



Tiago André Gomes da Silva **ESTUDO HIDROGEOQUIMICO E MAPEAMENTO DE
GEORADAR DO AQUÍFERO SUPERFICIAL DE
ESTARREJA**



Tiago André Gomes da Silva **ESTUDO HIDROGEOQUIMICO E MAPEAMENTO DE
GEORADAR DO AQUÍFERO SUPERFICIAL DE
ESTARREJA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Doutor Manuel João Senos Matias, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Dedico esta dissertação à minha mãe e aos meus irmãos.

o júri

presidente

Prof. Doutor Manuel João Senos Matias
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor José Manuel Martinho Lourenço
Professor Auxiliar da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha
Técnica Superior da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Após a conclusão deste trabalho, muitos são aqueles a quem devo um agradecimento pelo contributo e que, de alguma forma, tornaram possível este trabalho:

Um agradecimento especial ao Professor Doutor Manuel João Senos Matias e ao Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, pelos ensinamentos, orientação, apoio e revisão do trabalho.

À empresa “Morph Lda.” e à Universidade de Aveiro por me terem permitido processar e interpretar os dados da campanha de georadar e ao Observatoire Homme-Milieu Estarreja (CNRS) que possibilitou a campanha hidroquímica e que desta forma permitiram a realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Nuno Barraca pela aquisição dos dados de georadar e pelo apoio prestado no processamento dos radargramas, assim como ao Engenheiro Luís Café pela aquisição dos dados.

À Doutora Carla Patinha pelo apoio prestado e pela recolha e fornecimento dos dados do levantamento hidroquímico.

A todos os professores da Universidade de Aveiro pelos conhecimentos transmitidos durante a parte curricular do mestrado.

Aos meus amigos Patrick, Edu, Fábio Martins, Fábio Valente, Flávio, Tiago, Daniel, Luís, Inês e Filipa, entre outros, pela amizade e pelos grandes momentos passados.

À minha namorada pelo apoio incondicional e que me fez ganhar força e dedicação nos momentos mais difíceis.

Um agradecimento especial aos meus irmãos e à minha mãe, que foram sempre a minha força motivacional, pela ajuda e amizade e que sem eles, certamente não teria concluído este trabalho e pela influência ao longo da minha vida.

Um agradecimento especial à Inês, Filipa e Maria pela revisão deste trabalho.

Por último, um agradecimento especial aos meus tios José e Soledade, aos meus cunhados Filipe e Filipa, por mostrarem sempre interesse na minha formação, tanto académica como pessoal, pela amizade e carinho.

palavras-chave

Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro, Complexo Químico de Estarreja, Georadar, Hidrogeoquímica, Contaminação.

resumo

Desde os anos 30 do século XX que a região de Estarreja é reconhecida pela sua atividade industrial. A partir da década de 50, esta zona torna-se no terceiro principal polo da indústria química nacional após a criação do Complexo Químico de Estarreja (CQE). A instalação deste complexo químico conduziu ao aumento do grau de contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas, tornando a zona envolvente numa área de elevado risco ambiental.

Na presente dissertação foram conjugados os dados de um estudo geofísico (georadar), com os dados de uma campanha hidrogeoquímica, com o intuito de avaliar o grau de contaminação do aquífero superior do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA), sendo este um aquífero costeiro instalado em formações arenosas de elevada permeabilidade.

A técnica de georadar confirmou ser adequada para avaliar a pluma de contaminação, uma vez que a sobreposição dos dados de condutividade elétrica de Ordens (2007) com os perfis de georadar, permitiu verificar que regra geral, a atenuação do sinal aumenta com a condutividade elétrica. Foram observadas zonas em que a atenuação ocorreu no nível freático, estando associado à contaminação do aquífero superior, no entanto, a presença de camadas lodosas pode provocar a atenuação do sinal abaixo do nível freático.

A interpretação da piezometria ao longo dos radargramas permitiu elaborar um mapa relativo à superfície piezométrica. Esse mapa apresenta semelhanças com o realizado na área de estudo por Ordens (2007). As diferenças podem resultar do facto dos dados de georadar serem contínuos enquanto que os dados dos poços utilizados por Ordens (2007) serem discretos e a efeitos sazonais.

A campanha hidrogeoquímica permitiu avaliar pontualmente a contaminação na área de estudo, com base na análise das concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos. Foi ainda possível verificar que em algumas zonas as águas são impróprias para rega e que regra geral as águas são impróprias para consumo doméstico.

A contaminação antrópica, devida à atividade industrial e práticas agrícolas, provocam a deterioração da qualidade da água do aquífero. Os resultados permitiram individualizar uma área restrita com elevada contaminação (amostras 9 e 17). Ambas as amostras apresentam condutividade elétrica superior a $11530 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, pH extremamente ácido ($< 2,4$), concentrações elevadas de aniões principais, $\text{Cl} > 2421 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na} > 1940 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{SO}_4 > 859 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, metais pesados, $\text{Al} > 8,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Fe} > 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Sr} > 1,22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Zn} > 1,18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e elevadas concentrações de 1,1- dicloroetano ($> 0,94 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), e cloreto de vinilo ($> 0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Com exceção do aumento da concentração de nitratos, a contaminação na área de estudo diminuiu desde a campanha hidroquímica realizada por Ordens (2007) em 2006, embora se possa admitir uma variação sazonal destas concentrações.

A correlação dos dados hidrogeoquímicos com os dados geofísicos permitiu verificar que pontualmente, à medida que se dá o aumento dos teores de contaminação por compostos inorgânicos e orgânicos, a atenuação do sinal nos radargramas ocorre na interface interpretada do nível freático.

keywords

Aveiro Quaternary Groundwater Body, Estarreja Chemical Complex, Georadar, Hydrogeochemistry, Contamination.

abstract

Since the 30's of the twentieth century the region of Estarreja is recognized for its industrial activity. However, from the 50's, this zone became the third main industrial complex of the national chemical industry, the called Estarreja Chemical Complex (CQE). The installation of this chemical complex has led to an increase in the degree of soil contamination and as well as surface waters and groundwater, and consequently to high environmental risk.

In the present work the geophysical data (georadar) together with the hydrogeochemical data were conjugated in order to evaluate the degree of contamination of the upper aquifer of the Aveiro Quaternary Groundwater Body, which is a coastal aquifer installed in sandy formations with high permeability.

Georadar confirmed to be adequate to evaluate the plume of contamination, since the overlap of the electrical conductivity data, by Ordens (2007), with georadar profiles, allowed to conclude that the signal attenuation increases with the electrical conductivity. In some areas, it was observed that the signal attenuation occurred at the phreatic level, been this phenomenon associated with the contamination present in the upper aquifer, however the existence of mud layers can cause the signal attenuation lower of the phreatic level.

The interpretation of the piezometry through the radargrams allowed for the elaboration of a map related to the piezometric surface. This map displays several similarities with the previously piezometric map, made by Ordens (2007). The differences can be related to the fact that the georadar data was collected in a continuously mode, opposing to the discrete well data, collected by Ordens (2007), and seasonal effects.

The hydrogeochemical data allowed to evaluate the contamination in the study area, based on the analysis of concentrations of inorganic and organic compounds. Some areas show that waters are unfit for irrigation and most of water are inappropriated for domestic consumption.

The results of the physical-chemical parameters allowed to individualize a punctual focus of extremely high contamination (samples 9 and 17). Both samples show values of electrical conductivity higher than $11530 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, are extremely acidic pH ($<2,4$), with high concentrations of $\text{Cl} > 2421 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na} > 1940 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{SO}_4 > 859 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Al} > 8.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Fe} > 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Sr} > 1,22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Zn} > 1,18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and also high concentrations of 1,1-dichloroethane ($> 0.94 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), and vinyl chloride ($> 0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Contamination in the study area decreased since the hydrogeochemical campaign carried out by Ordens (2007) in 2006, with the exception of the increasing in NO_3 concentrations. Although a seasonal variation of the contamination can be found.

