das águas subterrâneas, as quais seguem a topografia da região na direção das principais linhas de água (rio Antuã a sul, rio Fontela a norte e Esteiro de Estarreja), das diversas valas de drenagem (Breja, Canedo e São Filipe), da lagoa de Veiros e da ria de Aveiro.

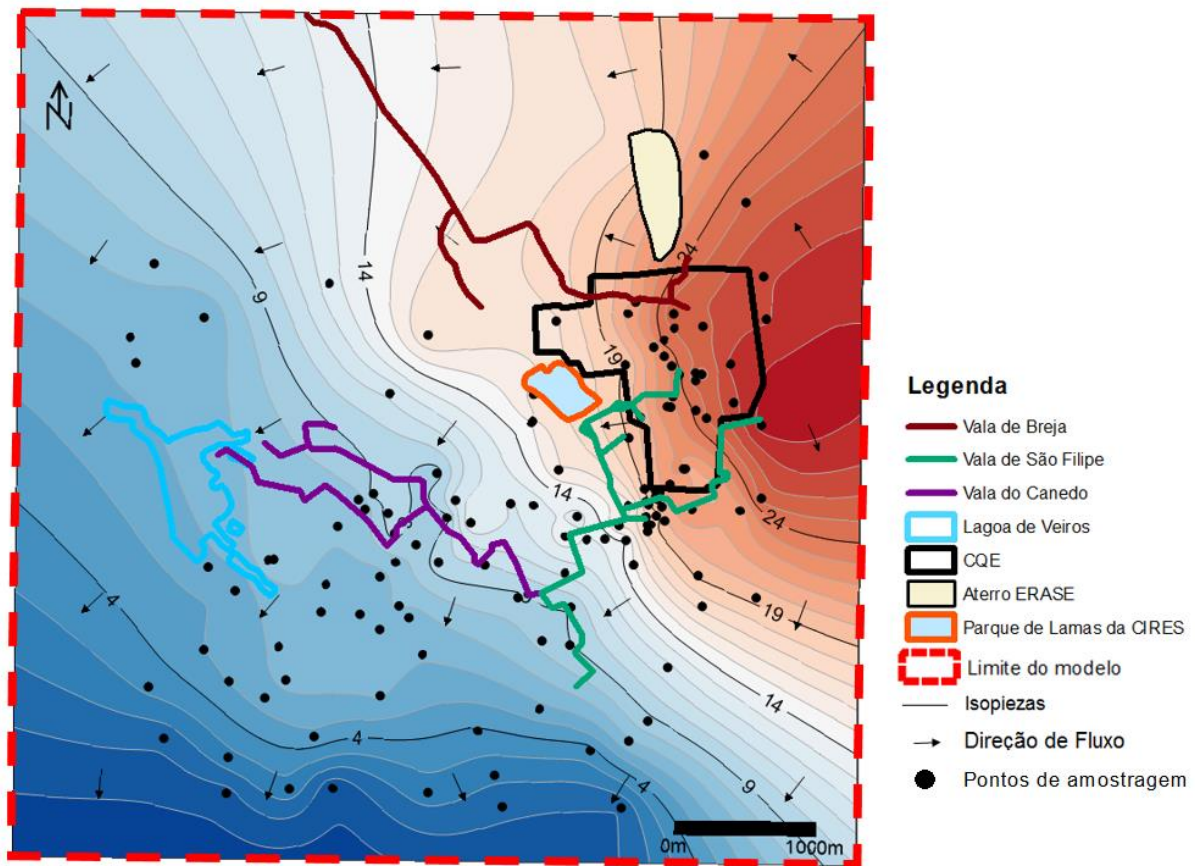


Figura 3.5 – Piezometria do aquífero superficial do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro na área de estudo.

Na Figura 3.5 verifica-se que o fluxo subterrâneo é de nordeste para sudoeste, sendo praticamente perpendicular ao limite sul da área de estudo na direção do Rio Antuã e acompanhando o Esteiro de Estarreja. Verifica-se ainda que tanto as linhas de água (valas de drenagem) como a lagoa de Veiros influenciam a piezometria da área de estudo. Na parte ocidental da área de estudo, a lagoa de Veiros origina um maior espaçamento entre as isopiezas o que implica menor gradiente hidráulico e que pode ser explicado pela topografia extremamente aplanada e pelo aumento da espessura da unidade aquífera. A este, a espessura do aquífero superficial é menor e a topografia é mais acidentada e assim, as isopiezas são menos espaçadas.

As diferenças de espaçamento e o traçado irregular das linhas piezométricas em certas zonas podem ser explicados também pela captação de água subterrânea, pois neste local existe não só uma atividade industrial intensa mas também a prática agrícola está bastante enraizada.

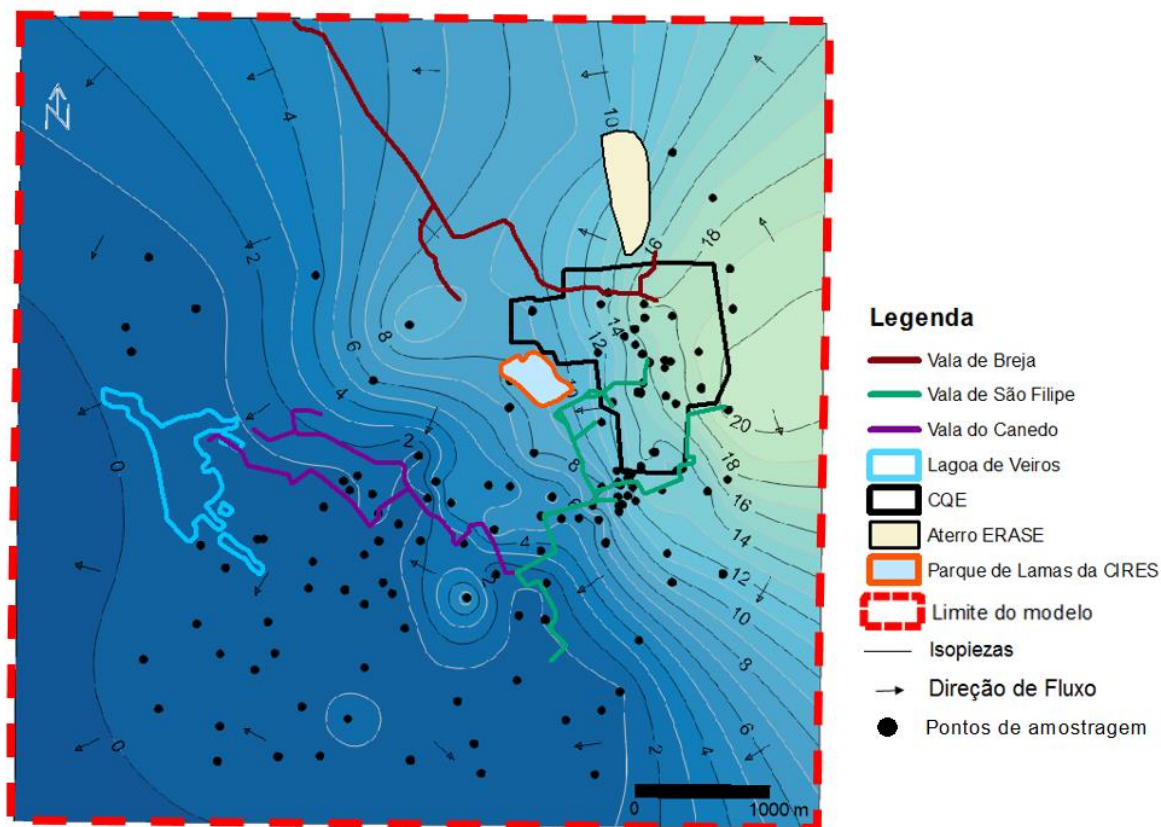


Figura 3.6 – Piezometria do aquífero da Base do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro na área de estudo.

A piezometria do aquífero da base do Quaternário representada na Figura 3.6 tem associado um maior grau de incerteza pois foi feita a partir de um número muito menor de pontos de água. Em relação às isopiezas, o aquífero da base do Quaternário exibe um comportamento semelhante ao do aquífero superficial mas com níveis piezométricos inferiores em cerca de 7 a 8 metros.

É importante destacar que existe uma sazonalidade dos níveis piezométricos na área de estudo, com uma variação entre a estação seca e a estação húmida de cerca de 1,5 m. Mas os mapas apresentados utilizam níveis medidos após dois anos de seca severa em todo o território (2004-2006) pelo que estarão mais rebaixados do que seria de esperar para um ano médio.

3.4.3 Recarga e descarga subterrânea

3.4.3.1 Processos e quantificação da recarga

A recarga do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro tem uma elevada contribuição da infiltração direta da precipitação. Diferentes autores têm estimado diferentes valores consoante a metodologia utilizada. Peixinho de Cristo (1985) estimou valores de recarga anual para este sistema aquífero mais superficial de 200 a 250 hm³/ano, ou seja, 308 a 385 mm/ano. No presente estudo foram considerados os valores de recarga estimados por Ordens (2007) e a partir de da aplicação de dois métodos físicos (Penman-Grindley e variação do nível piezométrico); e, de um método geoquímico, balanço de massa de cloretos na zona saturada. Na Tabela 3.2 encontram-se resumidos os valores de recarga obtidos por este autor

com os diferentes métodos de cálculo da recarga do aquífero superior e que confirmam a incerteza associada à estimativa deste parâmetro.

O método de balanço de água no solo (Penman-Grindley) e o método da flutuação do nível piezométrico estimam valores de recarga elevados (entre 446 e 460 mm/ano, respetivamente) mas bastante próximos. Se considerarmos uma precipitação média anual para Estarreja da ordem dos 1174 mm/ano, estes valores de recarga subterrânea correspondem a aproximadamente 40% da precipitação, o que atendendo à permeabilidade das formações geológicas plio-pleistocénicas, à topografia aplanada da área e reduzida profundidade do nível freático pode ser considerado aceitável.

O cálculo da recarga pelo método de balanço de massa de cloretos na zona saturada é influenciado pela concentração de cloretos considerada para o *background* da água subterrânea. A taxa de recarga calculada com a concentração mais baixa de cloretos (733 mm/ano) é bastante superior à mesma taxa calculada com a mediana das concentrações de *background* (199 mm/ano), sendo que o valor médio destes valores (466 mm/ano) se aproxima bastante dos valores estimados pelos métodos de Penman-Grindley e pelo método da flutuação do nível piezométrico.

Conclui-se que a taxa de recarga na região é bastante elevada, o que se deverá ao fato de ser uma zona bastante húmida com precipitações elevadas (que podem ser superiores a 1000 mm); à elevada permeabilidade das formações, especialmente das areias de duna; à reduzida espessura da zona não saturada; e, à geomorfologia bastante aplanada. A reduzida densidade de drenagem superficial local valida também estes valores elevados de recarga subterrânea.

Tabela 3.2 – Valores de recarga do aquífero superior calculados através dos vários métodos e utilizando valores de precipitação de Estarreja

Método de estimativa da recarga	Recarga (mm/ano)
Penman-Grindley (balanço água no solo)	446
Variação do nível piezométrico	460
Balanço de massa de cloretos	199 - 733

O aquífero mais profundo é recarregado principalmente na zona este da área de estudo, local onde a espessura do aquífero é menor, ou mesmo, inexistente. Esta recarga tem também origem na infiltração da água de precipitação devido à comunicação entre aquífero superficial e o profundo. A quantidade da recarga por infiltração vai depender da espessura dos lodos existentes no aquífero.

3.4.3.2 Processos de descarga

A descarga do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro ocorre em condições naturais e a nível regional para a Ria de Aveiro, rios, linhas de água, lagoas, nascentes e mar. A exploração da água subterrânea para uso doméstico, agrícola e industrial é um outro processo de descarga mas sob ação da atividade

humana. Peixinho de Cristo (1985) estimou as extrações anuais em 170 hm³ para rega, em 4,5 hm³ para abastecimento público e de 4 a 5 hm³ para indústria.

Na zona de estudo a descarga é essencialmente feita através da exploração do nível aquífero superior para a agricultura e do aquífero semi-confinado para a indústria e para fins domésticos. A descarga natural do aquífero superior faz-se também em direção à lagoa de Veiros (Figura 3.7), valas do Canedo, Breja e São Filipe (Figura 1.4) e à Ria de Aveiro.

As valas e a lagoa de Veiros mantêm um nível de base de água durante todo o ano mesmo nos meses sem qualquer precipitação, o que evidencia a contribuição da água subterrânea.



Figura 3.7 – Fotografia da Lagoa de Veiros, uma das áreas de descarga natural do nível aquífero superficial, em Abril 2016.

3.5 Qualidade da água subterrânea

3.5.1 Composição química natural

A composição química da água subterrânea na área de estudo é essencialmente influenciada pela composição da água da chuva (água do mar diluída) que se infiltra, por reações de interação água-rocha (minerais, matéria orgânica) no solo, zona não-saturada e no aquífero, por mistura com águas de outras massas de água (valas e lagoas) e pelos solutos que vai incorporando no seu trajeto, alguns dos quais potencialmente contaminantes.

A composição da água é também afetada pelas características redox, que podem contribuir quer como minimizadores de fenómenos de contaminação (por exemplo, o nitrato reduz em ambiente redutor) quer como potenciadoras (em ambientes redutores podem correr na zona e principalmente no nível aquífero da Base do Quaternário que é semi-confinado, processos redox que levam à presença de Fe²⁺, H₂S ou mesmo, metano).

Na área de estudo a composição química natural revela águas com fácies hidroquímicas Na-Cl ou Na-Ca-Cl-HCO₃, pouco mineralizadas (CE≤300 µs/cm), pH ligeiramente ácido (pH < 6,0), valores de Eh indicadores de condições oxidantes (>250 mV) e confirmados pelos valores médios de oxigénio ([OD] ~ 5.5 mg/L).

Neves (2015) estudou detalhadamente e definiu os intervalos de valores das concentrações naturais no aquífero superior comparando com o quimismo da água da chuva e com o quimismo da água subterrânea (Figura 3.8).

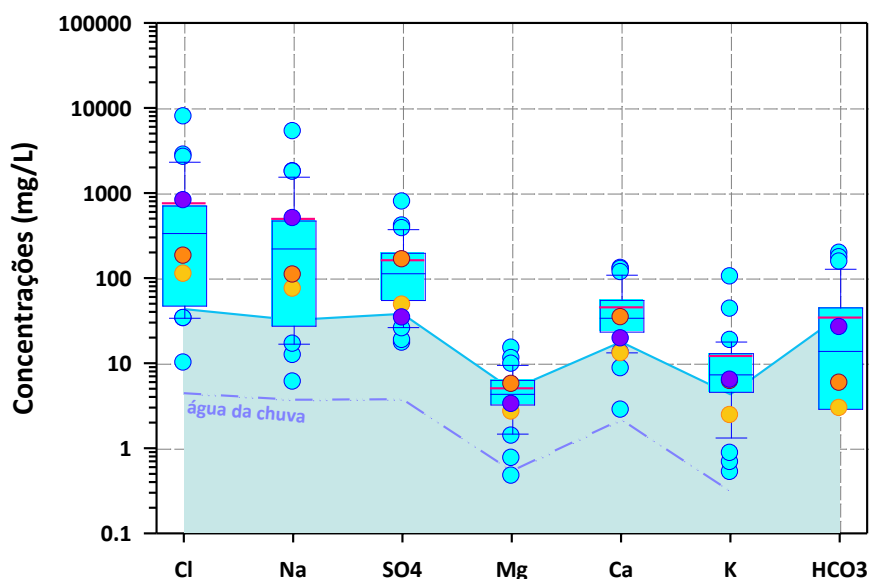


Figura 3.8 – Comparação entre as distribuições das concentrações dos constituintes maioritários das águas amostradas do aquífero superficial e as respectivas concentrações naturais nas águas subterrâneas (linha azul no gráfico) e na água da chuva (linha roxa) (Neves, 2015).

Da comparação entre as concentrações de cloreto, sulfato, sódio, potássio e cálcio nas águas amostradas do aquífero superficial e os valores de quimismo natural definidos por Neves (2015), verifica-se que quase 75% das amostras valores superiores às respectivas concentrações naturais o que indicia a presença de processos de contaminação e muito provavelmente associados às atividades agrícolas e industriais. Magnésio e bicarbonato apresentam distribuições que se encontram dentro da gama das concentrações naturais sugerindo que as fontes destes iões são predominantemente naturais.

O nível aquífero da Base do Quaternário apresenta níveis de cloro, sódio, cálcio, potássio e bicarbonato inferiores ao valor médio das concentrações do aquífero superficial e registam entre elas uma diferença apreciável nos níveis de sulfatos e nitratos (Neves, 2015). A redução de sulfatos e nitratos no aquífero semi-confinado está relacionada com as condições mais redutoras deste nível aquífero.

Na lagoa de Veiros destacam-se as concentrações muito elevadas de cloro e sódio, com os restantes constituintes maioritários a registarem níveis semelhantes às concentrações naturais do aquífero superficial (Neves, 2015).

3.5.2 Contaminação da água subterrânea

Na área de estudo, a composição química atual da água subterrânea sofreu alterações devido aos processos de contaminação com origem principalmente nas atividades agrícolas ou industriais. Estudos realizados por Ordens (2007) e Neves (2015) revelam que as águas subterrâneas do aquífero superficial têm em muitas zonas valores de condutividade elétrica muito elevados, pH indicadores de

acidez ou alcalinidade elevadas (dependendo das áreas), concentrações muito elevadas de elementos químicos potencialmente contaminantes (cloretos, sulfatos, nitratos, arsénio, mercúrio e alguns metais) e ainda a presença vestigial de alguns compostos orgânicos com risco elevado para a saúde humana (anilina, benzeno, nitrobenzeno e cloreto de vinilo).

Um dos problemas associados aos compostos orgânicos é o risco para a saúde pública já que vários destes compostos podem ser bioacumulados e podem ser transferidos para os níveis tróficos superiores, podendo entrar na cadeia alimentar humana. Por exemplo, compostos aromáticos como o benzeno são considerados tóxicos devido à sua elevada solubilidade nos lípidos e acumulação nos tecidos adiposos. A solubilidade destes compostos orgânicos depende também da sua polaridade, temperatura, pH, presença de iões e matéria orgânica. É, se em compostos apolares existe um risco para a saúde humana resultante da sua capacidade de bioacumulação; nos compostos polares o risco é para as águas subterrâneas e está associado à sua solubilidade e mobilidade na água.

No âmbito desta dissertação e porque o objetivo principal não é estudo detalhado do quimismo das águas subterrâneas e dos processos de contaminação responsáveis pela composição química atualmente observada optou-se por apresentar, não os resultados do quimismo ou contaminantes da água subterrânea, mas sim um indicador claro dessa contaminação, a condutividade elétrica.

Assim, na Figura 3.9 é feita uma cartografia da pluma de contaminação atual no aquífero superior com base em dados de condutividade elétrica aparente invertidos a partir dos dados de resistividade elétrica medidos por Ordens (2007) durante uma campanha de geofísica com métodos eletromagnéticos (EM34) e validados pelos dados de condutividade elétrica medidos nas amostras de água subterrânea recolhidas na mesma área.

A Figura 3.9 mostra que existe correspondência entre as duas séries de dados, verificando-se que as amostras com maior condutividade elétrica na água subterrânea correspondem a zonas de maior condutividade elétrica aparente medidos com os métodos geofísicos. E, as amostras com menor condutividade elétrica na água subterrânea correspondem a zonas de menor condutividade elétrica aparente. A exceção é a amostra 5 que apresenta condutividade elétrica relativamente baixa e situa-se numa zona de condutividade elétrica aparente bastante elevada. Este facto justifica-se de acordo com Ordens (2007) pela amostra ter sido colhida no aquífero da base do Quaternário e não no aquífero superior, a uma profundidade superior. E, provavelmente uma amostra de água do aquífero superior colhida neste mesmo local teria condutividade elétrica bastante elevada.

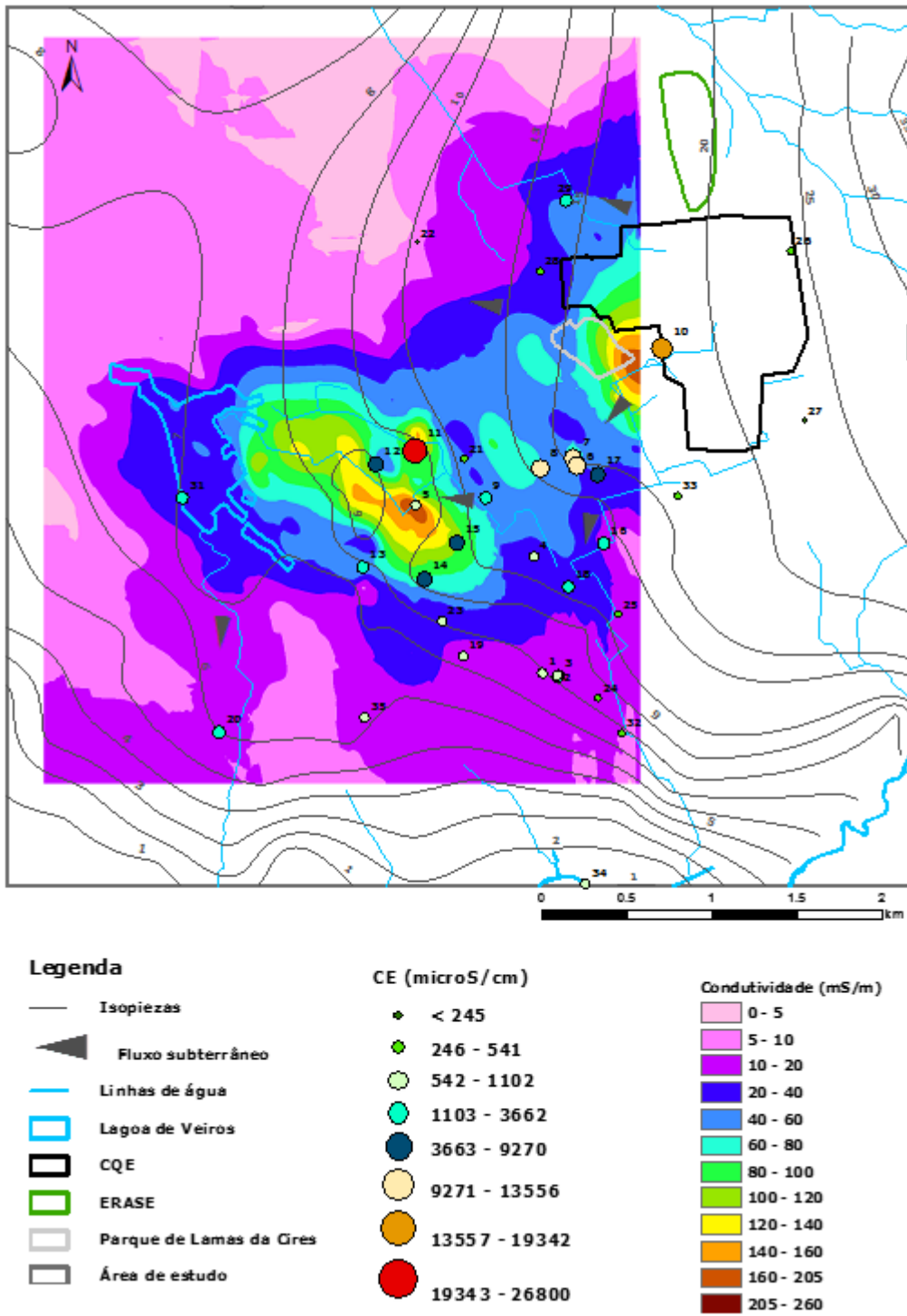


Figura 3.9 – Comparação entre a pluma de contaminação das águas subterrâneas mapeada por Ordens (2007) recorrendo a métodos geofísicos (dados da campanha eletromagnética (EM34) e os valores de condutividade elétrica medidos em amostras de água subterrânea.