The correlation of the hydrogeochemical data with the geophysics data allowed to verify that, punctually once there is an increase in the levels of contamination by inorganic and organic compounds, the attenuation of the signal in radargrams occurs, mostly, at the interpreted interface of the phreatic level.

ÍNDICE

Índice de figuras	v
Índice de tabelas.....	viii
Lista de símbolos e abreviaturas	ix
Índice de unidades e grandezas	xi
Capítulo 1. Introdução e objetivos do trabalho	1
1.1. Trabalhos prévios	1
1.2. Objetivos do trabalho.....	3
1.3. Metodologia de trabalho	4
1.4. Estrutura do trabalho.....	5
Capítulo 2. Caracterização da zona de estudo	7
2.1. Enquadramento geográfico	7
2.2. Topografia e ocupação do solo.....	8
2.3. Enquadramento Geológico	9
2.3.1. Holocénico	9
2.3.2. Plio-Plistocénico.....	10
2.3.3. Substrato.....	10
2.3.4. Evolução geológica e deposição das unidades sedimentares	11
2.3.5. Litoestratigrafia	11
2.4. Clima.....	13
2.5. Hidrogeologia	17
2.5.1. Características gerais das unidades constituintes	17
2.5.2. Parâmetros hidráulicos.....	20
2.5.3. Níveis piezométricos	21
2.5.4. Recarga do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro	22
2.5.5. Descarga do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro	25

2.6. Recursos naturais	25
2.6.1. Utilização do solo.....	25
2.6.2. Fauna e flora	26
2.7. Atividades e tipos de poluentes e medidas de remediação	26
2.7.1. Indústria e riscos de contaminação	27
2.7.2. Projeto ERASE.....	31
2.7.3. Áreas de contaminação ambiental e tipos de contaminantes.....	32
Capítulo 3. Prospecção Geofísica	37
3.1 Georadar (GPR)	38
3.2 Bases teóricas do georadar.....	38
3.2.1. Propagação das ondas eletromagnéticas e parâmetros físicos	39
3.2.2. Definição do problema a estudar com o georadar	42
3.2.2.1. Profundidade máxima de penetração e resolução espacial	42
3.2.2.2. Parâmetros a ter em conta na aquisição de dados de georadar.....	45
3.3. Metodologia, aquisição e tratamento dos dados geofísicos	46
3.3.1. Metodologia de aquisição dos dados geofísicos.....	46
3.3.1.1. Parâmetros de aquisição dos dados	47
3.3.1.2. Recolha e tratamento dos dados de campo	47
3.3.2. Área de Prospecção	48
3.3.3. Processamento dos dados geofísicos.....	49
3.3.4- Resultado do processamento dos dados geofísicos	52
3.4. Interpretação dos resultados obtidos.....	52
3.4.1. Piezometria.....	53
3.4.2. Litoestratigrafia.....	57
3.4.3. Correlação entre os radargramas e o mapeamento eletromagnético de Ordens (2007).64	
3.4.3.1. Setor A`	66
3.4.3.2. Setor B`.....	67
3.4.3.3. Setor C`	69

3.4.3.4. Setor D`	70
3.5. Síntese conclusiva	70
Capítulo 4. Hidrogeoquímica	73
4.1. Amostragem de águas e métodos de análise	73
4.2. Classificações químicas das amostras obtidas.....	75
4.2.1. Diagramas de Piper e de Stiff.....	75
4.2.2. Qualidade da água para consumo agrícola e humano.....	79
4.3. Avaliação do grau de contaminação	82
4.3.1. Análise univariada e bivariada dos dados	82
4.3.2. Aplicação da análise estatística multivariada	86
4.3.2.1. Classificação Hierárquica Ascendente.....	86
4.4. Distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos analisados	89
4.4.1. Contaminação inorgânica	89
4.4.1.1. Zona sul e sudeste do parque de lamas da empresa CIREs (Setor I).....	101
4.4.1.2. Zona proximal entre a vala do Canedo e a vala de S. Filipe (Setor II).....	101
4.4.1.3. Zona de transição entre as valas do Canedo e de S. Filipe e o Esteiro de Estarreja (Setor III)	102
4.4.1.4. Zona de transição entre a vala do Canedo e a vala de Veiros (Setor IV).....	103
4.4.2. Contaminação orgânica.....	104
4.5. Evolução temporal da contaminação	107
4.6. Síntese conclusiva	110
Capítulo 5. Radargramas versus Hidroquímica	113
Capítulo 6. Conclusões.....	121
Referências Bibliográficas	125
Anexos.....	131
Anexo I- Localização, profundidade e condutividade elétrica dos pontos de amostragem de água subterrânea.....	131
Anexo II- Grupo de radargramas localizados no setor A'.	133

Anexo III - Grupo de radargramas localizados no setor B`	143
Anexo IV - Grupo de radargramas localizados no setor C`	158
Anexo V - Grupo de radargramas localizados no setor D`	162
Anexo VI - Parâmetros físico- químicos e concentrações de elementos inorgânicos nas amostras analisadas.....	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Localização da área de estudo: A) da zona de estudo no território continental português; B) zona de estudo em pormenor.....	7
Figura 2.2 - Localização do Complexo Químico de Estarreja (adaptado das folhas 163 e 174 da Carta Militar de Portugal, série M888, à escala 1:25.000, publicadas pelo IGeoE (coordenadas UTM ED50 (m)).....	8
Figura 2.3 - Altimetria do concelho de Estarreja (adaptado de Bastos, 2010).....	9
Figura 2.4 - Localização da área de estudo (adaptado da folha 13-C (Ovar), da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 (Teixeira, 1962)).....	10
Figura 2.5 - Modelo litoestratigráfico tridimensional da região de Estarreja definido por Ordens (2007), escala vertical ampliada 10 vezes.....	12
Figura 2.6 - Extrato do balanço hídrico mensal dos anos hidrológicos 2011-2012 (a), 2012-2013 (b); 2013-2014 (c). A azul os valores de excedente hídrico (mm) e a vermelho os valores de défice hídrico (mm) do sistema aquífero Quaternário.....	17
Figura 2.7 - Localização do SAQA -Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (Fonte: mapas de base cedidos pela CCDR-C).....	18
Figura 2.8 - Modelo tridimensional do SAQA na zona de Estarreja, escala vertical ampliada 10 vezes (adaptado de Ordens, 2007).....	19
Figura 2.9 - Mapa piezométrico de uma zona próxima do CQE proposto por Ordens (2007).....	21
Figura 2.10 - Uso do solo do concelho de Estarreja (adaptado de Bastos,2010).....	25
Figura 2.11 - Localização das unidades industriais que definem o CQE (imagem do Google com a localização das unidades industriais do CQE).....	28
Figura 2.12 - Vista aérea das unidades industriais que compõem o Complexo Químico de Estarreja (adaptado de Santos, 2010).....	29
Figura 3.1 - Esquema representativo da propagação da onda direta e da onda refletida nos dois meios em questão com velocidades e permitividades elétricas distintas (adaptado de Barraca, 2013).....	39
Figura 3.2 - Representação dos vários tipos de dispersão: a) Reflexão; b) Refração; c) Difração; d) Ressonância (extraído de Barraca, 2013).....	40
Figura 3.3 - Esquema exemplificativo do método de reflexão (adaptado de Cassidy, 2008).....	47
Figura 3.4 - Localização dos perfis de georadar realizados na área de estudo e que definem a área total de amostragem (sistema de coordenadas ETRS89 (m)).....	49
Figura 3.5 - Determinação das hipérbolas de difração numa determinada área do radargrama do perfil A.....	51
Figura 3.6 - Localização dos pontos de amostragem de águas e dos perfis de georadar na folha 163 da Carta Militar de Portugal, série M888, à escala 1:25.000, publicadas pelo IGeoE.....	53
Figura 3.7 - Mapa piezométrico da área de estudo realizado pela interpretação dos perfis de georadar.....	55
Figura 3.8 - Comparação dos mapas potenciométricos realizados na área de estudo: a vermelho as isopiezas interpretadas pelo método de georadar em novembro de 2012; a preto as isopiezas obtidas por Ordens (2007) da medição dos níveis piezométricos de 20 de fevereiro a 1 de março de 2006.....	56

Figura 3.9 - Localização dos perfis de georadar (sistema de coordenadas ETRS1989 (m)) tendo em conta as unidades geológicas que afloram à superfície na área de estudo (adaptado da folha 13-C (Ovar), da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 (Teixeira, 1962)).....	57
Figura 3.10 - Localização das sondagens mecânicas (sistema de coordenadas ETRS89 (m)) realizadas na área de estudo, na folha 163 da Carta Militar de Portugal, série M888, à escala 1:25.000, publicadas pelo IGeoE (adaptado de Ordens, 2007).	58
Figura 3.11 – Projeção dos perfis de georadar no mapa de condutividades elétricas aparentes (adaptado de Ordens, 2007).	66
Figura 3.12 - Localização pormenorizada do setor A` (polígono definido pelos vértices I-II-III-IV-V) (adaptado de Ordens, 2007).	67
Figura 3.13 - Localização pormenorizada do setor B` (polígono definido pelos vértices V-VI-VII-VIII-IX-X) (adaptado de Ordens, 2007).	68
Figura 3.14 - Localização pormenorizada do setor C` (polígono definido pelos vértices VIII-IX-X-XI-XII-XIII) (adaptado de Ordens, 2007).....	69
Figura 3.15 - Localização pormenorizada do setor D` (polígono definido pelos vértices I-II-III-XVI-XV-XIV-XII-VI, adaptado de Ordens, 2007).....	70
Figura 4.1 – Localização dos pontos de amostragem de águas subterrâneas representativas do aquífero superior. ...	73
Figura 4.2 - Projeção da composição iónica das águas recolhidas na área de estudo no diagrama triangular de Piper.	76
Figura 4.3 - Diagramas de Stiff correspondentes ao grupo de águas com fácies cloretadas sódicas.....	77
Figura 4.4 - Diagramas de Stiff correspondentes ao grupo de águas com fácies mistas.	78
Figura 4.5 - Diagrama Riverside (qualidade da água para fins agrícolas), adaptado de Richards (1954).	79
Figura 4.6 - Diagramas de extremos e quartis relativos às variáveis SO ₄ , Cl, HCO ₃ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , Mg, Ca, Na e K.....	83
Figura 4.7 - Diagramas de extremos e quartis relativos às variáveis Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mn, P, Si, Sr e Zn.	83
Figura 4.8 - Dendograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R.	86
Figura 4.9 – Dendograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo Q.	87
Figura 4.10 - Cartografia pontual dos valores da variável condutividade elétrica (CE).	89
Figura 4.11 - Cartografia pontual dos valores das variáveis pH e Cl.	90
Figura 4.12 - Cartografia pontual dos valores das variáveis SO ₄ e Na.....	91
Figura 4.13 - Cartografia pontual dos valores das variáveis K e Mg.....	92
Figura 4.14 - Cartografia pontual dos valores das variáveis HCO ₃ e Ca.....	93
Figura 4.15 - Cartografia pontual dos valores das variáveis NO ₂ e NO ₃	94
Figura 4.16 - Cartografia pontual dos valores das variáveis NH ₄ . e Al.....	95
Figura 4.17 - Cartografia pontual dos valores das variáveis Ba e Co.....	96
Figura 4.18 - Cartografia pontual dos valores das variáveis Cu e Fe.	97
Figura 4.19 - Cartografia pontual dos valores das variáveis Mn e P.....	98
Figura 4.20 - Cartografia pontual dos valores da variáveis Si e Sr.....	99

Figura 4.21 - Cartografia pontual dos valores da variável Zn.....	100
Figura 4.22 - Comparação dos valores de pH e condutividade medidos nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014.....	107
Figura 4.23 - Comparação dos valores de concentrações dos elementos maiores e vestigiais relativos às amostras (a) 1 (17) e (b) 13 (16) nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014.....	108
Figura 4.24 - Comparação dos valores de concentrações dos elementos maiores e vestigiais relativos às amostras (a) 14 (15) e (b) 19 (4) nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014.....	108
Figura 4.25 - Comparação dos valores de concentrações dos elementos maiores e vestigiais relativos às amostras 22 (1 e 3) nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014	109
Figura 5.1 - Comparação dos valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) medidos através do mapeamento eletromagnético (azul) de Ordens (2007) com as amostras de água subterrânea consideradas.....	113
Figura 5.2 - Correlação do radargrama do perfil G (1) com as concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO_4) dos pontos de amostragem de água 1 e 13 no presente estudo.	114
Figura 5.3 - Correlação do radargrama do perfil G (1) com as concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de VOC's (MTBE, tricloroeteno, cis-1,2-dicloroeteno) obtidas na amostra 13 no presente estudo.....	115
Figura 5.4 - Correlação do radargrama do perfil H (5) com as concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO_4) das amostras 15 e 26 no presente estudo.	115
Figura 5.5 - Correlação do radargrama do perfil H (5) com as concentrações de VOC's ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (bromodiclorometano e dibromoclorometano) obtidas na amostra 15 no presente estudo.	116
Figura 5.6 - Correlação do radargrama do perfil I com as concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO_4) da amostra 27 no presente estudo.	117
Figura 5.7 - Correlação do radargrama do perfil M com as concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO_4) das amostras 15, 16 e 9 no presente estudo.	117
Figura 5.8 - Correlação do radargrama do perfil M com as concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de VOC's obtidas nas amostras 15, 16 e 9 no presente estudo.....	118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores (mm) de precipitação, evapotranspiração real, <i>runoff</i> e infiltração obtidos para o ano hidrológico 2011-2012.....	15
Tabela 2.2 - Valores de precipitação (mm), evapotranspiração real, <i>runoff</i> e infiltração obtidos para o ano hidrológico 2012-2013.....	16
Tabela 2.3 - Valores (mm) de precipitação, evapotranspiração real, <i>runoff</i> e infiltração obtidos para o ano hidrológico 2013-2014.....	16
Tabela 2.4 - Estatística dos valores de condutividade hidráulica ($m \cdot dia^{-1}$) obtidos em furos nas proximidades ou no interior do CQE (Fonte: Ordens, 2007).....	21
Tabela 2.5 - Cálculo dos valores de gradiente hidráulico (<i>i</i>) e velocidade ($m \cdot ano^{-1}$) na zona de Estarreja (valores extraídos de Ordens, 2007).....	22
Tabela 2.6 - Valor dos resultados obtidos para a recarga do aquífero superior (adaptado de Ordens, 2007).	23
Tabela 2.7 - Valores de PP, ETR, Runoff, e Recarga ($mm \cdot ano^{-1}$), calculados a partir dos dados da Estação Meteorológica de Fermentelos.	24
Tabela 2.8 - Ocupação do solo do concelho de Estarreja.	26
Tabela 2.9 - Evolução da população ativa no concelho de Estarreja por setores de atividade (Ribeiro, Coelho, 2015).27	
Tabela 2.10 - Contaminação ambiental e riscos associados aos recetores (adaptado de Atkins, 1997).....	33
Tabela 3.1 - Parâmetros e valores relevantes do georadar para vários materiais (adaptado de Annan, 2002).....	42
Tabela 3.2 - Profundidade máxima de penetração em função da frequência central das antenas (adaptado de Porsani, 1999).	43
Tabela 3.3 - Resolução vertical em função da frequência central das antenas (adaptado de Annan, 1992).	44
Tabela 3.4 - Valores teóricos da resolução em função da frequência central quando empregue o georadar em areias com diferentes velocidades de propagação (adaptado de Bristow, 2009).	44
Tabela 3.5 - Tempos de intervalo adequados para a frequência central de antenas correspondente (adaptado de Annan, 2001).	45
Tabela 3.6 - Parâmetros de aquisição e respetivos valores.....	47
Tabela 4.1 - Qualidade da água destinada a rega (adaptado do Anexo XVI do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto). .	80
Tabela 4.2 - Qualidade das águas subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano (adaptado do Anexo I do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto).....	81
Tabela 4.3 - Dados estatísticos dos parâmetros físico-químicos, elementos maiores e vestigiais.	82
Tabela 4.4 - Matriz de correlação das variáveis estudadas para as amostras de água.	85
Tabela 4.5 - Dados estatísticos dos parâmetros físico-químicos, elementos maiores e vestigiais dos grupos identificados pelo Modo Q.	88
Tabela 4.6 - Valores das concentrações de VOC's nas amostras analisadas (valores em $\mu g \cdot L^{-1}$).....	104