4. Modelo numérico do fluxo subterrâneo

4.1 Introdução

Um modelo representa uma aproximação a um determinado caso real, mais particularmente, um modelo matemático, em hidrogeologia, simula o fluxo subterrâneo indiretamente através de equações que representam o processo físico que ocorre no sistema e que descrevem o nível piezométrico ou fluxo ao longo das fronteiras do modelo, chamadas condições de fronteira. Nos problemas que são dependentes do tempo (regime transitório), a equação descrita tem ainda em conta a distribuição inicial dos níveis piezométricos no sistema, nesse caso, são estabelecidas as condições iniciais. Um modelo matemático pode ser resolvido analiticamente ou numericamente, dependendo se as suposições usadas derivam numa solução analítica demasiado simplista e inapropriada para um problema sob estimado, nesse caso, um modelo numérico será uma opção mais coerente. Este tipo de modelos, genericamente, inclui condições de fronteira e condições iniciais, assim como, uma zona específica de estudo e parâmetros específicos, dependendo do caso de estudo.

Existem vários tipos de modelos numéricos. Os modelos de previsão que permitem antecipar as consequências de um dado evento, os interpretativos que são aplicados como uma ferramenta de estudo da dinâmica do sistema e ainda e os modelos genéricos que permitem a análise do fluxo num sistema hidrogeológico hipotético.

Apesar das vantagens do uso de modelos como instrumento na gestão e avaliação de risco de locais contaminados, os modelos têm um grau de incerteza considerável que deve ser respeitado em qualquer interpretação ou avaliação. Esta incerteza existe pela simplificação que tem de ser considerada na complexidade dos sistemas reais, pois se assim não fosse, o modelo seria inexecutável. Estas simplificações podem dever-se à carência de dados, incerteza dos valores relativos a condições iniciais e condições de fronteira ou dubiedade da disposição e comportamento do aquífero em profundidade.

A modelação pode ser uma ferramenta útil na representação da realidade se a informação específica como a natureza do problema a solucionar, as variáveis de decisão, as funções objetivo e as suas restrições facilitarem a interpretação de acontecimentos passados e a distribuição espacial futura de certos parâmetros como nível de águas e a concentração de contaminantes. A metodologia do modelo tem por objetivos permitir perceber quais as bases usadas para a sua construção e é onde são propostos alguns procedimentos que facilitam a interpretação do mesmo.

Os dados para a construção do modelo foram tratados em ambiente SIG para uma correta projeção dos pontos de amostragem e verificar quais estão contemplados na área de estudo. Estes dados são oriundos de alguns estudos efetuados na área, anteriormente e permitiram a construção do modelo conceptual. A metodologia proposta tem como base algumas suposições que descrevem a composição do sistema, os processos de transporte também estão presentes, bem como os mecanismos e propriedades que gerem este sistema de forma a aproximá-lo à realidade (Bear *et al.*, 1992).

Um modelo conceptual pode ser traduzido por um conjunto de equações, ou seja, transformando num modelo numérico que simplifica as suposições que foram adicionadas no modelo anterior. Este último inclui coeficientes e parâmetros que podem ser, por exemplo, condições de fronteira ou condições

iniciais. O modelo não é exato relativamente à realidade e como tal existem alguns valores que requerem estimação como os parâmetros hidráulicos ou níveis piezométricos em todo o modelo. Assim, a informação em falta é alvo de uma análise sensitiva que indica a importância dessa mesma informação, tendo em conta, o expectável pelo modelo.

Para o cálculo do modelo proposto considerou-se o modelo MODFLOW (Harbaugh, 2005), o qual permite simulações tridimensionais do fluxo subterrâneo pelo método das diferenças finitas.

A descrição matemática da modelação do fluxo das águas subterrâneas pode ser representada através de duas equações, a equação de Darcy, para o movimento e a equação de continuidade para o balanço de massa. Destas duas resulta a equação do fluxo subterrâneo.

A lei de Darcy descreve o fluxo da água através de um meio poroso. Para isso relaciona a velocidade do fluxo com a variação da carga hidráulica que resulta no gradiente hidráulico, tal como já foi referido no capítulo 3 com uma notação diferente e como é descrito também na Equação 4.1:

$$q = -K \text{grad } h \quad 4.1$$

Onde o vetor velocidade q tem a componente q_x , q_y e q_z e o vetor do gradiente $\text{grad } h$ tem as componentes $\partial h / \partial x$, $\partial h / \partial y$ e $\partial h / \partial z$, pois cada componente de q é o mesmo escalar de K múltiplo do componente correspondente a $(-\text{grad } h)$ e os vectores q e $(-\text{grad } h)$ apontam na mesma direcção.

Para melhor perceber a equação do balanço de massa, é definido um Volume Elementar Representativo (VER) do meio aquífero que está definido num sistema de eixos cartesianos com coordenadas retangulares (x, y, z) , e com as faces de dimensões Δx , Δy e Δz .

O fluxo de água através do VER é expresso pelo vetor q que é composto por três componentes, q_x , q_y e q_z , como refere a Equação 4.2 :

$$q = q_x i_x + q_y i_y + q_z i_z \quad 4.2$$

Onde i_x , i_y e i_z são vectores unitários ao longo dos eixos de x , y e z .

A equação da conservação da massa estabelece que a diferença entre a quantidade da massa do fluido que entra num VER e quantidade que sai, durante um certo intervalo de tempo, é igual à variação de massa armazenada no VER durante o intervalo de tempo considerado:

$$\text{Entradas} - \text{Saídas} = \text{Variação do Armazenamento} \quad 4.3$$

Para um fluido incompressível onde a densidade é constante vem a Equação 4.4.

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = 0 \quad 4.4$$

Da lei de Darcy, para cada descarga específica pode ser expressão por:

$$q_x = -K_x \frac{\partial h}{\partial x}, q_y = -K_y \frac{\partial h}{\partial y}, q_z = -K_z \frac{\partial h}{\partial z} \quad 4.5$$

Substituindo na Equação 4.4 permitem chegar à Equação 4.6:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-K \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(-K \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-K \frac{\partial h}{\partial z} \right) = 0 \quad 4.6$$

A equação $K = K(x, y, z)$ é tida em conta, se K é independente de x , y e z e se a zona é isotrópica e homogénea (Anderson *et al.*, 1992).

Por fim, a equação de Laplace é uma equação para o fluxo de águas subterrâneas para um aquífero em estado estacionário num meio homogéneo e isotrópico, ou seja, não há variação dos níveis piezométricos com o tempo (Wang *et al.*, 1982). Obtém-se, assim, a equação de Laplace:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0 \quad 4.7$$

Seguidamente, na fase final da modelação, desenvolve-se um processo de calibração onde as estimações iniciais dos coeficientes do modelo podem sofrer modificações, até obter uma gama de valores simulados próximos da realidade.

Por fim, após o modelo correr e de obter resultados coerentes é possível simular cenários potenciais, de forma a tomar decisões mais concisas. A Figura 4.1 sintetiza todo o procedimento de desenvolvimento do modelo do fluxo das águas subterrâneas e segue as recomendações de Bear *et al.* (1992).

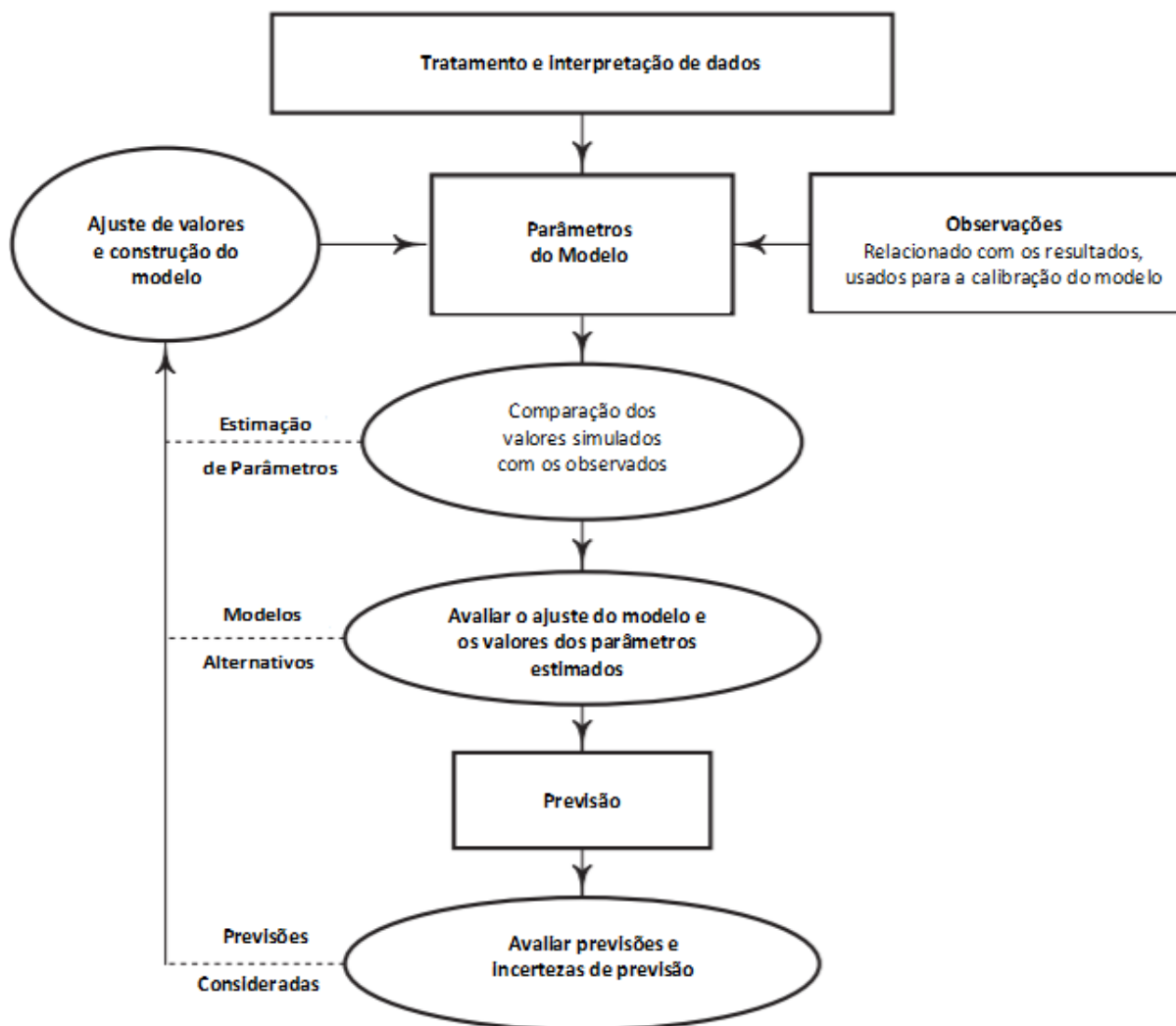


Figura 4.1 - Processo de desenvolvimento do modelo de fluxo.

4.2 Objetivo do modelo

A modelação de fluxo das águas subterrâneas é a base de suporte do modelo de transporte de contaminantes, tendo por objetivo perceber a circulação do fluxo subterrâneo condicionado pelas características litológicas e propriedades hidráulicas de cada unidade aquífera e as suas principais interações, nomeadamente com as linhas de água, as valas de drenagem e as massas de água superficiais como a lagoa de Veiros.

Para a construção do modelo de fluxo foram usados dados de 37 sondagens para captação de água subterrânea e com informação da litologia da área da superfície até ao substrato rochoso e tratadas num sistema de informação geográfica. Os dados de piezometria que serviram para definir as condições iniciais e calibrar o modelo em estado estacionário foram usados 79 pontos de água. Em ambos os casos, os dados são de Ordens (2007) que serviu de ponto de partida para esta tese.

Após o desenvolvimento do modelo conceptual e do modelo numérico, a evolução e possível atenuação natural da pluma de contaminação pode ser estudada mediante a simulação de transporte de solutos

acoplado ao modelo de fluxo. Este processo de forma implícita permite conhecer a trajetória do transporte de partículas a partir das fontes emissoras e as características de transporte na área de estudo com base no conhecimento da localização dos contaminantes no presente.

Por isso, a modelação de águas subterrâneas pode ser também essencial para o estudo posterior de soluções ambientais de uma dada área. Assim, considera-se que as propriedades hidrogeológicas e os comportamentos no modelo são muito próximos da realidade em superfície e em profundidade.

4.3 Modelo Conceptual

O modelo conceptual da massa de água subterrânea que representa o sistema aquífero é desenvolvido, considerando a complexidade existente na realidade. Este modelo tem por base um conjunto de dados iniciais e apreciações relevantes que permitem explicar o funcionamento hidrogeológico real da massa de água sistema aquífero Quaternário de Aveiro.

Este modelo conceptual (Figura 4.2) que servirá como suporte do modelo numérico teve em conta a definição da área modelada e os respetivos limites, a definição das unidades hidrogeológicas e o sistema de fluxo, considerando a recarga e as massas de água superficiais como a lagoa de Veiros e as linhas de água como as valas de Breja, de São Filipe e do Canedo.

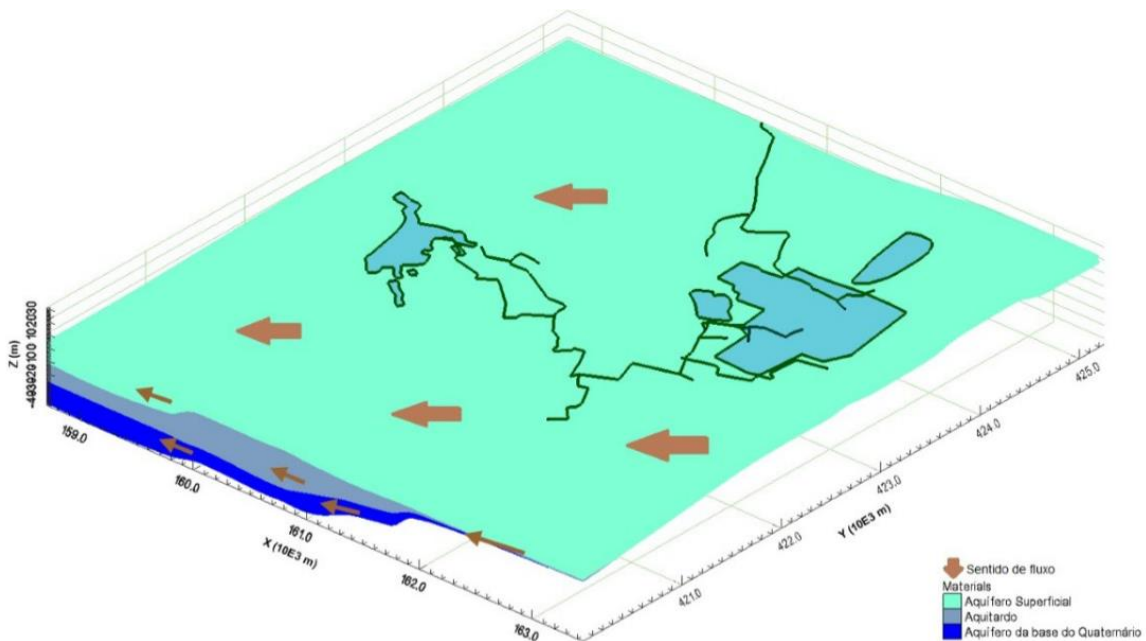


Figura 4.2 - Modelo conceptual da área de estudo com um exagero de 10 vezes da cota vertical.

As unidades litológicas são a base da formulação do modelo de fluxo de águas subterrâneas, pois com o conhecimento da sua geometria e das suas propriedades hidrogeológicas semelhantes, permitem a definição das unidades aquíferas. Além das características referidas, para uma correta distinção destas unidades, é analisada criticamente toda a informação geológica, litoestratigráfica e hidrogeológica existente, como as propriedades hidráulicas.

O modelo conceptual considera assim três camadas distintas, a camada 1 como aquífero superficial que é uma unidade permeável freática, a camada 2 como aquífero da Base do Quaternário, localmente confinada. Para a delimitação da superfície das camadas foi considerado o modelo digital do terreno para que assim a topografia seja o mais real possível. A formação destas unidades como já foi referido no capítulo 3, foi baseada nas camadas litoestratigráficas como é referido na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Camadas litoestratigráficas e respectivas unidades hidrogeológica da massa de água do aquífero do Quaternário de Aveiro na zona de estudo.

Camada litoestratigráficas	Litoestratigrafia	Unidade hidrogeológica	Unidade aquífera
Camada 9	Areias superficiais, surraipa e terra vegetal	1	Aquífero Superficial
Camada 7b	Lodos com restos vegetais		
Camadas 7 e 7a	Areias finas		
Complexo 6	Lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios	2	Aquitardo
Camada 5	Areias finas a grosseiras com calhaus rolados	3	Aquífero da Base do Quaternário
Camadas 3 e 4	Lodos com restos vegetais		
Camada 2	Areias médias a grosseiras com calhaus rolados		

A diminuição do erro da área de estudo modelada é dificultada devido à falta de dados que permitam verificar o comportamento do fluxo em profundidade. De forma a atenuar esse erro, foram levantados dados de observação do nível piezométrico relativos à área de estudo de várias referências (Ordens, 2007; SNIRH, 2016) tal como está representado na Figura 4.3. Os dados disponíveis para o aquífero superficial têm a mesma origem dos dados do aquífero da base do Quaternário.

Na Figura 4.3 estão representados os dados de entrada da piezometria para os dois aquíferos considerando-se:

- Campanha de amostragem entre 20 de Fevereiro e 1 de Março de 2006 (Ordens, 2007).
- Furo vertical de Póvoa de Cima com o número 163/52: dados entre 1 de Janeiro de 1988 e 1 de Janeiro de 2016 (Sistema Nacional dos Recursos Hídricos – SNIRH).
- Ponto 163/53: dados de 1 Fevereiro de 1982 a 18 de Janeiro de 2016 (SNIRH).
- Furo 163/55 situado na Póvoa de Baixo: dados entre 1 de Fevereiro de 1982 e 19 de Abril de 2016 (SNIRH).

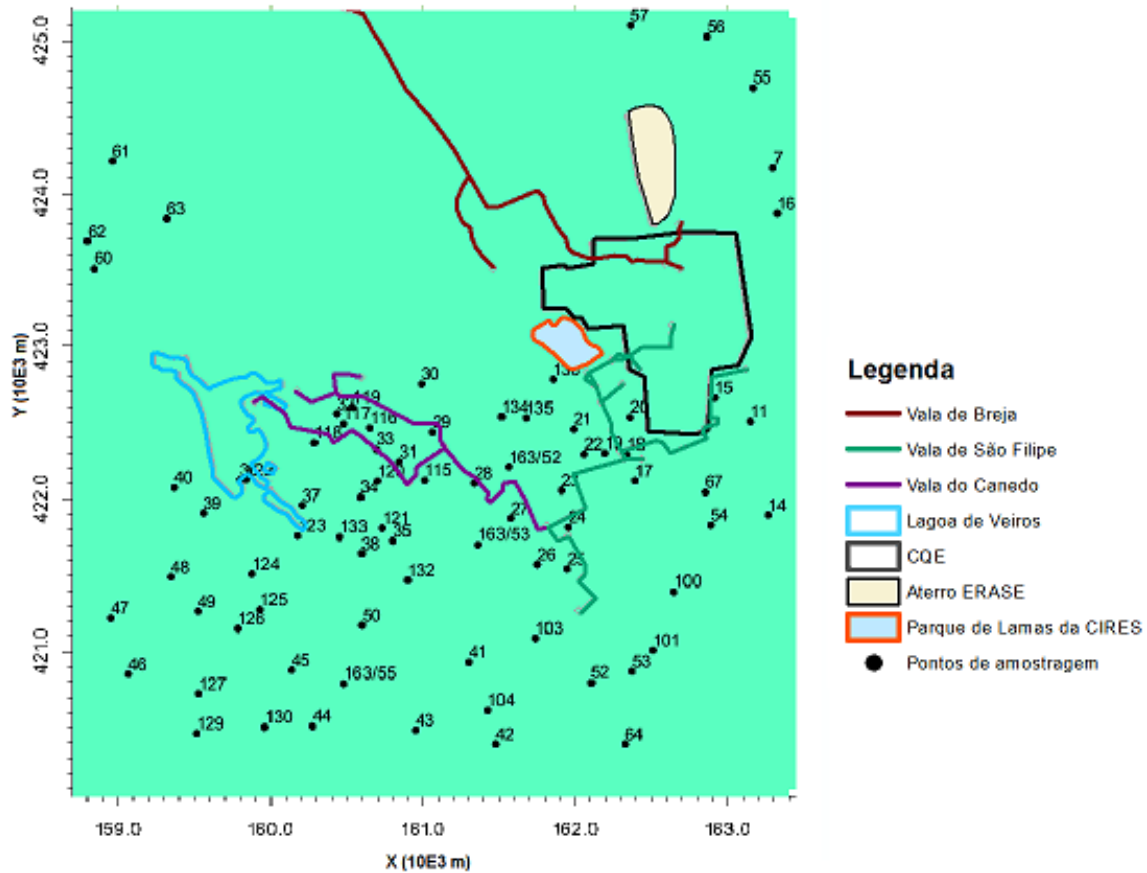


Figura 4.3 - Área modelada com pontos de observação representados assim como as valas de drenagem, lagoa de Veiros e as estruturas inerente ao CQE.

Os furos com dados de níveis piezométricos resultantes do SNIRH têm valores para ambas as massas de água subterrâneas. A amostragem de 2006 tem apenas valores para o aquífero superficial pelo que para o nível piezométrico do aquífero da base do Quaternário é calculada uma diferença de cerca de 7,8 metros relativamente ao nível piezométrico da massa de água mais superficial. Estes valores resultam da diferença entre a mediana dos dados referentes ao nível piezométrico das duas massas de água. Os dados escolhidos para o estabelecimento do topo e da base das massas de água teve como requisito o conhecimento altimétrico desde a superfície até ao substrato rochoso com o objetivo de constar a informação altimétrica de todas as unidades aquíferas.

A massa de água subterrânea mais superficial indica uma direção de fluxo de este para oeste, existindo exceções em algumas áreas onde o fluxo ocorre de nordeste para sudoeste.

A recarga vinda do aquífero superficial para o aquífero da base do Quaternário pode ser dificultada devido à espessura do aquífero além dos lodos aí presentes terem uma baixa permeabilidade dificultando a entrada e saída de água nesta unidade mais a este, o aquífero tem uma menor espessura facilitando a entrada de água vinda da precipitação para a massa de água mais profunda. A recarga do aquífero superficial tem também origem na precipitação, abrangendo toda a sua área e é potenciada por declives topográficos baixos. Os estudos sobre a recarga subterrânea (Peixinho de

Cristo, 1985; SNIRH, 2007) feitos anteriormente no aquífero mais superficial conferem que a recarga pode variar entre 200 mm/ano e 400 mm/ano.

4.4 Desenho do modelo numérico

4.4.1 Área a modelar e regime de simulação

A área modelada tem uma área de aproximadamente 25 km² e engloba várias estruturas, como o Complexo Químico de Estarreja, o Parque de Lamas CIRES, o aterro ERASE e algumas linhas e massas de água, como já foi descrito anteriormente. Esta área tem a forma quadrangular e a sua dimensão foi escolhida propositadamente de forma a considerar a circulação de água dos canais até à lagoa de Veiros, área essa onde em 2006 foi cartografada uma pluma de contaminação no aquífero superficial (Ordens, 2007). Os limites da área Norte-Sul estão entre os 425 300 metros e 420 000 metros e os limites este-oeste entre 163 500 metros e 158 700 metros e foram delineados segundo um sistema de coordenadas com um *datum* Lisboa Hayford da folha número 163 da Carta Militar de Portugal 1:25 000 do Instituto Geográfico do Exército num sistema de projeção *Transverse Mercator*.

No entanto, com a diminuição em profundidade do substrato rochoso para este, o aquífero da base do Quaternário e o aquífero estão delimitados naturalmente pelo limite este do modelo. Por isso, neste caso, esta discordância geológica será um limite natural como será explicado na secção 4.4.4 referente às condições de fronteira e é causada por condutividades hidráulicas baixas do substrato rochoso simbolizando um meio impermeável.

Neste modelo são consideradas condições estacionárias, pois pretende-se conhecer a posição da pluma de contaminação em condições de equilíbrio. No mesmo sentido, refira-se que rebaixamentos não são significativos num longo período de tempo, sendo as extrações de água e as descargas naturais compensadas pela recarga. Assim, considerou-se que o fluxo subterrâneo das massas de água do aquífero na zona de estudo é um sistema dinâmico em equilíbrio.

4.4.2 Discretização da Malha

A malha do modelo é constituída por 3 camadas distintas simbolizando as unidades aquíferas referidas anteriormente. A zona de estudo engloba uma área de aproximadamente de 25 km², de espessura variável, dependendo da topografia e da altimetria de cada camada. A discretização horizontal conta com 95 colunas e 102 linhas igualmente espaçadas constituídas por células quadradas de 50 metros de lado (Figura 4.4).

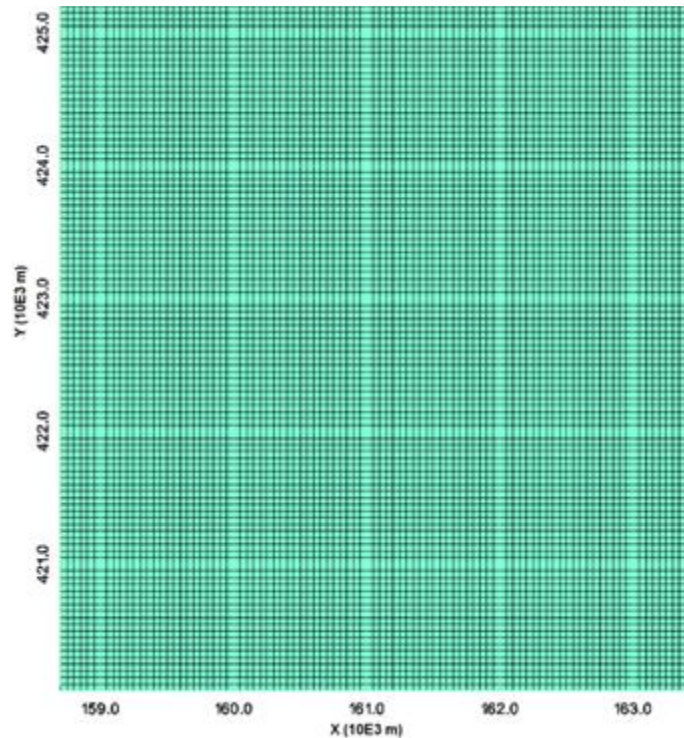


Figura 4.4 - Discretização horizontal com 95 colunas e 102 linhas igualmente espaçadas

Para além do detalhe no plano horizontal, a discretização vertical do aquífero superficial melhorou a discretização da pluma de contaminação como será perceptível na secção 5 relativo ao modelo de transporte. Esta é uma das fases mais importantes e complexas da construção do modelo matemático devido às restrições no número de dados existentes.

É de referir que o principal entrave para uma simulação mais precisa foi a inexistência de informação circundante aos pontos (piezómetros, poços e furos), o que condicionou de certa forma o modelo mas como já foi referido, um modelo será sempre uma aproximação da realidade e erros estarão sempre associados. Para minimizar essa falta de informação foram construídos cortes transversais entre os pontos, contribuindo para a suavização das superfícies na elaboração do sólido construído. O método utilizado nessa elaboração foi o método da interpolação inverso do quadrado da distância, onde os valores atribuídos aos pontos desconhecidos são calculados com uma média ponderada dos valores disponíveis nos pontos conhecidos. Para diminuir possíveis erros causados durante a construção do sólido e com isso possam estar afastados da realidade, o topo dos pontos medidos foi corrigido com o modelo digital do terreno. É importante referir que essa análise crítica de hipotéticos erros pode não corresponder totalmente ao caso real, visto que é impossível saber exatamente o comportamento de cada unidade hidrogeológica em profundidade.

A malha de diferenças finitas foi definida com base no sólido desenvolvido, ou seja, uma malha discretizada uniformemente que é modelada considerando as influências exteriores e propriedades hidráulicas, permitindo orientar a direção do fluxo para uma discretização minimamente detalhada de forma a diminuir o afastamento do modelo aos comportamentos reais. A discretização vertical conta com três camadas que correspondem às unidades hidrogeológicas e cujas células não são uniformes.

Posteriormente, para que o erro seja menor nas fases seguintes, estas camadas sofreram uma subdivisão, em que a camada do aquífero superior é subdividido por sete linhas e o aquífero da base do Quaternário passam a ter uma representação de duas linhas cada um (Figura 4.5). A discretização vertical do aquífero superficial é feita sobretudo para evitar erros na definição da profundidade das valas de drenagem e lagoa de Veiros.

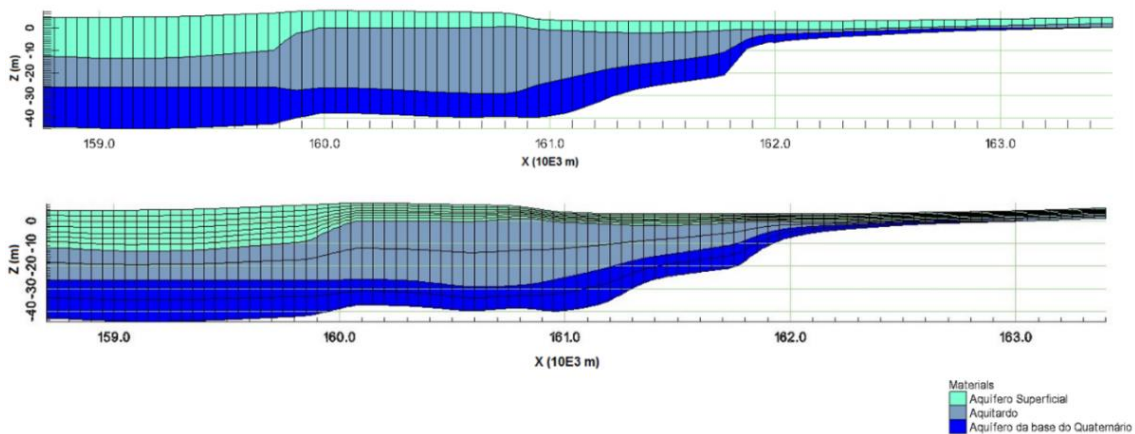


Figura 4.5 - Discretização horizontal com 95 colunas e 11 linhas igualmente espaçadas.

4.4.3 Parâmetros Hidráulicos

Na simulação inicial do fluxo subterrâneo foram considerados valores das propriedades hidráulicas dos aquíferos e do aquífero para verificar o comportamento do modelo e que se encontram resumidos na Tabela 4.2 seguinte. Os dados de condutividade hidráulica e coeficiente de armazenamento foram atribuídos com base na interpretação de ensaios de bombagem (Ordens, 2007) e já foram analisados no Capítulo 3. De ressaltar que o aquífero da base do Quaternário apresenta uma condutividade hidráulica horizontal superior às dos outros níveis aquíferos pois é composto por materiais geológicos muito mais grosseiros. Os outros dados são os estimados para os materiais litológicos presentes e de acordo com a bibliografia (Custodio e Llamas, 1983; Peixinho de Cristo, 1985; Anderson *et al.*, 1992).

Tabela 4.2 - Propriedades hidráulicas para cada unidade hidrogeológica durante a simulação do fluxo de águas subterrâneas da área de estudo. K_h – condutividade hidráulica horizontal, K_v – Condutividade hidráulica vertical, S_s – armazenamento específico, S_y – rendimento específico, ϕ_e – porosidade eficaz

Unidade hidrogeológica	K_h	K_v	S_s	S_y	ϕ_e
	(m/d)	(m/d)	(m^{-1})	-	-
Aquífero Superficial	10,0	1,0	0,001	0,2	0,2
Aquífero	1,0	1,0	0,0001	0,05	0,4
Aquífero da base do Quaternário	25,0	2,5	0,0001	0,3	0,3

Os valores da tabela foram ajustados durante a calibração para que o modelo se aproxime o mais possível da realidade através da comparação de pontos medidos e calculados. A incerteza destes valores é de considerar, pois em profundidade podem existir incoerências na litologia que não são possíveis de detetar em toda a área aquando a recolha de informação nas várias estruturas.

4.4.4 Condições de fronteira

No modelo matemático desenvolvido foi necessário definir condições de fronteira de forma a caracterizar o fluxo em algumas áreas do modelo. Definiram-se os limites da área de estudo para que integrasse o CQE, as valas de drenagem e a lagoa de Veiros. Apesar de a área estar incluída num sistema de fluxo regional de escala mais alargada, não foi viável a sua inclusão no modelo pela falta de informação detalhada, pelo que só contribuiria para aumentar a incerteza.

A definição das condições de fronteira é um dos passos mais importantes para atingir uma correta aproximação do modelo à realidade. Este facto relaciona-se com a influência que estas áreas terão na carga hidráulica em toda a área do modelo (Anderson *et al.*, 1992). Estas fronteiras podem ser caracterizadas por uma das seguintes condições:

- **Condição de *Dirichlet* ou nível específico:** Fronteiras onde os níveis piezométricos manter-se-ão com valores pré-definidos.
- **Condição de *Neumann* ou fluxo específico:** Os gradientes hidráulicos são conhecidos nas fronteiras e indiretamente os fluxos. Os níveis piezométricos são desconhecidos.
- **Condição de *Cauchy* ou condições de fronteira mista:** O fluxo é calculado para um determinado nível piezométrico. Este tipo de condição de fronteira é chamada de condições de fronteira mista porque relaciona os níveis piezométricos com o fluxo conhecido nas fronteiras.

No caso do presente modelo, consideram-se as condições de *Dirichlet* como condições de fronteira para alguns limites.

Pelo conhecimento hidrogeológico da área do modelo, é possível determinar o fluxo natural do sistema aquífero. Um fator que determina este fluxo é a fronteira a este, no contacto com o substrato rochoso, ocorrendo os níveis piezométricos mais altos nessa zona. Este facto levou a que se considerasse neste limite células com potencial constante para que o modelo assumisse a reconhecida entrada de água. Da mesma forma, na fronteira sul, optou-se por definir as células com potencial constante de forma a reproduzir a descarga do aquífero para o rio Antuã, a sul do modelo, mas condicionador principal da direção de fluxo subterrâneo.

O limite este do aquífero da base do Quaternário e do aquífero (Figura 4.6) é determinado pela existência de um substrato rochoso mais impermeável, o que condiciona a troca de água entre estas formações e com o aquífero superficial.

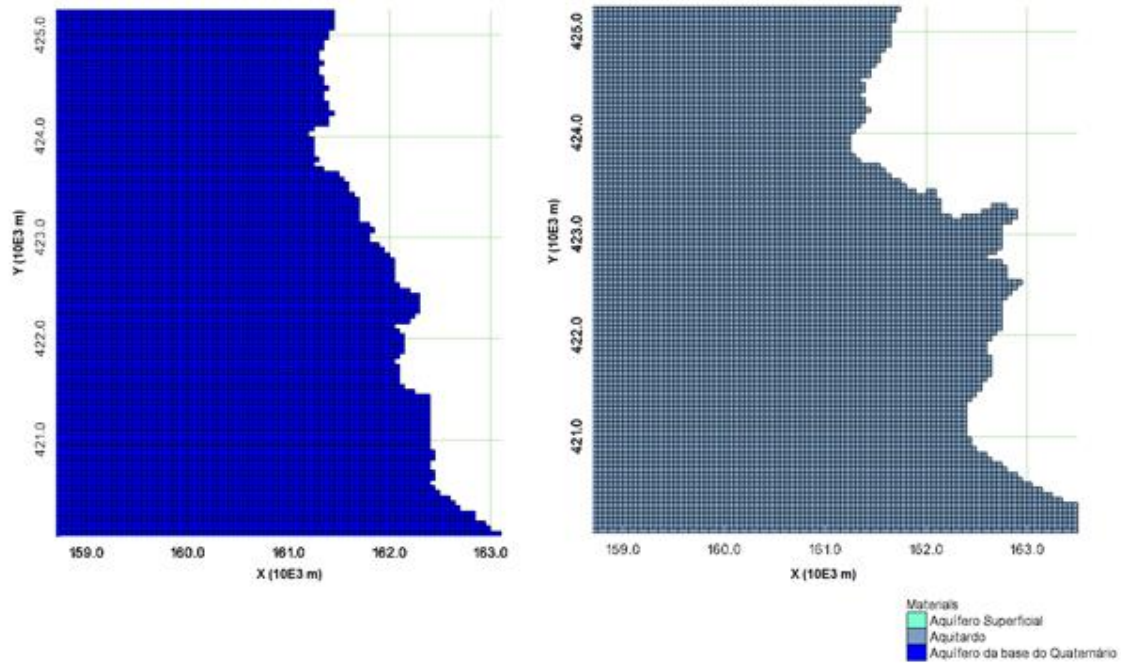


Figura 4.6 - Limites naturais no aquífero da base do Quaternário e aquitardo pela emergência do substrato rochoso.

Outra condicionante ao fluxo no aquífero é a relação com as valas e a lagoa existente na área de estudo. Neste caso, considera-se estas áreas como potenciais receptores da descarga do aquífero, estando a sua existência fortemente relacionada com a interseção do nível piezométrico.

A interação das valas de drenagem e da lagoa de Veiros com o aquífero é ajustada com o parâmetro condutância. Este parâmetro está relacionado com a facilidade de infiltração de água nestas estruturas para a camada subjacente e é expresso pela Equação 4.8.

$$C = \frac{L \times W \times K_v}{M} \quad 4.8$$

Onde C é a condutância hidráulica da camada [L^2T^{-1}], L é o comprimento da vala [L], W é a largura da vala [L], K_v a condutividade hidráulica vertical da camada [LT^{-1}] e M a espessura da camada [L].

Tabela 4.3 - Caracterização de parâmetros das valas de drenagem e da lagoa de Veiros. $F(z)$ – nível piezométrico, z – cota.

Estruturas superficiais	Nível piezométrico	Condutância hidráulica
	(m)	(m^2/d)
Lagoa de Veiros	11	0,1
Valas de drenagem	$F(z)=z - 0,30$	0,1

O nível hidráulico da lagoa foi escolhido, tendo em conta a cota da superfície da água dada pelo modelo digital do terreno. No caso das valas de drenagem, o nível piezométrico teve em conta os níveis piezométricos nas suas imediações e a altura da coluna de água nessas valas é de 0,30 metros sendo uma aproximação relativamente ao referido pela bibliografia (Neves, 2015). Para ambos os tipos de estruturas foi considerada uma condutância de 0,1 m²/dia, segundo valores tabelados apresentados em bibliografia de acordo com os materiais litológicos presentes (Custodio e Llamas, 1983; Peixinho de Cristo, 1985).

A lagoa de Veiros foi simulada de acordo com a ferramenta *General Head Boundary* (GHB). A seleção deste método, prende-se com a falta de dados para a utilização de métodos mais complexos. As valas de drenagem foram simuladas com o pacote *River* (RIV). Ambas as ferramentas permitem a interação de água superficial com água subterrânea.

Para a distribuição dos valores de recarga do modelo, utilizou-se a ferramenta *Recharge* (RCH), que distribui uniformemente este parâmetro no aquífero superficial. Como uma primeira aproximação, considerou-se 365 mm/ano (Peixinho de Cristo, 1985).

4.4.5 Níveis piezométricos iniciais

Os níveis piezométricos definidos inicialmente têm por base pontos de observação (Ordens, 2007; SNIRH, 2016) como já foi referido na secção 3.4.2 do capítulo 3 relativa à piezometria. A utilização destes dados permitiu abranger o máximo possível da área de estudo para o aquífero superficial e para o aquífero da base do quaternário. Estes dados piezométricos também foram a base da definição das fronteiras de potencial constante.

4.5 Limitações do modelo de fluxo

A maior dificuldade na modelação da área de estudo foi o reduzido número de valores de níveis piezométricos e a impossibilidade em obter valores reais de alguns parâmetros, como a condutância e altura de água das valas e da lagoa de Veiros. A reduzida quantidade de informação na área envolvente à área de estudo também não permitiu alargar o modelo até às áreas de descargas, obrigando, como referido anteriormente, à utilização de células de potencial contante.

Dada a forte influência de fatores antropogénicos no estado da massa de água em estudo, a existência de séries mais completas de valores piezométricos, teria permitido uma simulação em regime transitório, ao invés de estacionário. Neste caso, poderia ter sido possível simular descargas periódicas de poluentes ao longo do tempo.

A distribuição do valor de recarga no aquífero superficial, não teve em conta o uso do solo, o que poderá interferir na distribuição espacial dos valores de piezometria calculados.

Por se desconhecer o nível piezométrico do aquífero inferior, considerou-se 7,8 metros de diferença entre o nível deste e o nível do aquífero superficial. Por este valor ter tido em conta medições na massa

de água mais à superfície, poderá ter repercussões em concreto nos níveis do aquífero de base no limite este e sul do modelo devido à definição das células com potencial constante.

A definição de fronteiras naturais como o rio Antuã a sul ou o rio Fontela a norte, no caso do aquífero superficial também poderia pôr em causa o bom funcionamento do modelo, pois a área modelada teria de ser maior causando o aumento da incerteza no modelo pela falta de dados em zonas mais próximas dessas fronteiras.

Como é natural em qualquer modelo que se pretenda simular a realidade, existirão sempre limitações à sua aplicação. Seja por não se deter de toda a informação que se ache importante, seja pela incerteza associada à distribuição dos parâmetros que caracterizam o elemento a modelar, será sempre necessário fazer suposições que deverão ser tidas em conta na interpretação dos resultados.

4.6 Execução do modelo

Após a construção do modelo de fluxo, é altura de executá-lo pelo programa MODFLOW (Harbaugh, 2005) e perceber o seu comportamento perante os valores iniciais inseridos. A execução do modelo requer a seleção das equações de fluxo de águas subterrâneas e depois a interpretação dos resultados observados.

Na fase de simulação, o algoritmo calcula várias iterações até convergir numa solução com um erro mínimo estabelecido. Neste caso, selecionou-se o método dos gradientes conjugados pré condicionados (*PCG2 – preconditioned conjugate-gradient*) para o cálculo do modelo. Este método iterativo usado para resolver equações de diferenças finitas de um sistema tridimensional, é um método rápido a convergir e dispõe de ciclos de iterações internos e externos.

Considera-se ainda, dois critérios de convergência: o critério para a convergência da alteração do nível piezométrico (*HCLOSE*) que consiste num critério para iterações externas onde em cada alteração do nível piezométrico é avaliada a sua convergência global e o critério residual para a convergência (*RCLOSE*), apenas para iterações internas que, quando o critério anterior está satisfeito, a solução da convergência residual converge quando é igual ou inferior a *RCLOSE*. O parâmetro de relaxamento (*RELAX*) permite diminuir o número de iterações necessárias para que o modelo convirja se grau de complexidade deste for demasiado elevado (Hill, 1990).

Além destes critérios, o método iterativo tem outros valores iniciais, apresentados na Tabela 4.4 que influenciam o decorrer do processo de execução do modelo.

Tabela 4.4 - Dados para o método iterativo

Número máximo de iterações externas	150
Número máximo de iterações internas	50
HCLOSE (m)	0,01

RCLOSE (m³/d)	0,01
RELAX	1,0

Os valores estabelecidos nem sempre foram estes em alguns critérios, como é exemplo o número máximo de iterações externas, que ao aumentar a complexidade do modelo foi necessário o seu aumento para que o modelo conseguisse convergir. Neste caso, a necessidade em aumentar o número máximo de iterações esteve relacionada com a inclusão de informação sobre as valas de drenagem e lagoa de Veiros.