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

σ - Condutividade elétrica aparente
 ϵ_r - Permitividade elétrica relativa ou constante dielétrica
 ϵ_1 - Constante dielétrica da camada 1
 ϵ_2 - Constante dielétrica da camada 2
 ϵ_{meio} - Constante dielétrica do meio em estudo
 ϵ_{alvo} - Constante dielétrica do alvo em estudo
 μ - Permeabilidade magnética
 α - Atenuação
a_{incid}- Energia incidente
a_{refl}- Energia refletida
Ag- Prata
Al- Alumínio
As- Arsénio
Ba- Bário
Be- Berílio
Bi- Bismuto
 C_0 - Constante da velocidade de propagação da luz no vazio
Ca- Cálcio
CCDR-C- Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Centro
Cd- Cádmiio
CE- Condutividade elétrica
Ce- Cério
CIRES- Companhia Industrial de Resinas Sintéticas
Cl- Cloro
CMP- *Common Mid Point*
CNRS- Centro Nacional de Investigação Científica
Co- Cobalto
CQE- Complexo Químico de Estarreja
Cr- Crómio
Cu- Cobre
CXG- Complexo Xisto Grauváquico
 $d_{máx}$ - Profundidade máxima estimada do alvo
Eb- Erro de Balanço
EM- Eletromagnético
EN- Estrada Nacional
EPTs- Elementos Potencialmente Tóxicos
ETP- Evapotranspiração potencial
ETR- Evapotranspiração real
f- Frequência
Fe- Ferro
GPR- *Ground Penetrating Radar*
h- hora
i- Gradiente hidráulico
IC- Cromatografia Iónica
ICP-OES- Espectrometria de emissão ótica por fonte induzida de plasma
IGeoE- Instituto Geográfico do Exército
INE- Instituto Nacional de Estatística
INEE- Instituto Nacional de Ecologia e Ambiente
L- Litro
Li- Lítio
K- Potássio
k- Condutividade hidráulica
MBASF- Modelo de balanço abaixo da superfície freática
MBHSD- Modelo de balanço hídrico sequencial diário
Mg- Magnésio

Mn- Manganês
Mo- Molibdénio
MTBE- Éter metil terc-butílico
Na- Sódio
Ni- Níquel
NH₄- Amónio
NO₂- Nitrito
NO₃- Nitrato
NUTS- Nomenclatura Comum das Unidades Territoriais Estatísticas
nx- Espaçamento entre estações
OHMI- Observatório Homme-Milieu International
P- Fósforo
Pb- Chumbo
pH- log [H⁺]
PP- Precipitação
P_r- Refletividade
PVC- Polímero de cloreto de vinilo
Q1- Primeiro quartil
Q3- Terceiro quartil
R- Recarga
rΣaniões- Somatório total dos aniões em meq.L⁻¹
rΣcatiões- Somatório total dos catiões em meq.L⁻¹
R_{GPR}- Coeficiente de reflexão entre camadas
S- Enxofre
s- Espaçamento entre as antenas de georadar
SAQA- Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro
SAR- Taxa de adsorção de sódio
Sb- Antimónio
Se- Selénio
Si- Silício
SIMRIA- Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro
Sn- Estanho
SNIRH- Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos
SO₄- Sulfato
Sr- Estrôncio
T- Transmissividade
t- Tempo de intervalo de amostragem
Te- Telúrio
Ti- Titânio
Tl- Tálho
U- Urânio
USSL- United States Salinity Laboratory
V- Vanádio
v- Velocidade
v1- Velocidade da camada 1
v2- Velocidade da camada 2
V_{GPR}- Velocidade de propagação do impulso EM
W- Tungsténio
w- Janela temporal
WARR- *Wide Angle Reflection and Refraction*
x- Resolução espacial
Y- Ítrio
Zn- Zinco
ZPE- Zona de Proteção Especial

ÍNDICE DE UNIDADES E GRANDEZAS

Grandeza	Unidade	Símbolo
Área	metro quadrado	m ²
Área	quilómetro quadrado	km ²
Área	hectare	ha
Atenuação	decibéis por metro	dB.m ⁻¹
Caudal	litro por segundo	L.s ⁻¹
Caudal específico	Litro por segundo metro	L.s ⁻¹ .m ⁻²
Comprimento	metro	m
Comprimento	quilómetro	km
Comprimento	micrómetro	µm
Condutividade hidráulica	metro por dia	m.dia ⁻¹
Concentração	miligramas por quilograma	mg.kg ⁻¹
Concentração	miligramas por litro	mg.L ⁻¹
Concentração	microgramas por litro	µg.L ⁻¹
Concentração	miliequivalentes por litro	meq.L ⁻¹
Condutividade elétrica	microsiemens por centímetro	µS.cm ⁻¹
Condutividade elétrica	milisiemens por metro	mS.m ⁻¹
Densidade populacional	Número de habitantes por quilómetro quadrado	Habitantes.km ⁻²
Evaporação	milímetro	mm
Frequência	mega hertz	MHz
Peso	tonelada	
Permissividade elétrica	Faraday por metro	F.m ⁻¹
Precipitação	milímetro	mm
Resolução espacial	metro	m
Temperatura	graus Celsius	°C
Tempo	nanosegundo	ns
Transmissividade	metro quadrados por dia	m ² .dia ⁻¹
Velocidade	quilómetro por hora	km.h ⁻¹
Velocidade	metro por nanosegundo	m.ns ⁻¹
Volume	hectómetros cúbicos	hm ³
Volume	metros cúbicos	m ³

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

A dissertação que aqui se apresenta, intitulada "**Estudo hidrogeoquímico e mapeamento de georadar do aquífero superficial de Estarreja**", destina-se à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica (2º Ciclo de Estudos) pela Universidade de Aveiro.

A área de estudo localiza-se no litoral norte de Portugal, no distrito de Aveiro, na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja (CQE), um dos principais polos da indústria química portuguesa desde os anos 50. Os processos de fabrico utilizados no passado pelas várias unidades industriais provocaram a contaminação do meio ambiente, o que levou a classificar a zona Estarreja/Murtosa, como uma das principais áreas vulneráveis do território nacional.

Neste trabalho optou-se por analisar dados dum estudo geofísico detalhado (levantamento de georadar realizado em 2012) em conjugação com dados hidrogeoquímicos de uma campanha de amostragem realizada em 2014 numa área aproximada de 2223 hectares. Pretendeu-se com este estudo avaliar o grau de contaminação do aquífero superior do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) utilizado localmente para fins agrícolas e de abastecimento público. Esse grau de contaminação pode colocar em risco os ecossistemas terrestres e aquáticos da zona envolvente.

1.1. Trabalhos prévios

A região de Estarreja tem sofrido ao longo dos anos problemas associados à contaminação do meio ambiente, tendo surgido a necessidade da realização de diversos estudos em diferentes meios amostrais, designadamente solos, sedimentos, vegetação, ar, entre outros, de maneira a quantificar e qualificar a sua qualidade ambiental.

Nesse âmbito, foram realizados estudos nas vertentes hidrológica, geofísica, geológica e geoquímica ambiental que incidiram no Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro e em menor escala estudos de detalhe em zonas envolventes ao Complexo Químico de Estarreja.

Os primeiros estudos hidrogeológicos do sistema aquífero são da autoria de Peixinho de Cristo (1985), Marques da Silva (1990) e Cunha *et al.* (1992). Posteriormente, Ferreira (1995) elaborou um estudo hidrogeológico do setor norte do sistema aquífero. Almeida *et al.* (2000) compilaram a informação existente sobre os sistemas aquíferos de Portugal Continental, onde é referenciado o Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro. Oliveira (2004) calculou o valor da recarga na zona em estudo.

Marques da Silva (1990) utilizou poços de grande diâmetro de forma a definir o mapa piezométrico, tendo realizado ainda um estudo detalhado dos parâmetros hidráulicos do sistema aquífero Quaternário a oeste de Estarreja. O referido autor definiu perfis litoestratigráficos a partir da compilação da informação de sondagens mecânicas realizadas na zona de estudo, o que permitiu determinar a espessura das formações do Quaternário e o topo das formações Cretácicas, tendo realizado um estudo hidrogeoquímico detalhado a partir da análise físico-química de águas subterrâneas e a evolução temporal e espacial da contaminação.

Relativamente aos estudos de índole hidrogeoquímica Condesso de Melo *et al.* (2002) realizaram um estudo pormenorizado dos principais processos geoquímicos do sistema aquífero.

Um importante estudo para definir os valores de fundo das águas do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro é da autoria de Condesso de Melo, Marques da Silva (2007). Por sua vez, Ordens *et al.* (2006, 2007) realizaram a primeira investigação sobre o custo-benefício de medidas como a ligação de águas residuais domésticas ao sistema de saneamento SIMRIA; limpeza de fossas sépticas; identificação e manutenção das condutas de resíduos industriais; remoção de sedimentos contaminados das linhas de água e posterior armazenamento em aterro confinado; redução das áreas agrícolas e das práticas agro-pecuárias; otimização da prática de fertilização. Segundo os autores, estas medidas possibilitariam uma melhoria da qualidade da água subterrânea do sistema aquífero. Condesso de Melo, Ordens (2006) definiram também os valores limite de qualidade tendo em conta a concentração de elementos que põem em risco a condição química da água subterrânea do sistema aquífero em causa.

Os primeiros estudos relacionados com a zona envolvente ao CQE foram realizados por Moitinho d'Almeida, Zbyszewski (1947, 1949), onde publicaram informações acerca da litoestratigrafia da região. ACAVACO (1976, 1979) realizou o inventário hidrogeológico da região oeste de Estarreja e fez um estudo preliminar da contaminação dos aquíferos.

Posteriormente, Ferreira da Silva (1989), Barradas (1992), Leitão (1996), Carreira Paquete (1998) e Taunt (2001) efetuaram estudos relativos à contaminação da água subterrânea da zona de Estarreja.

Na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja foram realizadas três campanhas eletromagnéticas, com recurso ao equipamento Geonics EM34-3 (Senos Matias *et al.*; 1994; Taunt, 2001; Ordens, 2007), tendo-se caracterizado a pluma de contaminação, bem como a atribuição de valores de condutividade elétrica às zonas não contaminadas.

Senos Matias (2001) efetuou a correlação de dados de três campanhas de prospeção geofísica realizadas nas proximidades do CQE: mapeamento eletromagnético, perfis de sísmica de refração e sondagens elétricas. O autor identificou duas plumas de contaminação, que se desenvolvem segundo a direção de fluxo das águas subterrâneas. Pela sobreposição dos dados das outras duas campanhas, o autor constatou que a contaminação se estende até ao *bedrock*.

Ordens (2007) realizou estudos nesta zona envolvente, tendo desenvolvido um modelo litoestratigráfico tridimensional e um modelo hidrogeológico. A partir dos dados de prospeção eletromagnética e de análise físico-química das águas subterrâneas delimitou e caracterizou zonas anómalas e identificou o tipo de contaminação das mesmas. Apresentou ainda os processos de evolução dos contaminantes na água subterrânea e o respetivo impacto na qualidade da água.

Martins *et al.* (2011) caracterizaram também a qualidade das águas subterrâneas do Quaternário de Aveiro, em termos do seu estado químico global, onde apresentaram detalhadamente a evolução da qualidade das águas na área envolvente do Complexo Químico de Estarreja (CQE) bem como perspectivas futuras.

Alguns projetos, visando a preservação ambiental e qualidade do meio ambiente, foram implementados na área em estudo, dos quais se destacam:

- o projeto ERASE (Empresa Regeneradora de Águas e Solos de Estarreja), que consistiu num estudo de avaliação de impacto ambiental associado à remoção e armazenamento de resíduos e sedimentos contaminados;
- o projeto europeu BASELINE, cujo objetivo foi a definição de valores de fundo dos diferentes elementos na água subterrânea, e;
- o projeto europeu BRIDGE que definiu os valores limite de qualidade para os elementos químicos nas águas subterrâneas.

Os dois últimos projetos foram coordenados pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Ordens, 2007).

1.2 Objetivos do trabalho

No âmbito desta dissertação definiram-se como objetivos principais:

- Elaboração de um mapa relativo à superfície piezométrica da área de estudo através da interpretação do nível freático nos radargramas;
- Delimitar e caracterizar áreas anómalas relacionadas com a pluma de contaminação recorrendo ao método de georadar;
- Comparar os resultados geofísicos obtidos no presente trabalho com os do método eletromagnético realizado por Ordens (2007);
- Identificar os principais contaminantes do aquífero superficial de Estarreja através de uma campanha de amostragem, realizada no âmbito do projeto financiado pelo "Observatoire Homme-Milieu Estarreja (CNRS)";
- Analisar a evolução da pluma de contaminação das águas subterrâneas através da comparação dos dados obtidos da campanha de amostragem hidrogeoquímica de 2014 com a campanha hidrogeoquímica realizada por Ordens (2007) em 2006;
- Conjugação da informação obtida nas campanhas de geofísica e hidrogeoquímica no presente estudo.