Além dos parâmetros de convergência, os valores das variáveis hidráulicas, como é o caso da condutividade hidráulica, ou outros parâmetros de entrada no modelo (recarga ou drenância), poderão variar dentro de uma gama de valores reais para a área em estudo. Assim, será possível testar diferentes valores destes parâmetros de forma a compreender a sensibilidade do modelo a cada um deles e assim aproximar os resultados dos valores observados. Esta fase é denominada por calibração do modelo.

Após uma primeira tentativa em que se considerou uma recarga de 365 mm/ano (Peixinho de Cristo, 1985), verificou-se que grande parte da área do modelo ficaria inundada. Por essa razão, considera-se para uma segunda simulação um valor de recarga de 220 mm/ano. O resultado da simulação está representado na Figura 4.7.

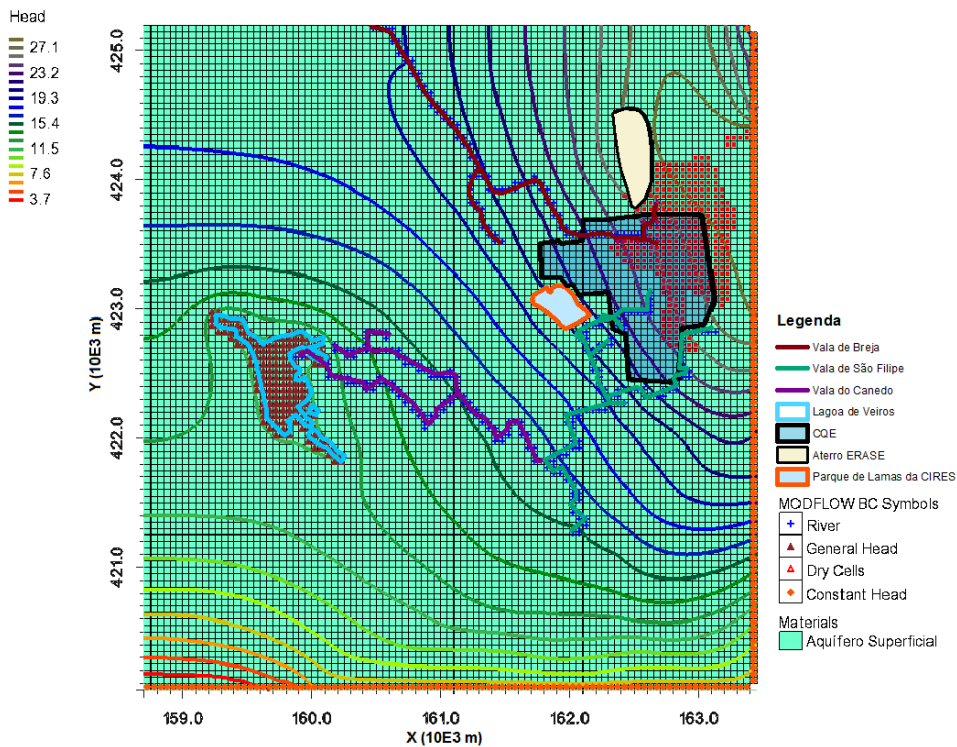


Figura 4.7 - Isopiezas com execução do modelo com recarga de 220 mm/ano considerando apenas a camada mais superficial.

O processo de calibração do modelo incluiu ainda o ajuste de parâmetros hidráulicos das três camadas no modelo.

Para o aquífero superficial, considerou-se uma condutividade hidráulica entre os 10 e 15 m/d, verificando-se uma alteração considerável dentro deste intervalo de valores. No caso do aquífero, inicialmente, foi considerada uma condutividade hidráulica horizontal de 1 m/d, no entanto, condicionava demasiado a massa de água inferior. Esse facto é visível pelo reduzido nível piezométrico nas camadas relativas a esta última.

No caso da influência das valas e da lagoa no resultado do modelo, optou-se por calibrar o parâmetro de condutância. No presente caso, para calibrar este parâmetro foi usado um intervalo entre 0,1 e 0,3 m²/d. No final da calibração, reteve-se o valor de condutância de 0,1 m²/d por ser o valor onde se verificava que as alterações nas isopiezas se aproximavam da realidade.

Após o processo de calibração, retiveram-se os seguintes valores dos parâmetros hidráulicos responsáveis pelo melhor ajuste (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Valores calibrados dos parâmetros seleccionados. K_h – Condutividade hidráulica horizontal, K_v – Condutividade hidráulica vertical

Unidade hidroestratigráfica	K_h	K_v	Recarga	Condutância
	(m/d)	(m/d)	(mm/ano)	(m ² /d)
Aquífero Superficial	12,0	2,0	200	-
Aquífero	0,01	0,001	-	-
Aquífero da base do Quaternário	25,0	2,5	-	-
Valas de drenagem	-	-	-	0,1

A última calibração teve o objetivo de obter uma diminuição do nível piezométrico de nordeste para sudoeste de forma a aperfeiçoar as isopiezas a nordeste da área de estudo relativamente à piezometria real (Figura 4.8).

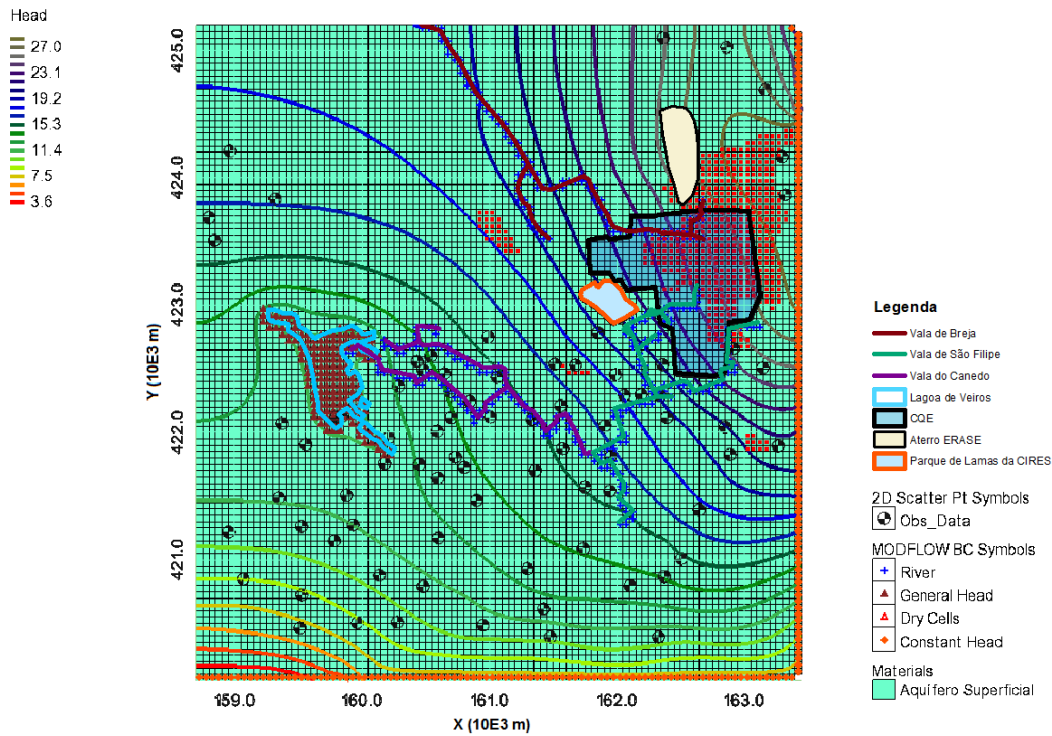


Figura 4.8 – Resultados do modelo de fluxo com as respectivas influências e pontos de observação.

Nesta simulação verifica-se a piezometria do modelo é muito próxima à realidade, onde a direção principal do fluxo de águas subterrâneas é de este para oeste com algumas exceções de nordeste para sudoeste. A existência de mais células secas neste caso do que nas anteriores simulações verifica-se, pois além de serem locais onde se confirma a ausência de água em situações regulares por ser uma zona já próxima do aparecimento do substrato rochoso à superfície, poderá existir, como já foi referido anteriormente na presente secção, um erro devido à reduzida espessura das células nas camadas que representam o aquífero superficial. Nesta simulação, representam-se ainda os pontos observados que servem de comparação com os pontos calculados.

Como forma de comparar os pontos medidos com os pontos calculados, recorreu-se à reta de calibração como é mostrado na Figura 4.9.

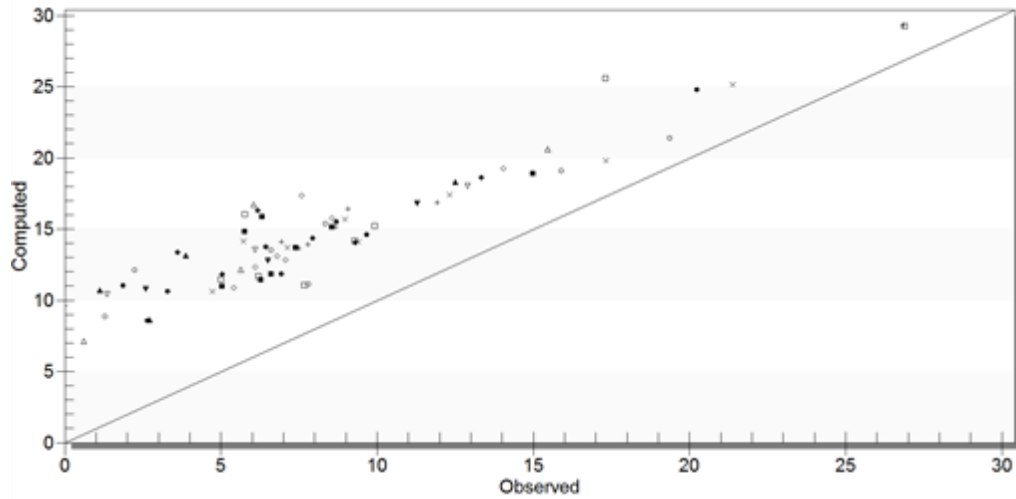


Figura 4.9 - Diagrama com a reta de calibração para comparar níveis observados em cenário real com níveis calculados no modelo em pontos de observação.

Analisando o gráfico e o coeficiente de correlação de 0,93 determinado para os resultados desta última simulação, verifica-se uma correlação positiva forte apesar de uma clara sobrestimação dos valores. Optou-se por manter esta sobrestimação, uma vez que os valores observados se referem a medições na época seca e os valores calculados referem-se a valores médios.

Os resultados obtidos relativamente ao aquífero e ao aquífero inferior verifica-se que a direção de fluxo também é nos sentidos este para oeste e nordeste para sudoeste com a diminuição do nível piezométrico nesse sentido, como era esperado (Figura 4.10).

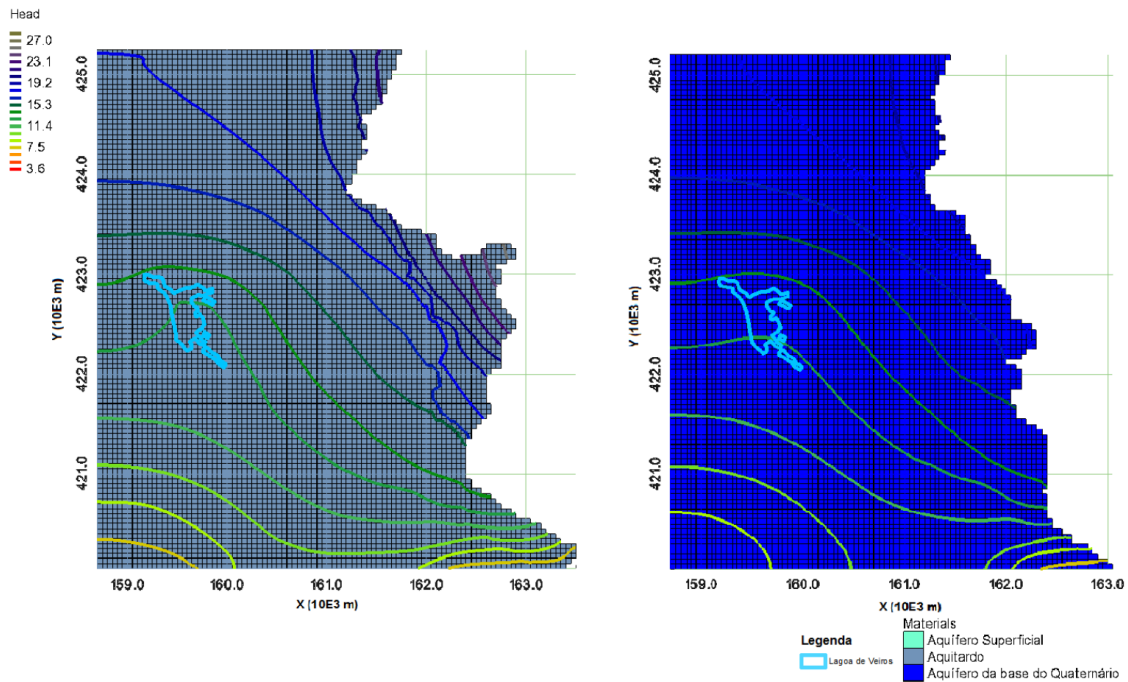


Figura 4.10 - Comportamento do fluxo em profundidade para o aquífero e para o aquífero da base do Quaternário

Nas condições de implementação, a lagoa de Veiros e as valas de drenagem estão desenhadas apenas no aquífero superficial, tal como acontece na realidade, de modo a que esse desenho não seja considerado em toda a profundidade do sistema. No entanto, essas estruturas influenciam o fluxo de todo o sistema como é visível tanto na vista horizontal (Figura 4.10) como na vista vertical (Figura 4.11).

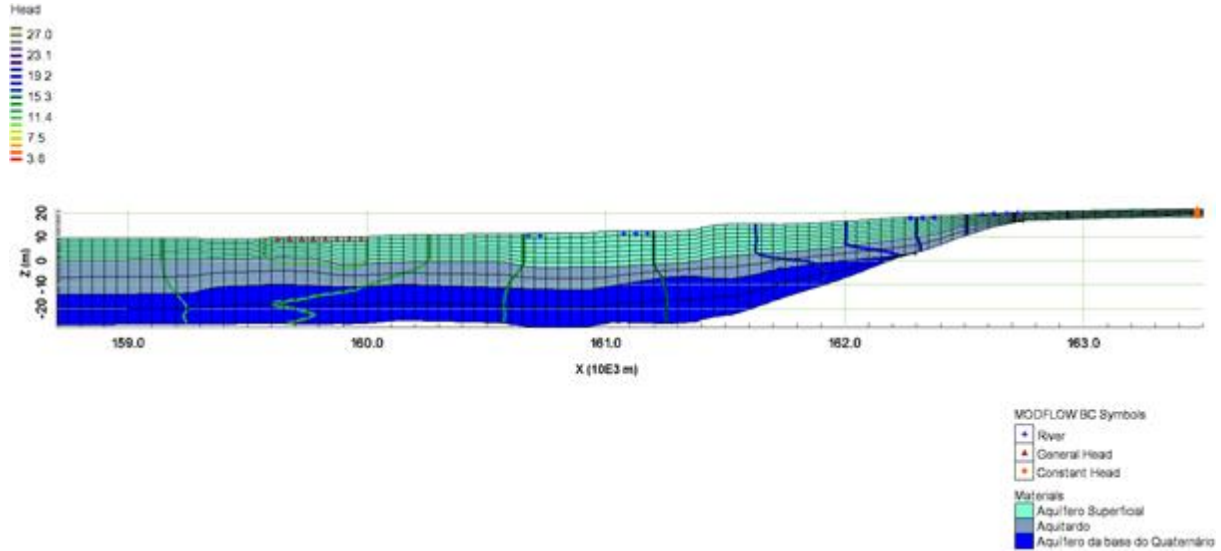


Figura 4.11 - Vista vertical do comportamento de fluxo em todo sistema onde é perceptível a influência da lagoa de Veiros.

Após a calibração do modelo de fluxo, onde apenas a sazonalidade da região interfere na alteração dos níveis piezométricos, obteve-se um modelo representativo no escoamento médio na área. Os componentes que interferem nas entradas e saídas de água são alvo de análise com o balanço hídrico do modelo em volume cumulativo e fluxo hídrico das várias estruturas do sistema. O desenho do modelo numérico não considera a extração água por ação humana, pois não é possível contabilizar o caudal de extração e número de furos existentes na área. Por essa razão, são apenas considerados os volumes de entradas e saídas de água naturais, tal como está referida na Tabela 4.6 e projetado na Figura 4.12.

Tabela 4.6 - Balanço hídrico do fluxo subterrâneo da área de estudo

Volumes cumulativos	Entradas		Saídas	
	m ³	%	m ³	%
Níveis Constantes	610,7	4,4	7255,7	52,6
Valas de Drenagem	132,6	1,0	1977,2	14,3
Lagoa de Veiros	0,0	0,0	4554,3	33,0
Recarga	13046,4	94,6	0,0	0,0
Total	13789,7	100	13787,2	100
Balanço			2,45	
Percentagem de discrepância			0,02	

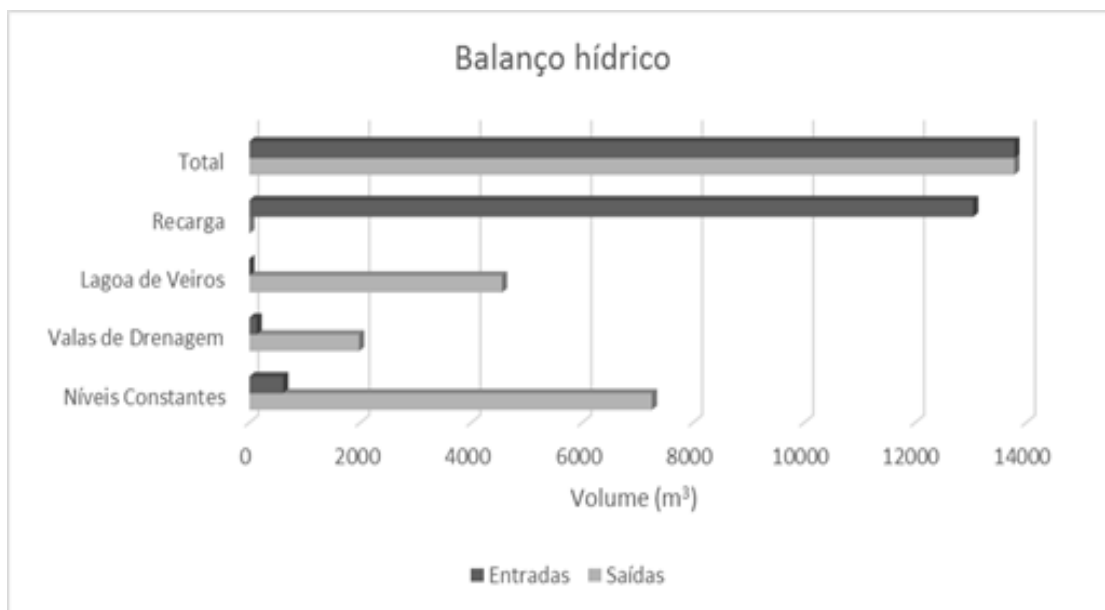


Figura 4.12 - Balanço hídrico do fluxo subterrâneo da área de estudo.

As células de potencial constante são o elemento que mais intervém na saída de água subterrânea, totalizando cerca de 53% das saídas. A recarga é a componente que tem mais expressão no modelo, com uma contribuição de mais de 94% de volume de entrada. Uma vez que a presença das valas está relacionada com o nível piezométrico, têm um contributo reduzido na entrada de água do aquífero superficial, sendo como a lagoa de Veiros um local de descarga das massas de água subterrânea. No total, o balanço é positivo, pelo que há acumulação de água e não redução do nível piezométrico, o que na realidade poderá ser diferente pela extração de água por ação humana.

Mais detalhadamente, foi ainda estudado o balanço entre as unidades hidrogeológicas (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 - Balanço do fluxo hídrico em termos de fluxo incluindo a interação das unidades aquíferas

	Entradas		Saídas	
	(m³/d)	%	(m³/d)	%
Zona 1 - Aquífero Superficial				
Níveis constantes	483,4	2,4	7710,3	37,8
Valas de drenagem	88,0	0,4	2294,1	11,3
Lagoa de Veiros	0,0	0,0	5060,6	24,8
Recarga	14496,0	71,1	0,0	0,0
Interação entre zona 2 e zona 1	5315,8	26,1	5316,0	26,1
Interação entre zona 3 e zona 1	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	20383,2	100	20381,0	100
Balanço da zona				2,22
Percentagem de discrepância				0,01
Zona 2 - Aquitardo				
Níveis constantes	0,0	0,0	0,0	0,0

Valas de drenagem	0,0	0,0	0,0	0,0
Lagoa de Veiros	0,0	0,0	0,0	0,0
Recarga	0,0	0,0	0,0	0,0
Interação entre zona 1 e zona 2	5316,0	50,0	5315,8	50,0
Interação entre zona 3 e zona 2	5312,0	50,0	5312,2	50,0
Total	10628,0	100	10628,0	100
Balanco da zona	-0,03			
Percentagem de discrepância	0,00			

Zona 3 - Aquífero da base do Quaternário

Níveis constantes	0,0	0,0	0,0	0,0
Valas de drenagem	0,0	0,0	0,0	0,0
Lagoa de Veiros	0,0	0,0	0,0	0,0
Recarga	0,0	0,0	0,0	0,0
Interação entre zona 1 e zona 3	0,0	0,0	0,0	0,0
Interação entre zona 2 e zona 3	5312,2	100	5312,0	100
Total	5312,2	100	5312,0	100
Balanco da zona	0,19			
Percentagem de discrepância	0,004			

Neste balanço verifica-se que há um caso não considerado no modelo, a interação entre o aquífero superficial e o aquífero da base do Quaternário. Segundo a literatura e amostragens da zona, o aquífero tem uma fina camada a este, pelo que a interação entre as restantes unidades deveria ser considerada. Neste caso, não acontece pois devido a esse facto que é visível na Figura 4.12, o modelo considera que, apesar da fina espessura do aquífero, a água circula do aquífero superficial para o aquífero e só depois para o aquífero da base do Quaternário, e portanto não existe ligação direta entre estas unidades.

Para reduzir o erro associado, tanto as valas de drenagem como a lagoa de Veiros, apresentam interações apenas no aquífero superficial e por isso, não há interações destas estruturas nas restantes zonas embora o fluxo seja influenciado por estas em todo o sistema.

A recarga só influencia diretamente a zona 1 – Aquífero superficial, devido às condições de implementação, verificando-se que esta é a componente com mais expressão nas trocas de água relativas à zona 1, como já foi referido anteriormente. O balanço da zona do aquífero é quase nulo, pois é uma unidade com reduzidas interações pelas suas características litológicas.

Para resumir a informação relativa ao balanço hídrico de toda a área de estudo, servem os seguintes gráficos.

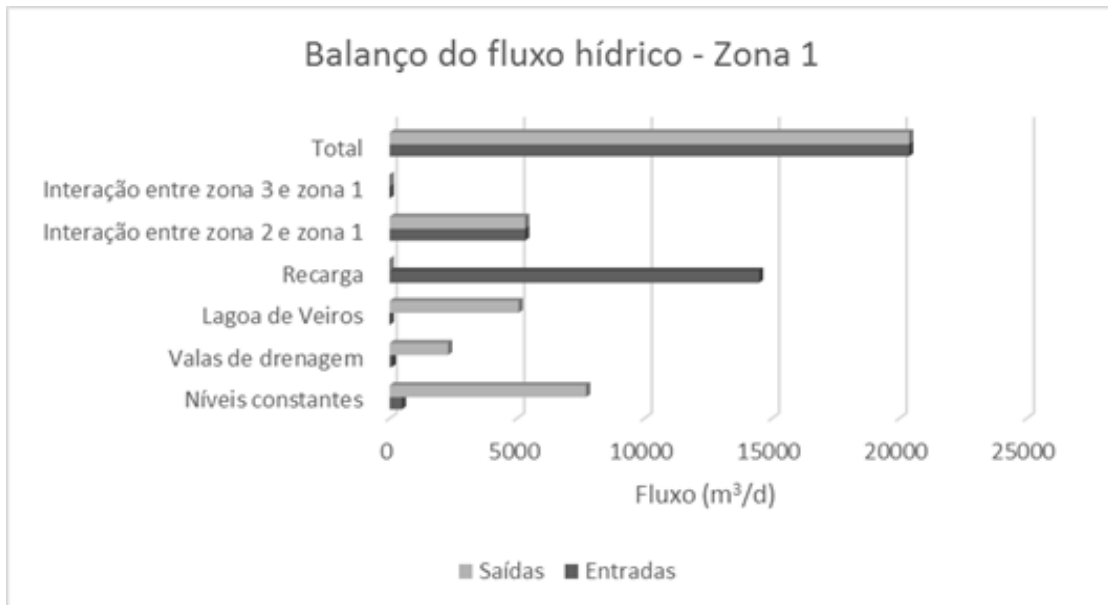


Figura 4.13 - Balanço do fluxo hídrico para a zona 1 - aquífero superficial

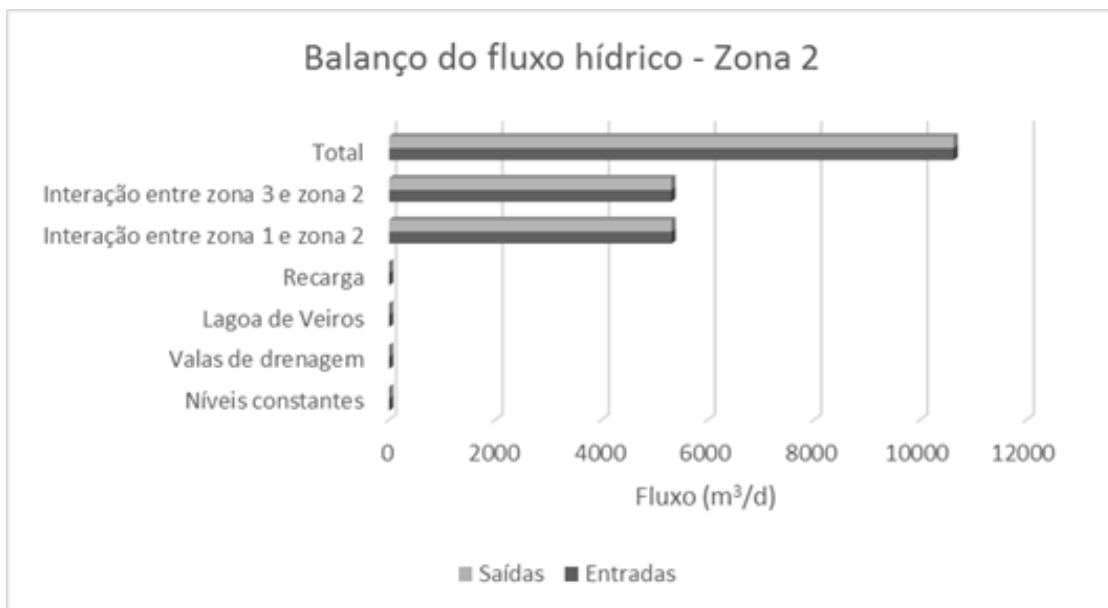


Figura 4.14 - Balanço do fluxo hídrico para a zona 2 - aquífero confinado

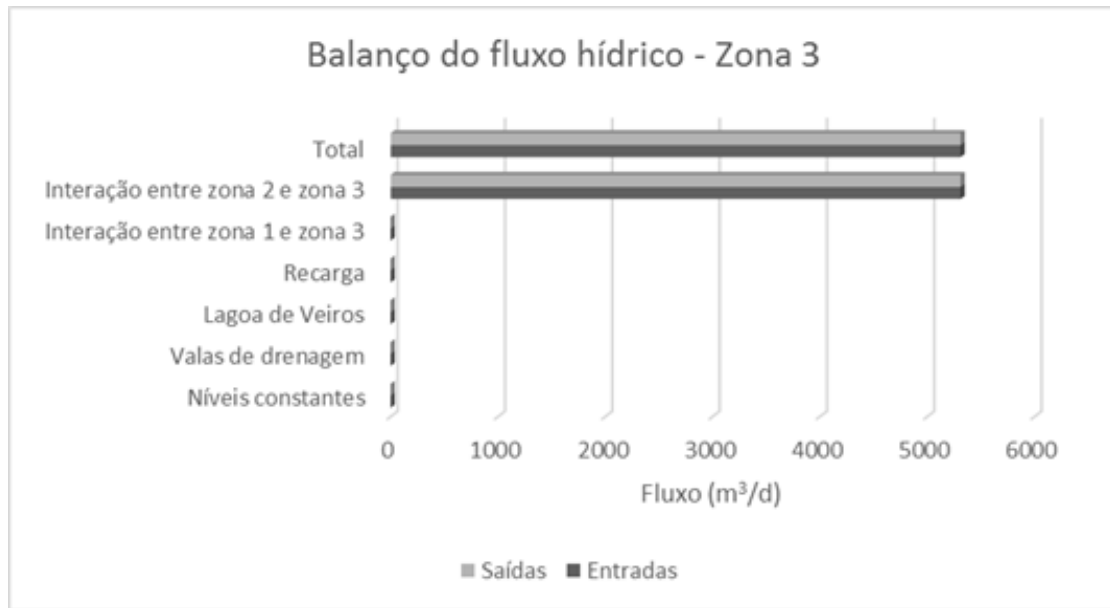


Figura 4.15- Balanço do fluxo hídrico para a zona 3 - aquífero da base do Quaternário

5. Modelo de transporte

5.1 Introdução

O transporte de solutos em meios porosos homogêneos está atualmente bem estudado e o enquadramento teórico bem desenvolvido (Bear & Cheng, 2010). No entanto, os sistemas aquíferos não são homogêneos do ponto vista da geologia e das principais características hidrogeológicas (transmissividade, coeficiente de armazenamento, limites e geometria do aquífero, recarga subterrânea), nem sequer do ponto de vista das propriedades do meio que afetam normalmente o transporte de solutos (porosidade, dispersividade, reatividade, sorção), dificultando assim a simulação numérica e interpretação dos movimentos de contaminantes nas águas subterrâneas.

A modelação matemática dos processos de transporte de contaminantes nas águas subterrâneas pode ser feita recorrendo quer a modelos determinísticos quer a modelos estocásticos mas em ambos os casos, os resultados não são mais do que aproximações muito simplificadas do movimento real dos contaminantes na natureza. As limitações de ambos os tipos de modelos matemáticos em representarem a realidade resultam muitas vezes precisamente da dificuldade em caracterizar e quantificar heterogeneidade do meio aquífero. Outra dificuldade está associada à caracterização do comportamento do contaminante no meio aquífero.

5.2 Mecanismos de transporte de solutos

Os dois principais mecanismos de transporte de solutos são o fluxo advectivo e a difusão molecular. Um terceiro mecanismo é que resulta da interação entre os dois processos anteriores é a dispersão hidrodinâmica. O estudo e interpretação detalhada dos processos de transporte de contaminantes nas águas subterrâneas obriga também a que se tenham em conta outros processos físicos, químicos e biológicos como a sorção e a degradação (Fetter, 1999).

5.2.1 Advecção

A advecção ocorre quando o transporte dos solutos é feito pelo fluxo de água, ou seja, os contaminantes acompanham o deslocamento da água na direção do fluxo. A quantidade de soluto transportado é então função da sua concentração na água subterrânea e da quantidade de fluxo de água subterrânea. E, neste caso, o fluxo de massa unidimensional, J_x , devido à advecção é igual à quantidade de fluxo de água subterrânea vezes a concentração do soluto dissolvido e é dado pela Equação 5.1.

$$J_x = v_x \cdot n_e \cdot C \quad 5.1$$

Onde v_x é a velocidade linear média [L/T], n_e é a porosidade efetiva e C [M/L³] é a concentração do soluto.

A equação unidimensional do transporte advectivo é dada pela Equação 5.2

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad 5.2$$

Onde C [M/L^3] é a concentração do contaminante, t [T] o tempo percorrido e x [L] a distância percorrida.

A solução da equação de transporte advectivo dá origem a uma curva abrupta de chegada do contaminante. Devido à heterogeneidade dos meios geológicos, o transporte advectivo em diferentes níveis aquíferos, pode dar origem a diferentes velocidades de propagação das curvas de chegada de um mesmo contaminante. Por isso também a concentração de um contaminante numa amostra água que mistura diferentes níveis aquíferos terá sempre concentrações diferentes das que existiam na sua origem.

5.2.2 Difusão molecular

A difusão molecular é um fenómeno relacionado com o movimento Browniano das partículas. A energia térmica promove o movimento contínuo das partículas de gases e líquidos num fluido, deslocando estas partículas das zonas de maior concentração para as de menor concentração.

Em meios porosos, a difusão molecular ocorre tanto nas regiões móveis como imóveis sendo apenas limitada pela própria matriz sólida, uma vez que a difusão molecular em sólidos pode ser considerada negligível. A estrutura do meio poroso (porosidade e distribuição do tamanho dos poros) vai determinar então a área de secção e a geometria dos poros disponíveis para os processos de difusão.

A Primeira Lei de Fick afirma que um soluto se move na direção oposta ao gradiente de concentrações. E, neste caso, o fluxo de massa unidimensional, J_d , devido à difusão molecular por unidade de área e e por unidade de tempo [$M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$] pode ser definido pela Equação 5.3

$$J_d = -D_m \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 5.3$$

Onde C [M/L^3] é a concentração do soluto; $\frac{\partial C}{\partial x}$ [$M/L^3/L$] é o gradiente de concentração; e, D_m [L^2/T] é o coeficiente de difusão molecular e que se define como $D_m = D_0 \cdot \tau$, onde D_0 é o coeficiente de difusão do soluto em solução aquosa livre [L^2/T] e τ é o fator de tortuosidade.

Uma vez que a difusão molecular depende do tempo, os seus efeitos no fluxo dispersivo vão ser mais importantes para baixas velocidades.

A equação unidimensional do transporte difusivo é dada pela Equação 5.4:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad 5.4$$

Onde $\frac{\partial C}{\partial t}$ [M/L³/T] é a variação da concentração no tempo.

5.2.3 Dispersão mecânica

Ao contrário da advecção em que o soluto não se espalha à medida que percorre uma dada distância, na dispersão mecânica ou cinemática esse fenómeno acontece. A dispersão mecânica é uma combinação dos processos de transporte associados à difusão molecular, que consiste na passagem do soluto de zonas onde a sua concentração é mais elevada para as regiões com concentração mais baixa, independentemente da velocidade do fluxo; e, à advecção, da qual não pode ser dissociada no fluxo subterrâneo. A dispersão mecânica é o resultado da heterogeneidade das velocidades microscópicas no meio poroso.

Tanto a dispersão mecânica como a difusão molecular levam ao afastamento do soluto em duas direcções, um na direcção de fluxo e outro, na direcção transversal ao fluxo.

O efeito combinado destes dois mecanismos de dispersão é usualmente referido como dispersão hidrodinâmica, D , e é análoga à difusão molecular e pode ser aproximada pela Lei de Fick de Difusão. Atualmente, pode ser considerar que a separação entre os dois fenómenos é mesmo artificial.

Assim, o fluxo de massa unidimensional, J_H , devido à dispersão hidrodinâmica por unidade de área e e por unidade de tempo [M·L⁻²·T⁻¹] pode ser definido pela Equação 5.5:

$$J_H = -\Theta \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 5.5$$

Da combinação da difusão molecular com a dispersão mecânica surge a definição do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), que é representado pelas seguintes Equações 5.6 e 5.7:

$$D_L = \alpha_L \cdot v_i + D^* \quad 5.6$$

$$D_T = \alpha_T \cdot v_i + D^* \quad 5.7$$

Onde D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica paralelo à principal direcção de fluxo subterrâneo (longitudinal); D_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica perpendicular à principal direcção de fluxo subterrâneo (transversal); α_L é a dispersividade longitudinal dinâmica; e, α_T é a dispersividade transversal dinâmica.

5.2.4 Sorção

A sorção pode ser definida como a interação de um contaminante com a fração sólida do meio poroso. O termo pode ser dividido em adsorção e absorção. Adsorção refere-se à concentração de contaminante à superfície da fração sólida enquanto absorção se refere à entrada aproximadamente uniforme do contaminante para o interior da fração sólida. Na maioria dos problemas ambientais a distinção entre estes dois processos de interação água-rocha não é possível devido à escassez de informação. Pelo que o termo sorção é usado de forma genérica e englobando os dois processos.

Existem diversos fatores que podem controlar a interação entre um contaminante e o meio aquífero, nomeadamente as propriedades químicas e físicas do contaminante, a composição da superfície do meio poroso (material argiloso e matéria orgânica aumentam a capacidade de sorção) e a composição da própria água. A melhoria do conhecimento sobre cada um destes fatores melhora a capacidade de determinar o impacto dos processos de sorção na disponibilidade e movimento dos contaminantes nas águas subterrâneas. Ao ignorarmos os processos de sorção podemos estar a subestimar a quantidade de contaminante e o tempo necessário para a sua remoção.

5.2.5 Degradação

A degradação de um contaminante nas águas subterrâneas refere-se à redução da sua concentração no meio aquífero devido à alteração irreversível da sua estrutura química.

5.2.6 Equação de advecção-dispersão

A equação de advecção-dispersão para o transporte de solutos conservativos – que são aqueles que não sofrem processos de interação com o meio poroso nem decaimento biológico ou radioativo - em meios homogêneos, isotrópicos, saturados e onde as condições de fluxo são tais que a Lei de Darcy é válida é dada pela Equação 5.8:

$$-\left[\frac{\partial}{\partial x}(v_x C) + \frac{\partial}{\partial y}(v_y C) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z C) \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad 5.8$$

A sua derivação é baseada no princípio de conservação do fluxo de massa de soluto para e de um pequeno volume elementar representativo do meio poroso. A velocidade média linear, v , t (Bear & Cheng, 2010) em componentes v_x , v_y e v_z . A concentração de soluto, C , é considerada em termos de massa por unidade de volume de solução. A massa de soluto por unidade de volume de um aquífero é dada pelo produto da porosidade (n_e), e C . A porosidade é considerada constante porque o aquífero é homogêneo.

5.3 Objetivos da modelação de transporte

O objetivo principal da simulação numérica do transporte de contaminantes para este caso de estudo foi o de compreender as possíveis origens da contaminação e o alcance desta contaminação tendo em conta a interação da água subterrânea com a água superficial, nomeadamente as valas de drenagem da Breja, Canedo e São Filipe e a Lagoa de Veiros. Para isso assumiu-se um comportamento dos contaminantes como conservativo, correspondente portanto ao pior cenário de contaminação possível pois não sofrem processos de sorção nem atenuação e/ ou degradação. Neste cenário, a circulação dos poluentes faz-se com o fluxo subterrâneo distanciando-se do foco de contaminação. Ao considerar-se o foco como permanente, assegura-se que não se minimiza o papel de processos como a sorção e que normalmente mantêm o contaminantes mais tempo nos focos de contaminação do que previsto assumindo um contaminante conservativo.

5.4 Desenho do modelo de transporte

5.4.1 Condições iniciais

No desenho das condições iniciais do modelo de transporte foram considerados dois contaminantes iónicos – o cloreto e o cálcio, e associados a duas zonas de contaminação potenciais, o antigo parque de lamas da Uniteca (pirites) e o atual parque de lamas de hidróxido de cálcio da CIRES. Na realidade, poderiam ter sido considerados quaisquer outros contaminantes, ou atribuir-lhes qualquer outra designação, pois o essencial é que se assumem como conservativos. Só se lhes atribui nomes para facilitar a discussão dos resultados.

A concentração de *background* para toda a área de estudo foi considerada de 10 mg/L para o cálcio e 25 mg/L para os cloretos tendo por base os dados da hidroquímica de Ordens (2007) e Neves (2015). Esta concentração inicial destes dois solutos é suficientemente baixa para não afetar a simulação das plumas de contaminação.

O modelo de transporte utilizado foi o MT3DMS (Zheng, 2010) e tem como base o modelo de fluxo de águas subterrâneas que vai influenciar a trajetória dos contaminantes com origem em várias fontes possíveis de contaminação. Na simulação é considerado um período de tempo final de 30 anos com emissões contínuas das fontes de contaminação com o intuito de perceber como ocorre a evolução da pluma ao longo dos anos (mostrando os resultados para 10 e 20 anos).

5.4.2 Parâmetros do modelo

No modelo de transporte MT3DMS (Zheng, 2010) depois das condições iniciais estabelecidas são selecionados os vários processos de transporte de contaminantes como a advecção e a dispersão. Na dispersão são definidos parâmetros como a dispersividade longitudinal e a dispersividade transversal nas várias direções definidos uniformemente ao longo de cada camada no modelo construído.

Tabela 5.1 - Valores estabelecidos para os vários tipos de dispersividades

Camadas	Unidade Aquífera	Dispersividade Longitudinal	Dispersividade Transversal Horizontal	Dispersividade Transversal Vertical
1 - 7	Aquífero Superficial	7,60	0,84	0,30
8 - 9	Aquitardo	0,76	0,30	0,15
10 - 11	Aquífero da base do Quaternário	7,60	0,84	0,30

Os valores para o aquífero superficial são referenciados na literatura (Konikow, 2010), considerando as características litológicas desta unidade. Para o aquífero da base do Quaternário consideraram-se valores semelhantes por falta de informação mais detalhada que os permitisse distinguir. Ao aquitardo pelas suas características hidrogeológicas foram aplicados valores inferiores.

5.4.3 Simplificações e limitações

A limitação do modelo de transporte com mais importância é a escassez de dados relativos à contaminação na área envolvente ao Complexo Químico de Estarreja pois caso contrário, permitiria definir com mais clareza a concentração nas fontes de contaminação definidas no modelo. O reduzido número de dados assim como, a inexistência de monitorizações regulares ao longo de todas as valas também contribui para a incerteza do número de fontes de contaminação na área de estudo.

Para contornar todas essas limitações, o modelo numérico é simplificado com a definição de fontes poluentes conhecidas com base nos estudos efetuados no passado relativamente à área de estudo (Ordens, 2007; Neves, 2015). As elevadas concentrações obtidas nesses estudos aliadas a décadas de emissões de poluentes podem ser uma explicação da existência de concentrações igualmente elevadas a longas distâncias desses locais de emissão de contaminantes.

A modelação de outro tipo de contaminantes como os reativos seria um promotor para o aumento do grau de incerteza do modelo no caso de serem consideradas reações químicas desses poluentes resultantes de processos de sorção. Nestes caso, seria necessário saber quais os processos químicos ocorridos e de que forma influenciaria a concentração dos contaminantes iniciais e quais os compostos resultantes dessas reações. A circulação de contaminantes pelo fluxo de águas subterrâneas não considera possíveis heterogeneidades que possam existir no aquífero, pois a sua deteção é difícil em profundidade.

5.5 Execução e calibração

Os parâmetros da advecção e dispersão foram definidos anteriormente, assim como o período de simulação de 30 anos. Este período de estudo é considerado suficiente para representar as interações superficiais e subterrâneas e o modo como afetam as concentrações dos contaminantes emitidos. A

simulação numérica do modelo de transporte de contaminantes em águas subterrâneas é realizada através do cálculo de iterações até que o modelo conferir à semelhança do ocorrido na simulação do fluxo subterrâneo.

A calibração foi realizada tendo como base a comparação com a pluma de contaminação cartografada por métodos geofísicos por Ordens (2006). Nesta fase de calibração jogou-se essencialmente com: (1) variação das concentrações iniciais; (2) tempo de simulação (10, 20 e 30 anos); e, (3) localização dos focos de contaminação (primeiro só os dois parques de lamas e depois considerando também as valas de drenagem conforme pluma cartografada).

Assim foram considerados três cenários de simulação:

- uma simulação que tem como resultado a pluma de contaminação emitida pelos focos de contaminação continuamente ao longo de 30 anos, retratando-se um cenário com emissão de poluentes com concentração de 5 000 mg/L nos parques de lamas;
- uma simulação que tem como resultado a pluma de contaminação emitida pelos focos de contaminação continuamente ao longo de 30 anos, retratando-se um cenário com emissão de poluentes com concentração de 10 000 mg/L nos parques de lamas;
- um simulação com o objetivo de perceber se podem existir focos de contaminação associados às valas de drenagem que justifiquem as alterações na distribuição das concentrações nas plumas de contaminação.

5.6 Resultados

O resultado final da presente simulação é comparado com a pluma cartografada em 2006 por métodos geofísicos usando o equipamento Geonics EM34-3, cuja profundidade de investigação varia com a frequência e orientação do dipolo (vertical e horizontal) (Ordens, 2007).

Nesse estudo são analisadas profundidades de investigação teóricas diferentes, sendo que as mais interessantes para comparação são a profundidade de 25,3 metros (V20) (Figura 5.1) por apresentar uma pluma de contaminação com pontos onde a concentração é mais elevada do que era de esperar considerando as fontes poluentes já referidas e a profundidade de 11,8 metros (H20) (Figura 5.2) por ser a mais superficial.