1.3. Metodologia de trabalho

Para concretizar os objetivos definidos no ponto anterior, utilizou-se uma metodologia de trabalho que envolveu as seguintes etapas principais:

- Levantamento bibliográfico sobre a região estudada através da pesquisa de informação sobre várias das temáticas específicas, abordadas na tese;
- Campanha de prospeção geofísica através do método de georadar com o intuito de avaliar a contaminação do aquífero, estimar a profundidade do nível freático e distinguir as diferentes unidades geológicas.
- Análise da informação fornecida pelas sondagens mecânicas realizadas na área de estudo de forma a completar a informação recolhida através do georadar;
- Campanha de recolha de amostras de água de forma a auxiliar a interpretação dos dados geofísicos e permitir a caracterização hidrogeoquímica da zona de estudo.

Para tratar e compilar os dados recolhidos das campanhas de campo e da bibliografia de base utilizaram-se os seguintes *softwares*: ArcGIS 10.0® (ESRI), ReflexWin v7.5® (Sandmeier Scientific Software); Qualigraf v.1.17® (FUNCEME) e Microsoft Office Excel 2013® (Microsoft).

O *software* ArcGis® foi utilizado para: (a) edição e compilação de dados obtidos na recolha bibliográfica, nomeadamente de mapas de apoio; (b) construção de mapas de base com a localização dos perfis de georadar realizados pela campanha geofísica, dos pontos de amostragem de águas e das sondagens mecânicas, tendo-se usado como base o sistema de coordenadas retangulares ETRS89; (c) edição dos radargramas obtidos da campanha de georadar de forma a auxiliar a interpretação dos mesmos.

O *software* ReflexWin® foi aplicado para: (a) o processamento dos dados geofísicos e para exportação dos radargramas em formato de imagem para a posterior edição em ambiente ArcGis.

O *software* Qualigraf® foi utilizado para compilar os dados hidrogeoquímicos, permitindo calcular o balanço químico e projetar as amostras nos diagramas de Piper, Stiff e Riverside. A informação obtida permitiu a definição da fácies hidrogeoquímica das águas amostradas.

Por sua vez, o *software* Microsoft Office Excel® foi utilizado para ordenar os dados obtidos pela campanha de georadar em tabelas e para o tratamento estatístico dos dados de amostragem hidrogeoquímica.

1.4. Estrutura do trabalho

Para além deste capítulo introdutório, este trabalho inclui ainda os seguintes capítulos:

Capítulo 2- Caracterização da zona de estudo: pretende-se com este capítulo enquadrar a área de estudo nomeadamente nos aspetos geográficos, orográficos, geológicos, climáticos, hidrogeológicos, recursos naturais, nomeadamente a ocupação do solo, fauna e flora, e ainda apresentar uma caracterização referente à atividade industrial abordando os processos industriais e os tipos de contaminantes associados;

Capítulo 3- Prospecção Geofísica: neste capítulo discute-se as bases teóricas do método de georadar e sua aplicabilidade, assim como se descreve o funcionamento do equipamento. Apresenta também a área onde foram realizadas as diferentes campanhas de prospecção geofísica, a abordagem adotada para o tratamento dos dados geofísicos e a interpretação dos resultados obtidos;

Capítulo 4- Hidrogeoquímica: neste capítulo apresenta-se a campanha hidroquímica que possibilitou a caracterização da qualidade das águas na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja (CQE). Apresenta ainda a evolução temporal da contaminação através de dois momentos distintos;

Capítulo 5- Radargramas versus Hidroquímica: a finalidade deste capítulo consiste no cruzamento dos dados geofísicos com os dados hidroquímicos e a respetiva interpretação do comportamento dos diferentes parâmetros.

Capítulo 6 - Conclusões: no último capítulo, sumarizam-se as principais conclusões do trabalho.

Referências Bibliográficas

Anexos

CAPÍTULO 2. CARACTERIZAÇÃO DA ZONA DE ESTUDO

2.1. Enquadramento geográfico

A área de estudo está situada no território continental português entre as latitudes 40° 74' 90" N a 40° 79' 74" N e longitudes 08° 62' 91" W a 08° 56' 45" W de Greenwich no sistema de coordenadas geográficas WGS84. De acordo com Regulamento da Comunidade Europeia n.º 1059/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho de 26 de maio de 2003, que instituiu uma Nomenclatura Comum das Unidades Territoriais Estatísticas - NUTS I, II e III, a área de estudo localiza-se na região Centro de Portugal Continental, mais propriamente na sub-região do Baixo Vouga (Figura 2.1), localizada a NW da NUT II.

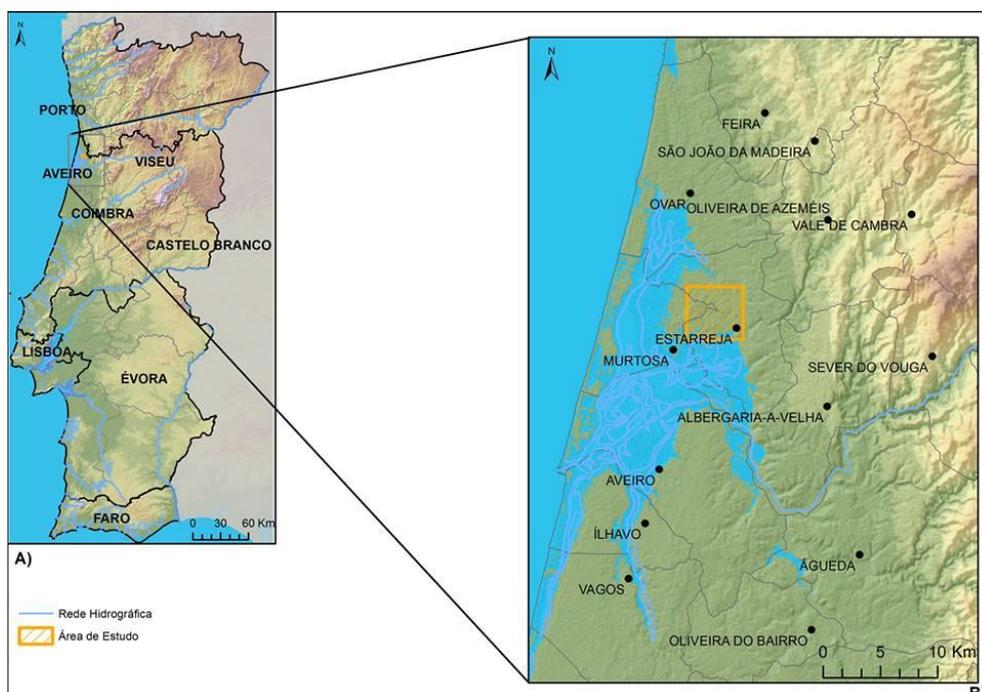


Figura 2.1 – Localização da área de estudo: A) da zona de estudo no território continental português; B) zona de estudo em pormenor.

O concelho de Estarreja situa-se no Distrito de Aveiro e é limitado a N-NE pelo concelho de Ovar, a NE pelo concelho de Oliveira de Azeméis, a E-SE pelo concelho de Albergaria-a-Velha, a S pelo concelho de Aveiro, e por sua vez, a O pelo concelho da Murtosa (Figura 2.1). Este concelho abrange as freguesias de Avanca e Pardilhó, a norte, Beduído e Veiros, ao centro, e Salreu, Canelas e Fermelã, a sul.

Numa escala de maior pormenor, a referida área situa-se no distrito de Aveiro, e compreende parte dos concelhos de Estarreja e da Murtosa. Ocupa uma área aproximada de 2223 ha e é coberta essencialmente pela folha 163 da Carta Militar de Portugal, à escala 1:25000, publicada pelo Instituto Geográfico do Exército (IGeoE), (Figura 2.2).

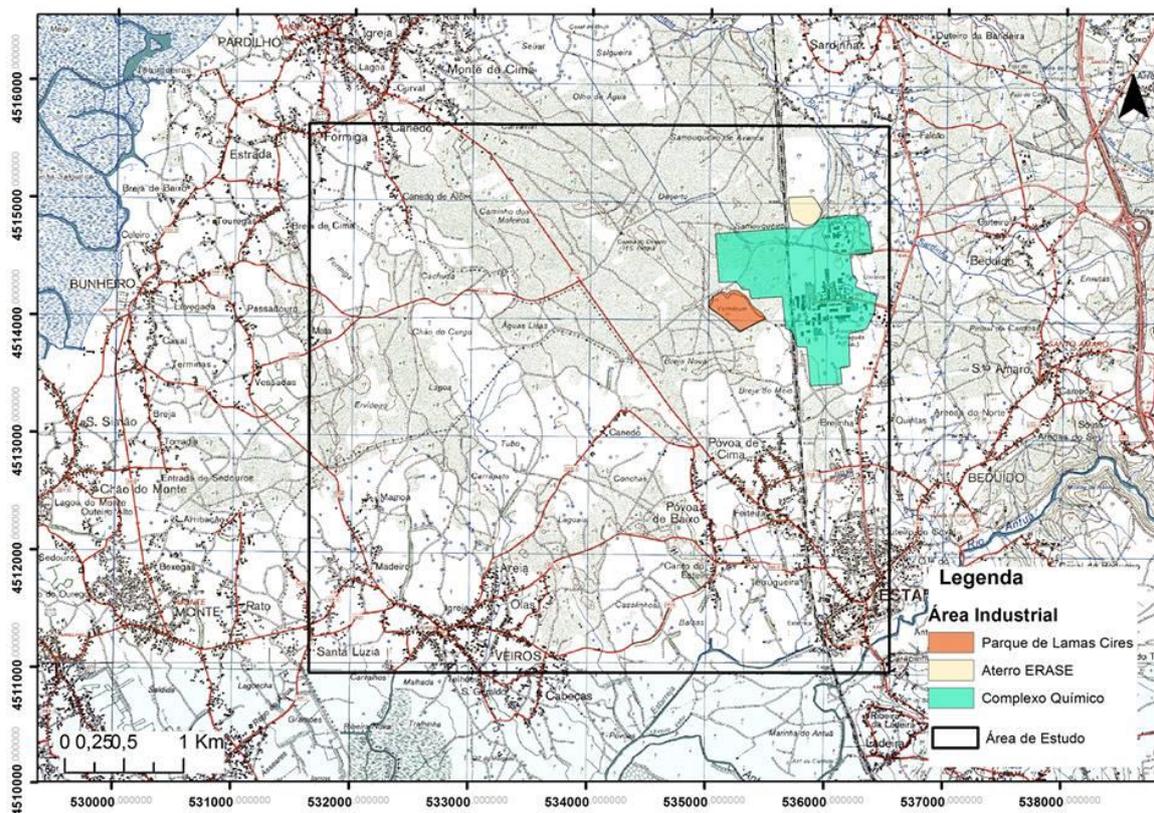


Figura 2.2 - Localização do Complexo Químico de Estarreja (adaptado das folhas 163 e 174 da Carta Militar de Portugal, série M888, à escala 1:25.000, publicadas pelo IGeoE (coordenadas UTM ED50 (m)).

As principais vias de comunicação são as estradas nacionais EN 109, EN 224, EN 1-12, EN 109-5, EN 224-2, EN 224-3. O concelho de Estarreja também está ligado à Rede Nacional Fundamental através do IP1/AE, IP5/A25 e o IC1/A29. A área é interseçada pelo Caminho de Ferro da CP- Linha do Norte. Esta rede de transportes confere uma boa acessibilidade aos principais meios urbanos da região.

2.2. Topografia e ocupação do solo

A altimetria do concelho de Estarreja (Figura 2.3) permite a individualização de três zonas com características e práticas diferenciadas. Na primeira zona, conhecida usualmente por zona baixa, com altitudes inferiores a 10 metros, pratica-se a agricultura de regadio, com prevalência de culturas hortícolas e pastos naturais. Esta zona possui problemas a nível de drenagem do solo com risco de inundação. Por sua vez, a zona intermédia, compreende as altimetrias entre os 10 e os 50 metros e é nesta faixa que se localiza a maior densidade populacional. São comuns nesta zona diversas atividades agrícolas e industriais. Por fim, na zona alta, representada por terrenos com altitudes superiores a 50 metros, predomina a ocupação florestal e tem baixa densidade populacional (Bastos, 2010; C. M. de Estarreja, 2012).

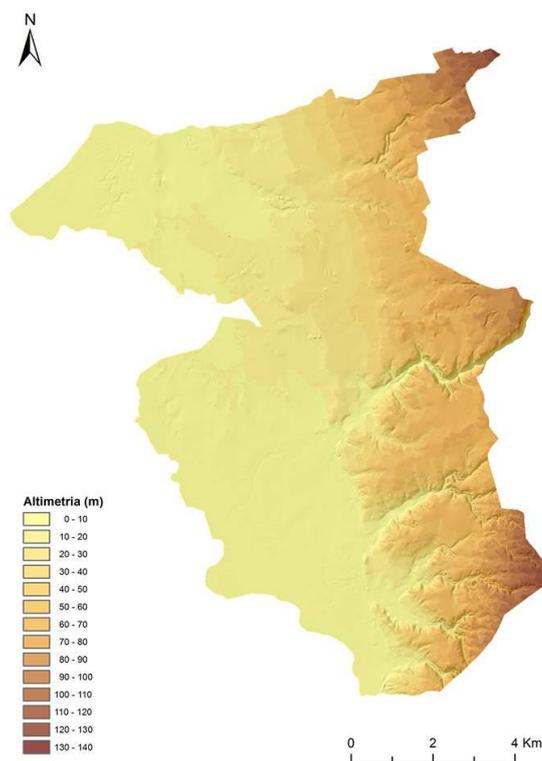


Figura 2.3 - Altimetria do concelho de Estarreja (adaptado de Bastos, 2010).

2.3 Enquadramento Geológico

Geologicamente, a área de Estarreja integra-se nos denominados terrenos de cobertura da Península Ibérica, mais propriamente no setor norte da Bacia Lusitânica. A evolução da Bacia Lusitânica está relacionada com episódios de rifte de margem continental não vulcânica, processos estes que por sua vez estão associados às diferentes fases de abertura do Atlântico Norte e respetiva deposição de sedimentos durante o Mesozóico. (Condesso de Melo, 2002; Kullberg *et al.*, 2006).

De acordo com a notícia explicativa da folha 13-C, Ovar, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 (Teixeira, 1962), a área de estudo é caracterizada geologicamente pela ocorrência de depósitos sedimentares detríticos de idade Holocénica e Plio-Plistocénica, discordantes sobre um substrato por formações argilo-gresosas do Cretácico Inferior ou por xistos pertencentes ao Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), de idade Pré-Câmbrica (Figura 2.4).

2.3.1. Holocénico

O Holocénico está representado principalmente por areias de duna e areias de praia, que afloram na maior parte da região, e em menor escala, por aluviões recentes (Condesso de Melo, 2002; Ordens, 2007). As duas primeiras formações têm a particularidade de serem constituídas por areias finas a muito finas, com baixo teor em argila, de cor clara, esbranquiçada ou amareladas. (Ordens, 2007).

Por sua vez, as aluviões recentes compreendem formações de areias e siltes lodosas e lodos (Ordens, 2007).