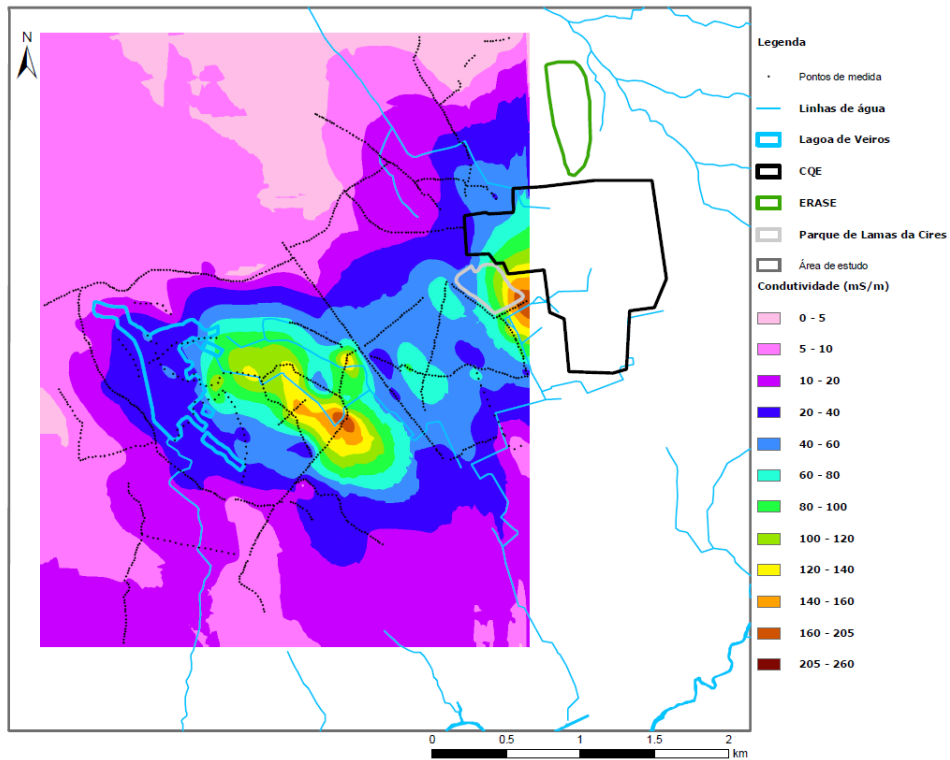


Figura 5.1 - Mapa da condutividade elétrica aparente da medida V20 para uma profundidade de investigação teórica de 25,3 m (Ordens, 2007).

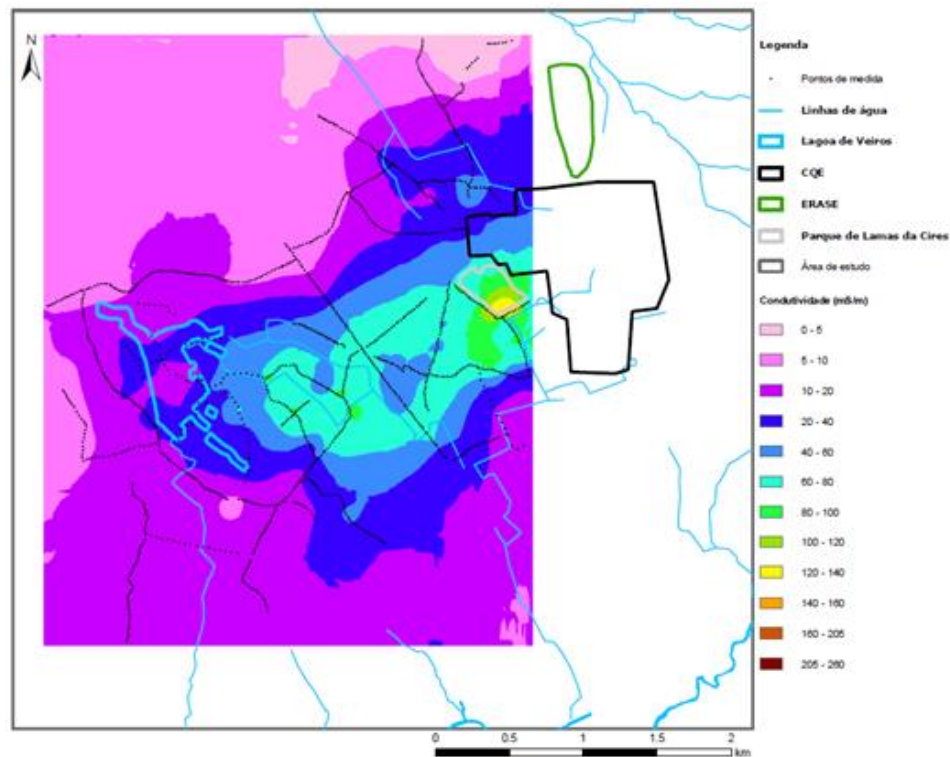


Figura 5.2 - Mapa da condutividade elétrica aparente da medida H20 para uma profundidade de investigação teórica de 11,8 m (Ordens, 2007).

A análise dos resultados permite concluir que existe um desenvolvimento da pluma de contaminação por advecção e onde a dispersão é maioritariamente longitudinal, ou seja, a pluma evolui favoravelmente à direção de fluxo de águas subterrâneas, sofrendo uma diminuição na sua aproximação à lagoa de Veiros (muito provavelmente por diluição com águas superficiais).

A análise dos resultados da simulação do transporte de massa permite verificar ainda que as valas de drenagem também influenciam a circulação de contaminantes. Na vala de São Filipe é formada uma pluma de contaminação, visível logo aos 10 anos (Figura 5.3) e que tem origem na fonte de contaminação no interior do CQE, o parque de lamas da Uniteca, e por isso mais uma vez é evidenciada a influência das valas no estudo. Esta simulação apenas não consegue reproduzir a extensão da pluma relativamente às plumas cartografadas em 2006, cuja justificação pode estar relacionada com o tempo de simulação e a concentração emitida. A pluma de contaminação é mais semelhante à pluma cartografada com profundidade teórica mais superficial (11,8 m) onde é representada a fonte de contaminação do Parque de Lamas da CIRES (Figura 5.2), verificando-se que esta fonte não afeta o aquífero superficial em profundidade na área deste foco mas que pode contribuir para a formação da pluma em profundidade em zonas mais afastadas. Após 30 anos de simulação (Figura 5.5) a pluma atinge a vala do Canedo, pois verifica-se um arrastamento da pluma na direção do desenvolvimento da vala para oeste.

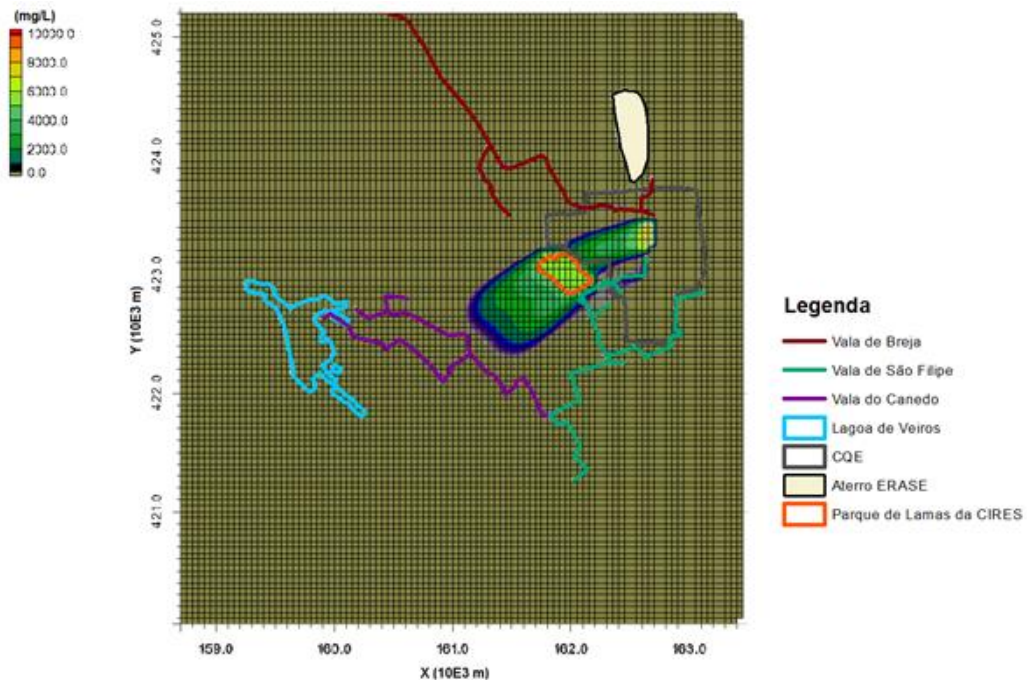


Figura 5.3 - Pluma de contaminação aos 10 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 5 000 mg/L

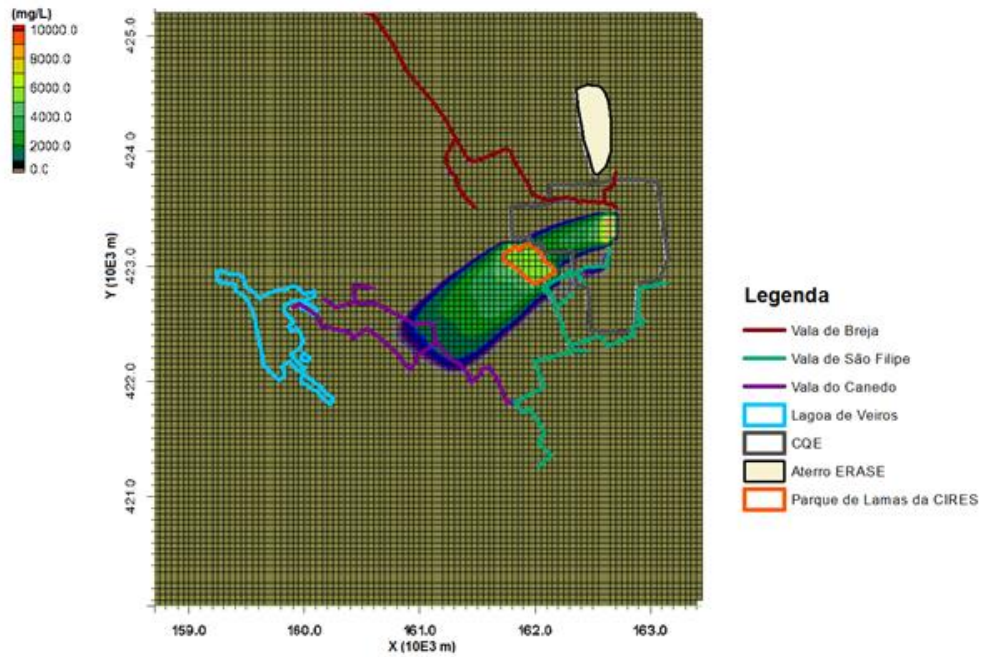


Figura 5.4 - Pluma de contaminação aos 20 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 5 000 mg/L

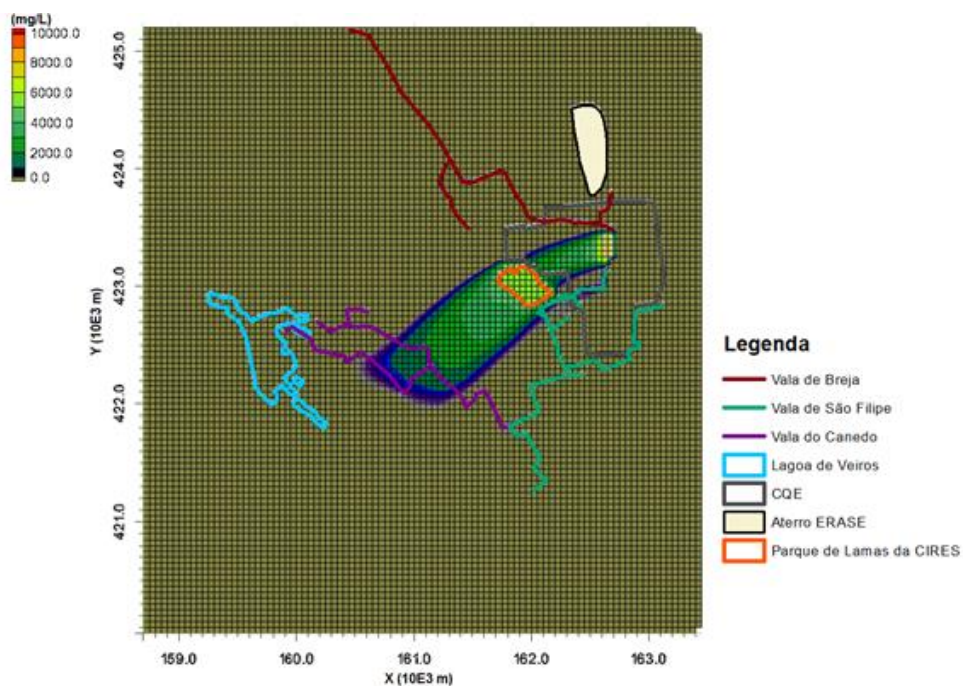


Figura 5.5 - Pluma de contaminação aos 30 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 5 000 mg/L

Na simulação onde a concentração das fontes emissoras passa para o dobro (10 000 mg/L) relativamente à simulação anterior, é demonstrado que o comprimento da pluma se mantém devido ao tempo de simulação igual em ambos os casos mas a gama de valores de concentração dentro da pluma

é muito maior, como era de esperar. A extensão da pluma de contaminação que se desenvolve no início da vala de São Filipe também é maior e tem a mesma direção do fluxo subterrâneo tal como a pluma de maior dimensão.

Existem algumas semelhanças entre a Figura 5.1 e a Figura 5.8 relativamente aos locais onde a contaminação é mais elevada, verificando-se principalmente ao longo do troço da vala de São Filipe junto à fronteira a oeste do CQE. Nestas figuras encontram-se algumas discordâncias, pois existem condutividades mais elevadas que representam pontos de contaminação na pluma cartografada da Figura 5.1 que não estão demonstrados na presente simulação, nomeadamente junto à vala do Canedo. A Figura 5.2 comparada também com a Figura 5.8 demonstra contaminações mais elevadas no Parque de Lamas da CIRES tal como verificado na simulação anterior do presente caso.

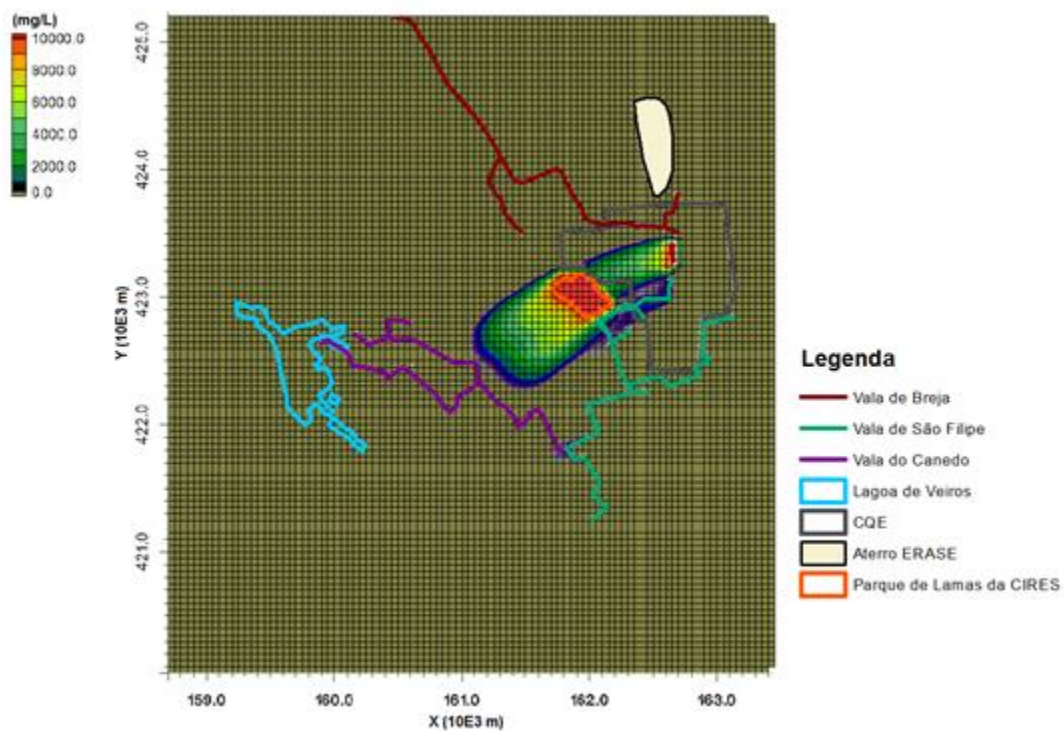


Figura 5.6 - Pluma de contaminação aos 10 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L.

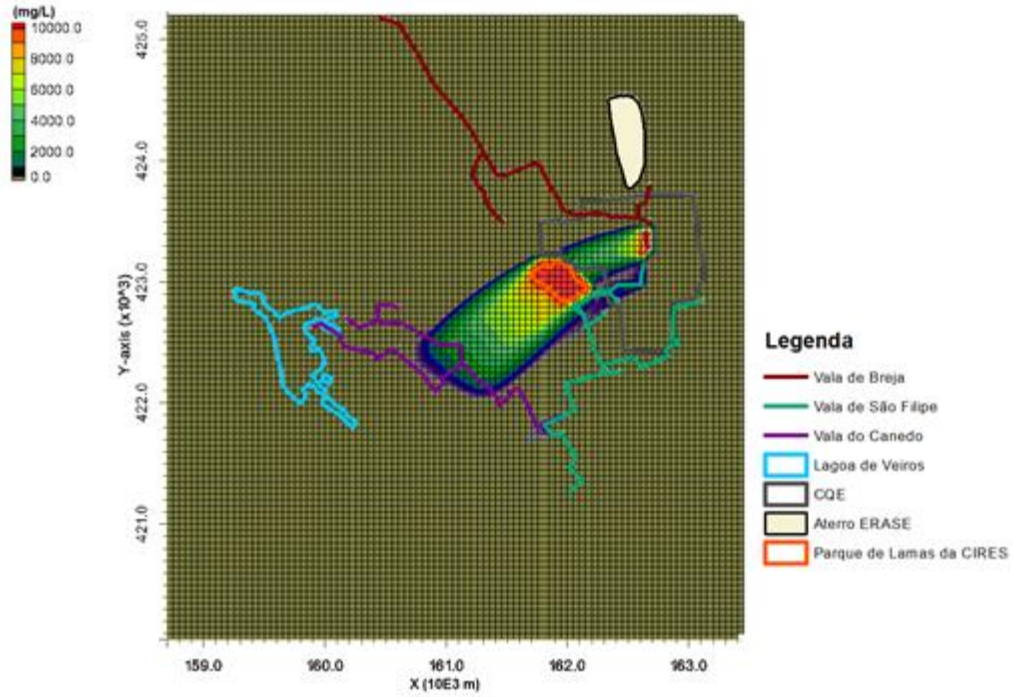


Figura 5.7 - Pluma de contaminação aos 20 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L.

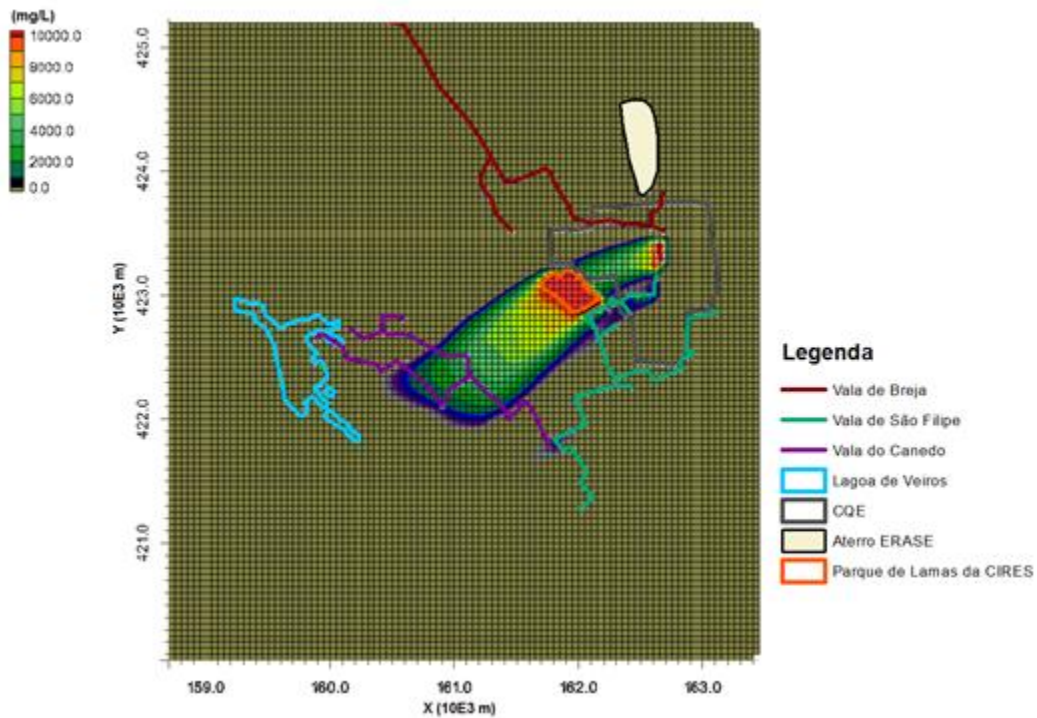


Figura 5.8 - Pluma de contaminação aos 30 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L.

Foi também simulado um cenário semelhante ao anterior, adicionando pontos de contaminação próximos da vala do Canedo para perceber a origem dos pontos de contaminação não modelados anteriormente com o objetivo de obter uma pluma de contaminação semelhante à pluma da Figura 5.1. As diferenças relativamente à simulação sem estes focos de contaminação são a extensão transversal da pluma e a sua orientação mais no sentido da lagoa de Veiros devido à influência desses focos, como se verifica principalmente na Figura 5.11. A Figura 5.1 representa uma profundidade de investigação teórica de 25,3 metros, significando que esta contaminação está a uma profundidade maior do que a contaminação com origem do Parque de Lamas da CIRES e segundo a espessura do aquífero superficial esta contaminação está próxima da base desta massa de água.

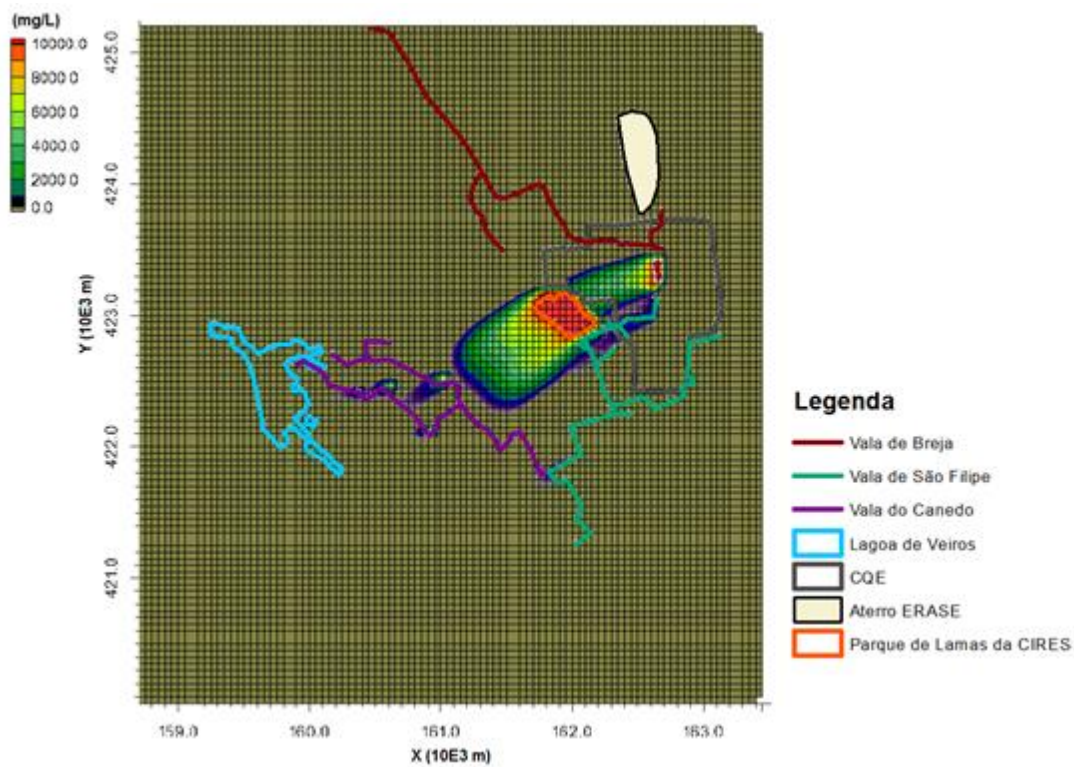


Figura 5.9 - Pluma de contaminação aos 10 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L com pontos de contaminação junto à vala do Canedo.

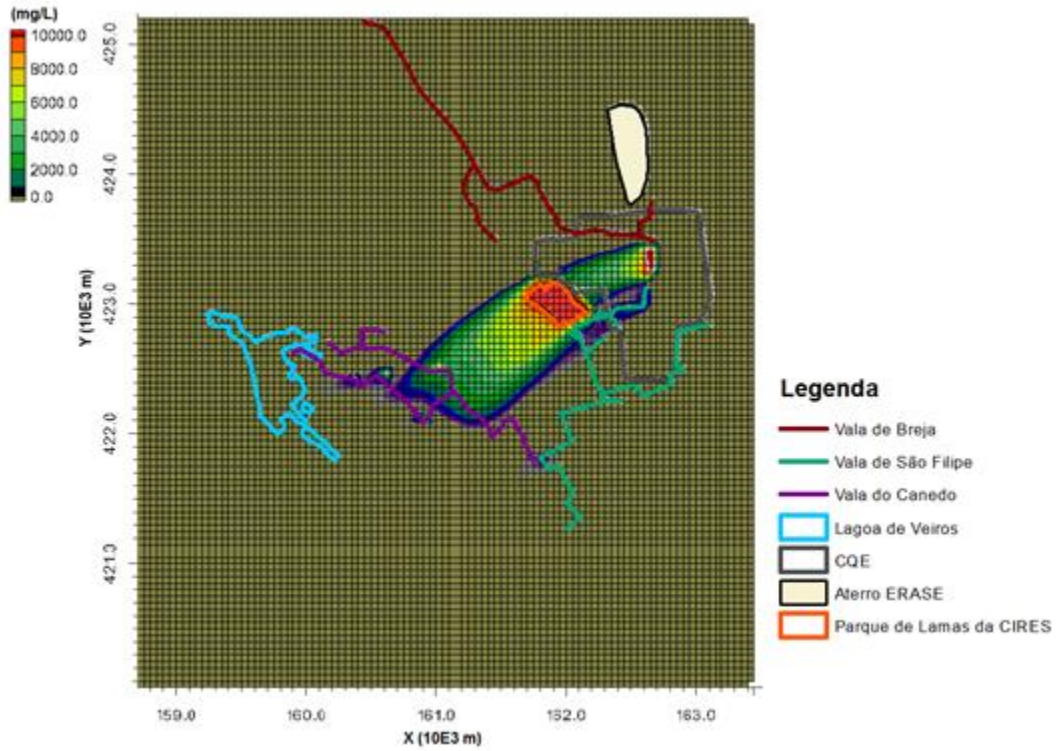


Figura 5.10 - Pluma de contaminação aos 20 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L com pontos de contaminação junto à vaia do Canedo.

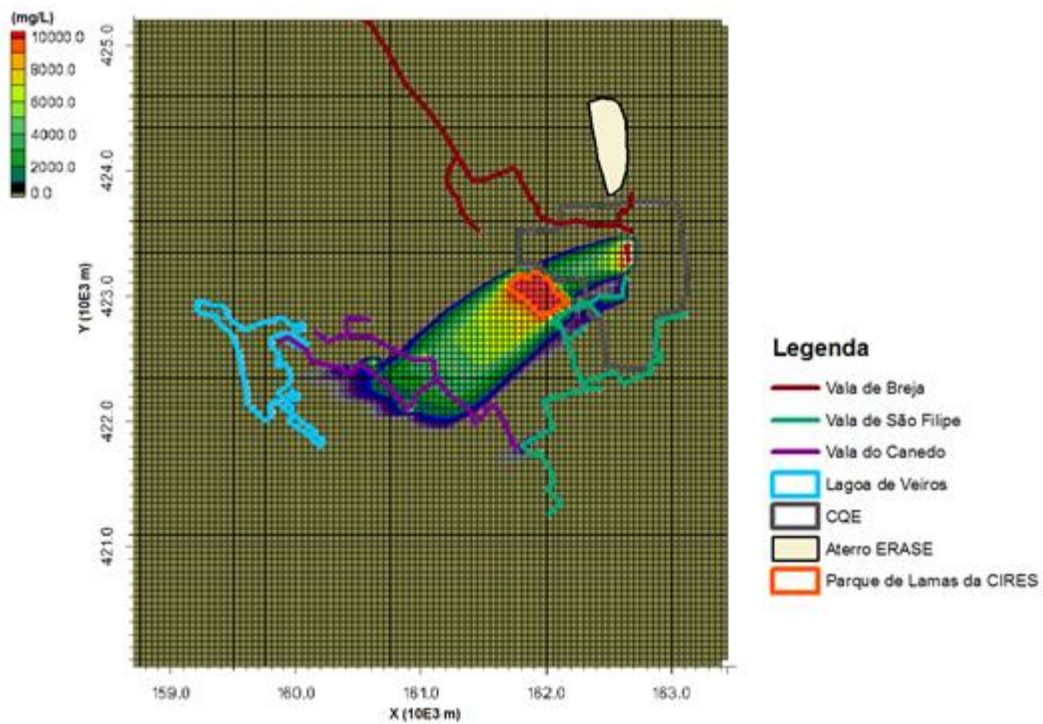


Figura 5.11 - Pluma de contaminação aos 30 anos de simulação com emissão da contaminação nos parques de lamas de 10 000 mg/L com pontos de contaminação junto à vaia do Canedo.

5.7 Conclusões

As plumas de contaminação alcançam as valas de drenagem em algumas zonas, principalmente a vala do Canedo onde é evidenciada a influência desta vala sobre a pluma, pois neste local a pluma é arrastada na direção do desenho da vala. Esta linha de água tal como as outras é um meio de descarga do aquífero superficial e por isso ocorre o arrastamento da pluma porque a água que passa para as valas transporta contaminantes que acabam por se acumular na sua base, possibilitando que a permanência de poluentes no local aumente.

A pluma de contaminação da Figura 5.5 apresenta algumas semelhanças com a pluma cartografada de profundidade teórica mais superficial (11,8 m) onde é representada a fonte de contaminação potencial do Parque de Lamas da CIRES (Figura 5.2), ao contrário da Figura 5.1 que não representa essa fonte. Esta comparação pode significar que o foco de contaminação com origem neste parque não afeta o aquífero superficial a profundidades maiores em zonas próximas dessa fonte. Embora este facto não invalide que não possa contribuir para uma contaminação em profundidade em zonas mais afastadas da sua origem por processos de dispersão vertical que a constituição do aquífero superficial permite.

Na simulação onde a concentração das fontes emissoras passa para o dobro (10 000 mg/L) (Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8) relativamente à simulação anterior é demonstrado que o comprimento da pluma se mantém devido ao tempo de simulação igual em ambos os casos mas a gama de valores de concentração dentro da pluma é muito maior, como era de esperar. A extensão da pluma de contaminação que se desenvolve no início da vala de São Filipe também é maior e tem a mesma direção do fluxo subterrâneo tal como a pluma de maior dimensão. Esta pluma mais pequena poderá ter origem no parque de lamas da Uniteca, cuja contaminação acaba por se estender até à vala de São Filipe e aqui mais uma vez se verifica a influência das valas sobre a contaminação. Existem algumas semelhanças entre a Figura 5.1 (profundidade teórica de 25,3 metros) e a Figura 5.8 relativamente aos locais onde a contaminação é mais elevada, verificando-se principalmente ao longo do troço da vala de São Filipe junto à fronteira oeste do CQE, o que quer dizer que esta contaminação é mais profunda do que a contaminação com origem no Parque de Lamas da CIRES. Esta profundidade pode ser explicada pela presença das condutas do Canedo e de São Filipe, cuja sua origem é próxima do troço inicial da vala de São Filipe como se pode verificar numas das figuras iniciais (Figura 1.4).

Foi simulado um cenário semelhante ao anterior, adicionando pontos de contaminação próximos da vala do Canedo (Figura 5.9, Figura 5.10 e Figura 5.11) com o objetivo de perceber a origem de alguns pontos de contaminação não modelados anteriormente e que estão representados na pluma de contaminação da Figura 5.1. As diferenças relativamente à simulação sem estes focos de contaminação (Figura 5.8) são a extensão transversal da pluma e a orientação da mesma mais no sentido da lagoa de Veiros pela influência desses novos focos modelados. A Figura 5.1 representa uma profundidade de investigação teórica de 25,3 metros, significando que esta contaminação está a uma profundidade que segundo a espessura do aquífero superficial está mais próximo da base desta massa de água. No passado poderá ter existido uma conduta enterrada proveniente do CQE e que lançaria efluentes na vala do Canedo em locais não identificados (Barradas *et al.*, 1991). Esta pode ser a

explicação para o aparecimento de contaminações a maior profundidade do que se fossem plumas de contaminações influenciadas pelas valas de drenagem ou por fontes de contaminação que têm origem no topo da aquífero superficial.

É importante ressaltar que não é possível reproduzir as plumas cartografadas em 2006 na totalidade devido tempo de simulação que é menor ao tempo de emissão de contaminações, pela consideração de um fluxo advectivo sem ter em conta processos como a sorção ou a degradação e por não serem simulados todos os focos de contaminação que possam existir na área de estudo. Por isso conclui-se que as contaminações demonstradas nas plumas cartografadas podem não estar totalmente associadas às fontes de contaminação consideradas nos cenários realizados no presente estudo.

A atividade do Complexo Químico de Estarreja iniciou-se nos anos 30 e desde aí têm sido emitidas quantidades relativamente elevadas de contaminantes tal como é comprovado principalmente pela pluma cartografada da Figura 5.1 onde a condutividade elétrica é superior. As simulações realizadas permitem concluir que os contaminantes alcançam longas distâncias influenciados não só pelas valas de drenagem mas por outras razões não confirmadas por estudos reais e concretos mas onde as condutas podem ser uma forte possibilidade. As plumas de contaminação têm origem no CQE e circulam sob influência do fluxo de águas subterrâneas, chegando à lagoa de Veiros que acaba por ter um papel atenuante.

A interação entre as massas de água superficiais e subterrâneas contribui não só para a entrada de contaminantes no aquífero superficial promovendo o desenho da pluma de contaminação mas também para saída de contaminantes para as valas de drenagem em zonas abrangidas pelas plumas provocando o seu arrastamento ao longo dessas valas. Além do desenvolvimento da contaminação ao longo da zona de estudo, existe também atenuação natural quando a interação é inversa, ou seja, quando existe descarga da lagoa de Veiros e das valas de drenagem. Essa atenuação que deveria acontecer facilmente devido às características do aquífero superficial é dificultada pela concentração elevada dos poluentes e pela sua natureza pois não sofrem processos de degradação ao longo do tempo e do espaço. A altura de água nas valas (0,30 metros) também pode influenciar a contaminação aí depositada pois a área de estudo com o seu reduzido declive que poderá diminuir a velocidade da água nas valas dando tempo para a deposição de maior concentração de contaminantes na sua base.

Os acontecimentos passados analisados conferem que o risco é maior quando estas contaminações vindas principalmente da zona industrial da área de estudo chegam a zonas populacionais, de cultivo e de pastoreio pela facilidade da comunidade em aceder a esta água através de furos e até através das valas de drenagem. Os fatores referidos anteriormente explicam a durabilidade da pluma de contaminação no aquífero superficial que são uma justificação para a exploração mais acentuada do aquífero da base do Quaternário que é mais resguardado de contaminações.

6. Conclusões Finais

Da área de estudo fazem parte um aquífero de elevada vulnerabilidade, o Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro e o Complexo Químico de Estarreja (CQE), que durante muitos anos constitui um foco de contaminação deste sistema aquífero e cujo impacto negativo na qualidade da água subterrânea ainda hoje se faz sentir. Existem também diversas valas de drenagem (vala de Breja, Canedo e São Filipe) e já fora da área de estudo algumas linhas de água (Esteiro de Estarreja, rio Fontela e rio Antuã) que no entanto condicionam também o fluxo subterrâneo. Existem ainda duas lagoas, a lagoa de Veiros e a ria de Aveiro, com um papel importante ao nível da interação entre águas superficiais, águas subterrâneas e ecossistemas associados.

O desenvolvimento industrial e a urbanização da área de estudo colocaram durante muitos anos diversas pressões sobre os recursos de água superficiais e subterrâneas devido a descargas de efluentes industriais e domésticos para as linhas de água e a negligente acumulação no solo de resíduos potencialmente contaminantes sem qualquer tipo de tratamento ou confinamento. Este facto acabou por afetar a nível ambiental não só a área de estudo mas também a zona envolvente, nomeadamente a Ria de Aveiro, que é uma zona de proteção especial segundo a Rede Natura 2000.

Para o estudo das possíveis origens da contaminação nesta área tão sensível do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro na envolvente do Complexo Químico de Estarreja desenvolveu-se um modelo de fluxo e transporte de solutos, que permitiu simular e investigar mais detalhadamente as interações entre águas superficiais e subterrâneas e averiguar também o seu papel no transporte e atenuação natural dos contaminantes. Salientam-se assim nos parágrafos seguintes as principais conclusões deste estudo.

6.1 Modelo de fluxo subterrâneo

O modelo de fluxo das águas subterrâneas foi construído tendo por base as características litoestratigráficas e hidrogeológicas da região. As limitações do modelo passam principalmente pela distribuição espacial não uniforme das sondagens com este tipo de informação e também, pelo reduzido número de pontos de observação de níveis piezométricos e cotas de águas nas valas e lagoas. Por isso, na definição das fronteiras a este e sul do aquífero superficial e do aquífero da base do Quaternário optou-se por atribuição de potenciais constantes devido à escassez de informação para utilizar limites naturais suficientemente próximos da área de estudo, como seriam o Rio Antuã a este e sul e o Rio Fontela a norte. Na fronteira este, o contacto com o substrato rochoso, permite níveis piezométricos mais altos nessa zona. Este facto levou a que se considerasse neste limite células com potencial constante para que o modelo assumisse a reconhecida entrada de água. Da mesma forma, na fronteira sul, optou-se por definir as células com potencial constante de forma a reproduzir a descarga do aquífero para o rio Antuã, a sul da área selecionada para modelação.

Ao nível das propriedades hidráulicas conclui-se que a condutividade hidráulica horizontal é a mais influente devido às características litológicas dos níveis aquíferos e do aquífero, e uma vez que o fluxo subterrâneo é essencialmente horizontal, com as transferências verticais de águas bastante reduzidas

entre o aquífero superficial e o aquífero da base do Quaternário. Para o aquífero superficial o valor final calibrado é de 12 m/d e para o aquífero mais profundo é de 25 m/d, sendo este constituído por material muito mais grosseiro.

A piezometria medida no aquífero superficial e da base do Quaternário na área de estudo permitiu determinar as principais direções de fluxo das águas subterrâneas, as quais se verificou que seguem a topografia da região na direção das principais linhas de água e da própria ria de Aveiro. O fluxo subterrâneo é de nordeste para sudoeste, sendo praticamente perpendicular ao limite oeste da área de estudo na direção da ria de Aveiro e ao bordo a sul na direção do rio Antuã.

Da análise detalhada das simulações do fluxo subterrâneo verifica-se ainda que tanto as valas de drenagem (Breja, Canedo e São Filipe) como a lagoa de Veiros influenciam a piezometria da área de estudo funcionando como áreas de descarga do aquífero, pelo menos nos meses em que os níveis piezométricos se encontram mais elevados (e, naturalmente a cota altimétrica superior à dos níveis de água nas valas). Nos meses de maior precipitação, as valas podem funcionar como áreas de recarga do sistema aquífero. No entanto, e como se pode verificar pelo balanço de água nos resultados do modelo de fluxo, a infiltração da água da chuva é a principal origem de recarga subterrânea com valores calibrados de 200 mm/ano (situando-se no extremo inferior do intervalo de valores de recarga estimados por outras metodologias), o que corresponde a aproximadamente 94% do volume de água total de entrada no aquífero.

Da análise do balanço hídrico verifica-se ainda que as fronteiras de níveis constantes (neste caso, a localizada a sul) é uma das principais saídas de água do aquífero (53%) e confirma-se as interações entre as valas de drenagem, a lagoa de Veiros e o aquífero superficial, do qual recebem água. O modelo é obviamente sensível ao valor de condutância calibrado ($0,1 \text{ m}^2/\text{d}$) e o balanço é positivo ($2,45 \text{ m}^3$).

No balanço hídrico pode-se verificar que neste modelo não existem interações entre o aquífero superficial e o aquífero da base do Quaternário. Segundo a literatura e amostragens da zona, o aquífero tem uma fina camada a este, pelo que a interação entre as restantes unidades deveria ser considerada. Neste caso, não acontece pois, devido a esse facto o modelo considera que apesar da fina espessura do aquífero, a água circula do aquífero superficial para o aquífero e só depois para o aquífero da base do Quaternário, recarregando este último indiretamente. O balanço é positivo aquando a circulação de água do aquífero superficial para o aquífero, contando com um fluxo hídrico de $2,22 \text{ m}^3/\text{d}$. A interação entre o aquífero e o aquífero da base do Quaternário também foi analisada, onde o balanço é aproximadamente nulo, conferindo o semi-confinamento desta última massa de água.

A calibração do modelo de fluxo revela um bom coeficiente de correlação (0,93) mas verifica-se que existe uma sobre-estimação dos valores dos níveis piezométricos calculados. Atendendo a que os níveis piezométricos foram medidos no final de dois anos de seca extrema em Portugal e que por isso podem corresponder a valores mínimos para o sistema aquífero, e os níveis calculados se referem a valores médios, optou-se por aceitar esta sobre-estimação como razoável.

6.2 Modelo de transporte

O transporte de contaminantes já com a base do modelo de fluxo definido foi simulado para o pior cenário possível, assumindo retardação nula (contaminantes conservativos) e identificando possíveis fontes de contaminação, com o objetivo de perceber quais as fontes de contaminação com mais relevância, até onde hipoteticamente a pluma de contaminação pode chegar e quais são as zonas mais afetadas.

As plumas de contaminação alcançam as valas de drenagem em algumas zonas, principalmente a vala do Canedo onde é evidenciada a influência desta vala sobre a pluma, pois neste local a pluma é arrastada na direção principal do desenho da vala. Esta linha de água tal como as outras é um meio de descarga do aquífero superficial e por isso ocorre o arrastamento da pluma porque a água que passa para as valas transporta contaminantes que acabam por se acumular na sua base, possibilitando assim a manutenção dos contaminantes ao longo da vala.

Os resultados da simulação da pluma de contaminação com origem no Parque de Lamas de Hidróxido de Cálcio da CIREs e assumindo uma concentração na origem de 5 000 mg/L apresenta mais semelhanças nessa zona em particular com a pluma cartografada em 2006 por métodos geofísicos e para profundidades teóricas de 11,8 m, o que confirma que nesta zona a contaminação é mais acentuada nos metros iniciais uma vez que o parque de lamas ainda hoje existe à superfície. E, este facto não invalida que não possa contribuir para uma contaminação em profundidade em zonas mais afastadas da sua origem.

Na simulação onde a concentração das fontes emissoras passa para o dobro (10 000 mg/L) relativamente à simulação anterior é demonstrado que o comprimento da pluma se mantém devido ao tempo de simulação igual em ambos os casos mas a gama de valores de concentração dentro da pluma são muito maiores, como era de esperar. A extensão da pluma de contaminação que se desenvolve no início da vala de São Filipe também é maior e tem a mesma direção do fluxo subterrâneo. Esta pluma mais pequena demonstra ter origem no parque de lamas da Uniteca, cuja contaminação acaba por se estender até à vala de São Filipe e aqui mais uma vez se verifica a influência das valas sobre a contaminação. Esta pluma pode ser comparada com a pluma cartografada por métodos geofísicos e para profundidades teóricas de 25,3 metros, o que quer dizer que esta contaminação é mais profunda do que a contaminação com origem no Parque de Lamas da CIREs. Este alinhamento de contaminação também pode ser explicado pela presença das condutas do Canedo e de São Filipe, cuja origem é próxima do troço inicial da vala de São Filipe.

Foi ainda simulado um outro cenário semelhante ao anterior mas adicionando pontos de contaminação próximos da vala do Canedo, com o objetivo de melhorar a calibração do transporte de solutos e aproximar à pluma de contaminação para a profundidade teórica de 25,3 metros. No passado poderá ter existido uma conduta enterrada proveniente do CQE e que lançaria efluentes na vala do Canedo em locais não identificados (Barradas *et al.*, 1991). Esta pode ser a explicação para o aparecimento de contaminações a maior profundidade do que se fossem plumas de contaminações influenciadas pelas valas de drenagem ou por fontes de contaminação que têm origem no topo da aquífero superficial.

É importante ressaltar que não é possível reproduzir as plumas cartografadas em 2006 na totalidade devido tempo de simulação que é menor ao tempo de emissão de contaminações, pela consideração de um fluxo advectivo sem ter em conta processos como a sorção ou a degradação e por não serem simulados todos os focos de contaminação que possam existir na área de estudo. Por isso conclui-se que as contaminações demonstradas nas plumas cartografadas podem não estar totalmente associadas às fontes de contaminação consideradas nos cenários realizados no presente estudo.

Em resumo, os resultados do modelo de transporte permitem concluir que os contaminantes são transportados pelo fluxo subterrâneo na sua direção principal e com um alinhamento nordeste – sudoeste em direção à Lagoa de Veiros, que tem um efeito atenuante (provavelmente por diluição). Considerando como únicos focos de contaminação o parque de lamas antigo da Uniteca (atual CUF) e o parque de lamas de hidróxido de cálcio da CIREs conseguiu-se reproduzir as principais plumas de contaminação mas não se conseguiu simular os vários de núcleos de contaminação e que podem ser identificados no interior destas plumas na cartografia por métodos geofísicos. Estes só foram possíveis de reproduzir considerando novos pontos de contaminação nas valas de drenagem. Sendo assim, pode-se concluir que as próprias valas constituem focos de contaminação das águas subterrâneas em época de águas altas. Pelo contrário, quando o aquífero descarrega às valas e à Lagoa de Veiros, podem ocorrer processos de atenuação por diluição.

6.3 Medidas de minimização e estudos futuros

A modelação de transporte de contaminantes pode ter como objetivo final, a gestão e avaliação de risco de locais contaminados e também prever e testar medidas de remediação possíveis de aplicar em locais com um histórico marcado por problemas de contaminação como acontece na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja, sendo uma vantagem ambiental e também económico-financeira.

As medidas de minimização propostas para a atenuação da pluma centram-se na identificação clara da origem da emissão de contaminantes, sendo que a sua identificação é dificultada pela falta de informação relativa a condutas subterrâneas utilizadas para o transporte de efluentes e a acidentes ocorridos no passado e que implicaram a contaminação do local afetado pelo acidente. No seguimento desta solução, seria importante que toda a rede de condutas com origem na zona industrial fosse superficial e que existisse uma clara cartografia de condutas ou tanques enterrados.

O efluente que circulou nas condutas existentes na zona industrial foi descarregado durante anos para as valas de drenagem sem qualquer tratamento portanto, uma outra medida que reduziria o risco ambiental da atividade industrial seria a descontaminação por remoção dos sedimentos das valas.

A extensão da cartografia geofísica ao interior do perímetro do Complexo Químico de Estarreja permitiria uma cartografia clara de todas as fontes e plumas de contaminação subterrânea.

A elaboração de um programa de monitorização integrado entre todas as unidades fabris do Complexo Químico de Estarreja e que incluísse pontos de monitorização no exterior facilitava a rápida deteção de focos poluentes e facilitaria a calibração de modelos de fluxo e transporte de poluentes.

O presente estudo esclareceu algumas questões relativas ao fluxo subterrâneo e transporte de contaminantes mas deixa uma série de questões em aberto que só poderão ser esclarecidas com:

- novas campanhas de amostragens de solos, sedimentos e águas subterrâneas;
- caracterização detalhada das lamas de pirites e de hidróxido de cálcio para identificação dos contaminantes e dos seus processos de transporte, sorção e atenuação e/ou degradação;
- investigação da mineralogia e matéria orgânica do nível aquífero para averiguar a sua capacidade de atenuação;
- dados de meteorologia locais;
- monitorização de níveis de água superficial na Lagoa de Veiros, valas de drenagem da Breja, Canedo e São Filipe;
- monitorização de níveis piezométricos mensais numa rede de monitorização de água subterrânea a definir.

Estes novos dados permitiriam certamente uma melhor calibração do atual modelo de fluxo e transporte de solutos proposto e, assim, uma melhor aproximação à realidade observada.

7. Bibliografia

- Almeida, C. et al. 2000.** Sistemas Aquíferos de Portugal Continental. *Sistema Aquífero: Quaternário de Aveiro*. Lisboa : INAG, Dezembro de 2000.
- Anderson, Mary P. e Woessner, William W. 1992.** Applied Groundwater Modeling: simulation of flow and advective transport. California : Academic Press, Inc., 1992.
- Barradas, 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 Químico de Estarreja. *Tese de Doutoramento*. s.l. : Universidade de Aveiro, 1992.
- Barradas, J. M., Ferreira da Silva, E. e Cardoso Fonseca, E. 1991.** Impacte ambiental versus actividade industrial: poluição em metais pesados numa zona envolvente da Ria de Aveiro. s.l. : Universidade de Coimbra, 1991. Vol. nº 112, pp. 37-55.
- Bear & Cheng. 2010.** Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport. *Series: Theory and Applications of Transport in Porous Media*. s.l. : Springer, 2010. Vol. 23, p. 834. ISBN 978-1-4020-6682-5.
- Bear, J. 1972.** Dynamics of Fluids in Porous Media. s.l. : Elsevier, 1972. p. 764.
- Bear, Jacob, Beljin, Milovan S. e Ross, Randall R. 1992.** Ground Water Issue. Abril de 1992.
- Bjerg, L. Poul. 2008.** Soil and Groundwater Pollution - Processes and Remediation (Note A5: Dispersion in Aquifers). s.l. : DTU Environment, 2008.
- Cachada, A. et al. 2009.** Controlling factors and environmental implications of mercury contamination in urban and agro-cultural soils under a long-term influence of chlor-alkali plant in the North-West Portugal. *Environmental Geology*. 2009. Vol. 57, pp. 91-98.
- Caetano, M., Nunes, V. e Nunes, A. 2009.** CORINE and Land Cover 2006 for Continental Portugal. s.l. : Instituto Geográfico Português, 2009.
- Cascão, P. M. 2007.** Avaliação dos fluxos de mercúrio para a atmosfera numa zona contaminada. *Tese de Mestrado*. Aveiro, Portugal : Universidade de Aveiro, 2007.
- Condesso de Melo, M. T. e Marques da Silva, M. A. 2007.** The Natural Baseline quality of groundwater. *The Aveiro Quaternary and Cretaceous aquifers*. Oxford : In press, 2007.
- Costa, C. e Jesus-Rydin, C. 2001.** Site investigation on heavy metal contaminated ground in Estarreja - Portugal. *Engineering Geology*. 2001, pp. 39-47.
- Custodio e Llamas. 1983.** Hidrologia Subterrânea. s.l. : Ediciones Omega, 1983. Vol. I e II.
- European Environment Agency. 2012.** Corine Land Cover (CLC) 2012, Version 18.5.1. 2012.
- Ferreira da Silva, E. 1989.** Impacte ambiental de elementos maiores e vestigiais no aquífero superficial de Estarreja: caracterização da zona envolvente ao complexo químico. *Dissertação P.A.P.C.C.* s.l. : Universidade de Aveiro, 1989.
- Ferreira, M. M. 1993.** Mercúrio em solos da área do Complexo Químico de Estarreja. *Tese de Mestrado*. s.l. : Universidade de Aveiro, 1993.

- Ferreira, P. 1995.** *Hidrogeologia do Quaternário da região Norte da Ria de Aveiro*. Universidade de Aveiro. 1995. Tese de mestrado.
- Fetter. 1999.** Contaminant hydrogeology. 2nd Edition s.l. : Prentice Hall, 1999. p. 500. ISBN: 978-1-57766583-0.
- Foseca, C. E., Barradas, J. M. e Ferreira da Silva, E. 1992.** Partitioning of Fe, Cu, Zn, Pb, Co and Ni in groundwater samples, Estarreja, Central Portugal. *Geociências*. s.l., Aveiro, Portugal : Universidade de Aveiro, 1992. Vol. 7, pp. 51-57.
- Hall, A. et al. 1988.** Particulate mercury in the coastal area of Aveiro, Portugal. *Selper Ltd Heavy Metals in the Hydrogeological Cycle*. 1988. pp. 507-512.
- Hall, A. et al. 1985.** Presença de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro, Portugal. *Jornadas da Ria de Aveiro*. s.l. : Câmara Municipal de Aveiro, 1985. pp. 103-125.
- Hall, A. et al. 1987.** Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro. 1987. pp. 75-87.
- Harbaugh, A. W. 2005.** MODFLOW-2005, The U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model—the Ground-Water Flow Process. s.l. : U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16, 2005.
- Hill, Mary C. 1990.** PRECONDITIONED CONJUGATE-GRADIENT 2 (PCG2), A COMPUTER PROGRAM FOR SOLVING GROUND-WATER FLOW EQUATIONS. Denver, Colorado : U. S. Geology Survey, 1990.
- Inácio, M M. 1993.** Mercúrio nos solos na área do Complexo Químico de Estarreja. *Tese de Mestrado*. Aveiro, Portugal : Universidade de Aveiro, 1993.
- Inácio, M. et al. 2011.** Evaluation of urinary arsenic children and their mothers living near an industrial complex (Estarreja, Portugal). s.l., Italy : GeoMed2011 - 4th International Conference on Medical Geology, 2011.
- Inácio, M. M., Pereira, V. e Pinto, M. S. 1998.** Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source. *Geoderma*. Estarreja, Portugal : s.n., 1998. Vol. 85, pp. 325-339.
- Instituto Geológico e Mineiro. 2001.** Água Subterrânea: Conhecer para proteger e preservar. s.l. : Instituto Geológico e Mineiro, 2001.
- Konikow, F. Leonard. 2010.** The Secret to Successful Solute-Transport Modeling. Reston : U.S. Geology Survey, 2010. pp. 144-159.
- Leitão, E. T., Ferreira, J. P. Lobo e Martins, T. 2013.** Evolução da qualidade das águas subterrâneas na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja. *Perspetivas Futuras*. s.l. : LNEC, 2013.
- Leitão, T. E. 1996.** Metodologias para a reabilitação de aquíferos poluídos. [ed.] Universidade de Lisboa. *Tese de Doutoramento*. 1996.
- Moitinho d'Almeida & Zbyszewski. 1947.** Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja: 1ª parte. *Comunicação dos Serviços Geológicos de Portugal*. s.l. : Grupo do Amoníaco Português, 1947. Vol. XXIX, pp. 13-105.
- . 1949. Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja: 2ª parte. *Comunicação dos Serviços Geológicos de Portugal*. s.l. : Grupo da Foz do Rio Antuã, 1949. Vol. XXIX, pp. 5-120.

- Neves, Célia. 2015.** Estudo da contaminação das águas subterrâneas e respectivos processos de atenuação natural na zona industrial de Estarreja. 2015.
- Nunes, P. C. 2005.** O Complexo Químico de Estarreja, a conquista da competitividade global. 2005. pp. 28-31.
- Ordens, Carlos. 2007.** Estudo da Contaminação do aquífero superior na região de Estarreja. *Tese de mestrado*. Coimbra, Portugal : Universidade de Coimbra, 2007.
- Patinha, Carla et al. 2012.** Aplicação de uma Metodologia Multidisciplinar para a Caracterização da Contaminação das Águas Subterrâneas por Contaminantes Orgânicos. *Resultados preliminares e análise comparativa de dois casos de estudo (Estarreja e Seixal) no âmbito do projecto CRUDE (FCT)*. 2012. 11^o Congresso da Água.
- Peixinho de Cristo, F. 1985.** Estudo hidrológico do sistema aquífero do Baixo Vouga. Coimbra : Direcção Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos, Divisão de Geohidrologia, 1985.
- Pereira, M. E. e Duarte, A. C. 1997.** Contaminação da Ria de Aveiro com mercúrio. 1997. pp. 47-57.
- Pereira, M. E., et al. 2009.** Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): a review of the system assessment. *Environmental Monitoring Assessment*. 2009. Vol. 155, pp. 39-49.
- Reis, A. T. 2008.** Impacto do mercúrio na saúde humana: Aveiro como caso de estudo. *Tese de Mestrado*. Aveiro, Portugal : Universidade de Aveiro, 2008.
- Taunt, N. 2001.** A time-lapse electromagnetic survey of a contaminated aquifer at Estarreja. *Tese de Mestrado*. Leeds, Reino Unido : Universidade de Leeds, 2001.
- Wang, Herbert F. e Anderson, Mary P. 1982.** Introduction to Groundwater Modeling: Finite Difference and Finite Element Methods. San Francisco : Academic Press, Inc., 1982.
- Zheng, Chunmiao. 2010.** MT3DMS v5.3 Supplemental User's Guide. *Technical Report to the U.S. Army Engineer Research and Development Center*. s.l. : Department of Geological Sciences, University of Alabama, 2010. p. 51.

8. Anexos

8.1 Dados litológicos para a construção das unidades hidrogeológicas

Name	X	Y	Z	Unidade hidrogeológica
IST01	160550	420320	7.0	1
IST01	160550	420320	1.5	1
IST01	160550	420320	0.7	1
IST01	160550	420320	0.0	2
IST01	160550	420320	-21.6	3
IST01	160550	420320	-30.0	3
IST01	160550	420320	-30.7	3
IST01	160550	420320	-35.4	3
IST03	161175	421013	9.0	1
IST03	161175	421013	1.6	2
IST03	161175	421013	-17.8	3
IST03	161175	421013	-21.9	3
IST03	161175	421013	-25.6	3
IST03	161175	421013	-32.0	3
IST04	160963	420850	7.0	1
IST04	160963	420850	3.2	1
IST04	160963	420850	2.0	1
IST04	160963	420850	-0.5	2
IST04	160963	420850	-17.9	3
IST04	160963	420850	-26.5	3
IST05	160575	420150	6.0	1
IST05	160575	420150	-1.9	2
IST05	160575	420150	-31.2	3
IST05	160575	420150	-41.5	3
IST06	159010	420780	3.0	1
IST06	159010	420780	-2.1	1
IST06	159010	420780	-5.4	1
IST06	159010	420780	-7.0	2
IST06	159010	420780	-28.0	3
IST06	159010	420780	-34.5	3
IST06	159010	420780	-39.9	3
IST07	160500	420775	9.0	1
IST07	160500	420775	-2.3	1
IST07	160500	420775	-2.7	1
IST07	160500	420775	-4.1	2
IST07	160500	420775	-25.5	3
IST07	160500	420775	-28.9	3
IST07	160500	420775	-33.5	3
IST07	160500	420775	-39.6	3
IST12	161388	420150	2.5	1
IST12	161388	420150	-3.2	2
IST12	161388	420150	-15.5	3
IST12	161388	420150	-24.6	3
IST13	161500	422500	17.0	1
IST13	161500	422500	13.5	1
IST13	161500	422500	13.0	1
IST13	161500	422500	3.0	2
IST13	161500	422500	-13.3	3
IST13	161500	422500	-17.6	3
IST13	161500	422500	-21.0	3

IST14	161491.4	422665.1	14.0	1
IST14	161491.4	422665.1	11.7	1
IST14	161491.4	422665.1	11.5	1
IST14	161491.4	422665.1	2.1	2
IST14	161491.4	422665.1	-9.1	3
IST14	161491.4	422665.1	-14.7	3
IST14	161491.4	422665.1	-17.5	3
IST14	161491.4	422665.1	-23.5	3
IST15	161480	421880	12.0	1
IST15	161480	421880	10.2	1
IST15	161480	421880	-1.0	2
IST15	161480	421880	-15.8	3
IST15	161480	421880	-25.0	3
IST16	161310	421950	12.0	1
IST16	161310	421950	10.7	1
IST16	161310	421950	-0.5	1
IST16	161310	421950	-13.1	3
IST16	161310	421950	-26.0	3
IST17	161330	421700	11.0	1
IST17	161330	421700	7.8	1
IST17	161330	421700	-1.2	2
IST17	161330	421700	-19.5	3
IST17	161330	421700	-28.9	3
IST18	161410	421450	12.0	1
IST18	161410	421450	10.8	1
IST18	161410	421450	0.7	2
IST18	161410	421450	-19.6	3
IST18	161410	421450	-24.1	3
IST19	161150	421500	10.5	1
IST19	161150	421500	8.0	1
IST19	161150	421500	-1.7	2
IST19	161150	421500	-18.0	3
IST19	161150	421500	-31.5	3
IST20	161210	420230	3.0	1
IST20	161210	420230	1.1	1
IST20	161210	420230	-0.9	2
IST20	161210	420230	-20.7	3
IST20	161210	420230	-25.6	3
IST20	161210	420230	-29.2	3
IST20	161210	420230	-37.8	3
IST22	161200	420180	2.7	1
IST22	161200	420180	1.3	1
IST22	161200	420180	0.0	1
IST22	161200	420180	-1.9	2
IST22	161200	420180	-21.8	3
IST22	161200	420180	-25.1	3
IST22	161200	420180	-28.3	3
IST22	161200	420180	-38.0	3
IST23	160913	420288	4.0	1
IST23	160913	420288	3.2	1
IST23	160913	420288	1.3	1
IST23	160913	420288	-0.6	2
IST23	160913	420288	-29.3	3
IST23	160913	420288	-30.2	3
IST23	160913	420288	-42.1	3
IST24	161863	420388	3.0	1

IST24	161863	420388	2.1	1
IST24	161863	420388	1.6	1
IST24	161863	420388	0.3	2
IST24	161863	420388	-7.3	3
IST24	161863	420388	-10.4	3
IST24	161863	420388	-18.6	3
IST25	159175	424725	9.0	1
IST25	159175	424725	1.2	1
IST25	159175	424725	-2.0	1
IST25	159175	424725	-5.7	2
IST25	159175	424725	-13.5	3
IST25	159175	424725	-17.3	3
IST25	159175	424725	-20.0	3
IST25	159175	424725	-27.2	3
IST26	160813	420300	6.0	1
IST26	160813	420300	5.3	1
IST26	160813	420300	4.5	1
IST26	160813	420300	3.0	2
IST26	160813	420300	-27.8	3
IST26	160813	420300	-29.8	3
IST26	160813	420300	-36.6	3
IST30	160780	422700	12.0	1
IST30	160780	422700	2.5	1
IST30	160780	422700	1.1	1
IST30	160780	422700	-3.0	2
IST30	160780	422700	-9.0	3
IST30	160780	422700	-12.3	3
IST30	160780	422700	-21.0	3
IST30	160780	422700	-26.7	3
IST31	161380	420550	4.0	1
IST31	161380	420550	3.1	1
IST31	161380	420550	2.1	1
IST31	161380	420550	1.5	2
IST31	161380	420550	-29.8	3
IST31	161380	420550	-31.0	3
IST31	161380	420550	-38.0	3
IST32	159250	422740	8.0	1
IST32	159250	422740	-0.4	2
IST32	159250	422740	-13.0	3
IST32	159250	422740	-26.0	3
IST33	160230	422950	9.0	1
IST33	160230	422950	1.4	1
IST33	160230	422950	0.0	1
IST33	160230	422950	-3.0	2
IST33	160230	422950	-9.0	3
IST33	160230	422950	-13.5	3
IST33	160230	422950	-19.7	3
IST33	160230	422950	-25.0	3
IST34	159760	422750	8.0	1
IST34	159760	422750	-0.9	1
IST34	159760	422750	-2.8	2
IST34	159760	422750	-9.2	3
IST34	159760	422750	-12.0	3
IST34	159760	422750	-19.3	3
IST34	159760	422750	-25.0	3
IST35	159550	422720	8.0	1

IST35	159550	422720	0.7	2
IST35	159550	422720	-8.5	3
IST35	159550	422720	-18.5	3
IST35	159550	422720	-25.5	3
IST36	160930	420350	4.0	1
IST36	160930	420350	2.8	1
IST36	160930	420350	1.7	1
IST36	160930	420350	0.2	2
IST36	160930	420350	-28.6	3
IST36	160930	420350	-36.0	3
IST36	160930	420350	-41.0	3
IST39	161400	421900	12.0	1
IST39	161400	421900	11.4	1
IST39	161400	421900	0.3	2
IST39	161400	421900	-9.0	3
IST39	161400	421900	-25.5	3
IST40	161580	421730	12.5	1
IST40	161580	421730	9.0	1
IST40	161580	421730	-0.5	2
IST40	161580	421730	-13.0	3
IST40	161580	421730	-24.5	3
IST41	161490	422190	13.0	1
IST41	161490	422190	10.0	1
IST41	161490	422190	0.2	2
IST41	161490	422190	-5.0	3
IST41	161490	422190	-15.8	3
IST41	161490	422190	-19.0	3
IST41	161490	422190	-25.6	3
IST43	161270	421630	11.0	1
IST43	161270	421630	9.0	1
IST43	161270	421630	-1.5	2
IST43	161270	421630	-20.8	3
IST43	161270	421630	-25.4	3
IST44	160560	420540	7.0	1
IST44	160560	420540	-1.3	1
IST44	160560	420540	-7.1	1
IST44	160560	420540	-10.6	2
IST44	160560	420540	-30.5	3
IST44	160560	420540	-40.0	3
IST45	161190	421590	11.0	1
IST45	161190	421590	8.2	1
IST45	161190	421590	-1.9	2
IST45	161190	421590	-21.0	3
IST45	161190	421590	-28.7	3
IST46	160540	420680	8.0	1
IST46	160540	420680	-0.5	1
IST46	160540	420680	-2.6	1
IST46	160540	420680	-4.2	2
IST46	160540	420680	-26.4	3
IST46	160540	420680	-30.4	3
IST46	160540	420680	-32.4	3
IST46	160540	420680	-38.2	3
IST47	160490	420760	9.0	1
IST47	160490	420760	-2.0	1
IST47	160490	420760	-2.5	1
IST47	160490	420760	-4.5	2

IST47	160490	420760	-27.3	3
IST47	160490	420760	-29.0	3
IST47	160490	420760	-31.4	3
IST47	160490	420760	-39.6	3
IST60	161170	424980	7.5	1
IST60	161170	424980	-4.5	2
IST60	161170	424980	-7.5	3
IST60	161170	424980	-11.3	3
IST61	159140	420630	2.0	1
IST61	159140	420630	-16.8	2
IST61	159140	420630	-28.7	3
IST61	159140	420630	-35.0	3
IST61	159140	420630	-47.0	3
IST61	159140	420630	-47.5	3