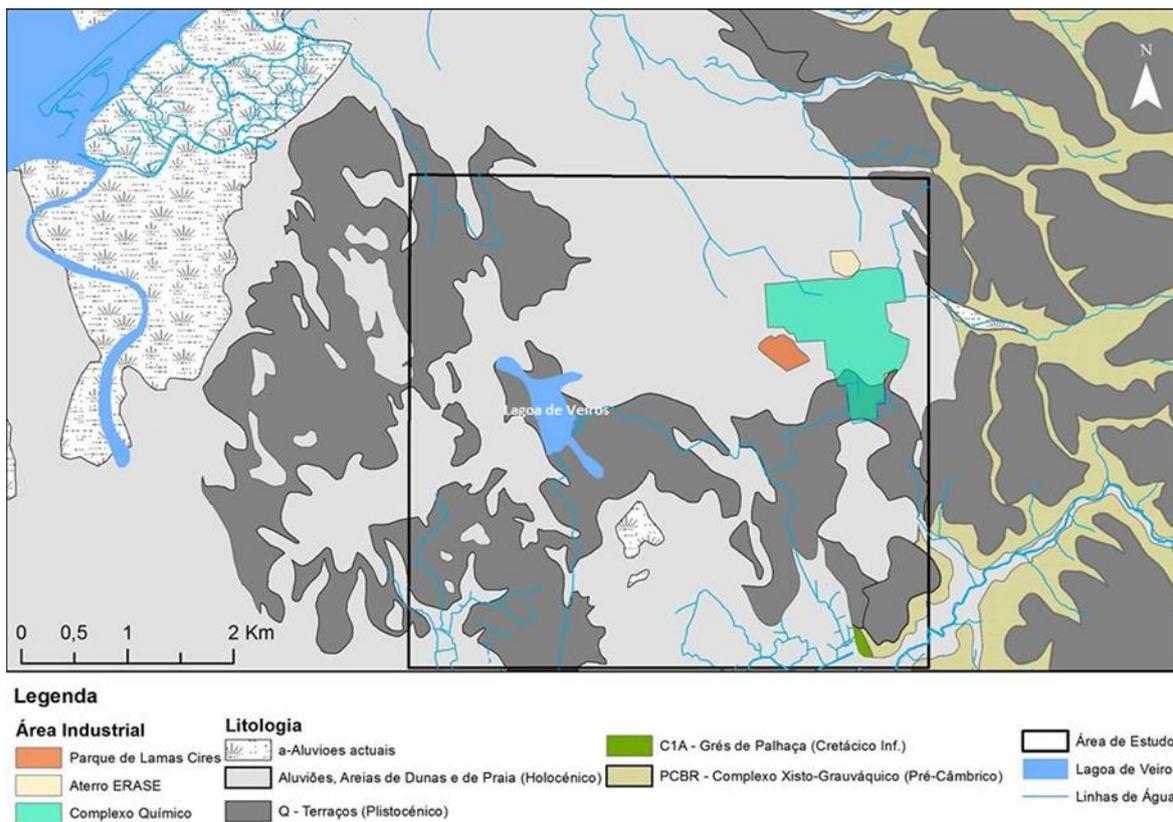


Figura 2.4 - Localização da área de estudo (adaptado da folha 13-C (Ovar), da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 (Teixeira, 1962)).

2.3.2. Plio-Plistocénico

Desta unidade fazem parte os terrenos de praia antiga e terraços fluviais. Estes depósitos, integram areias finas a grosseiras, com intercalações de níveis de areia argilosa e de lodos que assentam sobre uma cascalheira de base. É possível evidenciar a presença de calhaus rolados de pequena a média dimensão, quer nas areias, quer na cascalheira de base (Ordens, 2007).

2.3.3. Substrato

Ordens (2007) referiu que o Grés Palhaça corresponde à formação Cretácica onde assentam os depósitos de cobertura. Tem a particularidade de ser um grés argiloso conglomerático, com presença de níveis argilosos essencialmente caulíníticos, areias e calhaus rolados, de coloração esbranquiçada, acinzentada e amarela. Por sua vez, as formações do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) são constituídas por xistos quartzo-sericíticos, quartzo-sericítico-cloríticos, e clorito-sericítico-moscovíticos que passam frequentemente a micaxistos.

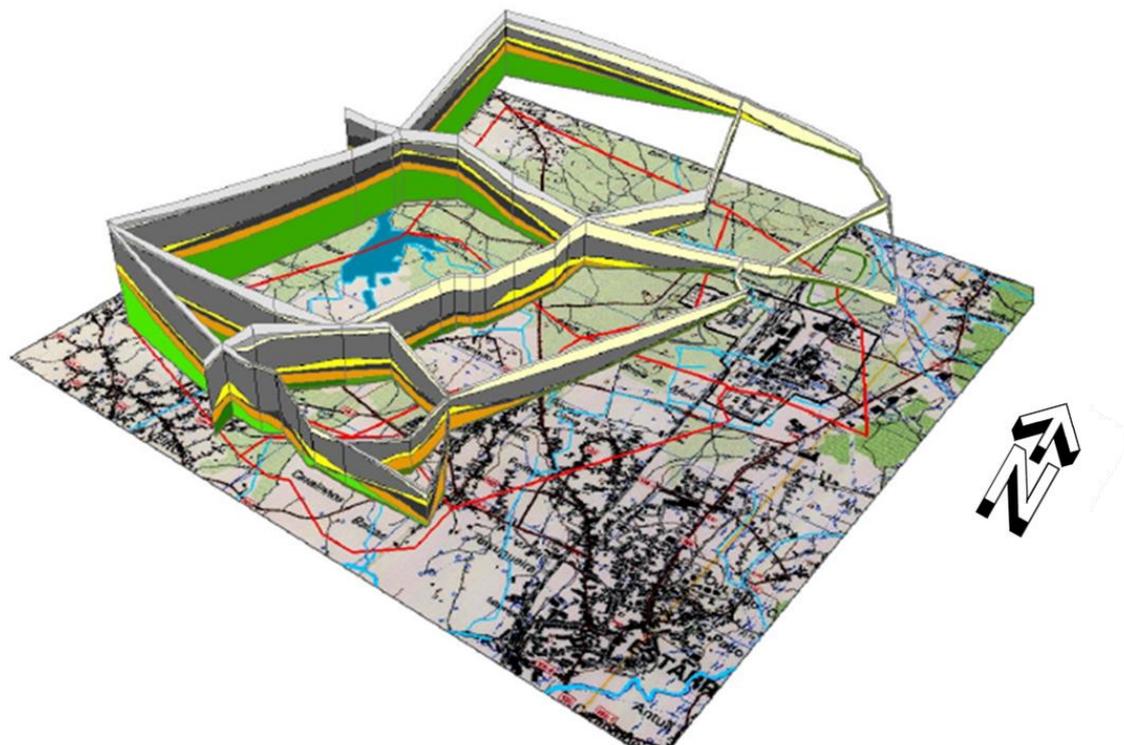
2.3.4. Evolução geológica e deposição das unidades sedimentares

A área de estudo localiza-se na bacia sedimentar de Aveiro e como tal, as unidades sedimentares que aí se encontram depositadas sofreram os efeitos do desenvolvimento geológico da mesma bacia (Ordens, 2007).

O período Quaternário teve início há cerca de 2,6 Ma (Dias *et al.*, 2013), sendo que o Plistocénico corresponde a um período de várias glaciações, sendo geralmente regressivo. No entanto este movimento não foi contínuo uma vez que ocorreram consecutivos avanços e recuos do mar. A série Holocénica é caracterizada por ser pós-glaciária e perdura até aos dias de hoje. A glaciação Wurm deu origem à regressão Grimaldiana. Este movimento provocou uma descida do nível médio do mar de aproximadamente cem metros comparativamente ao nível atual, formando um vale fluvial no topo das formações Cretácicas (final do Mesozóico) (Moitinho d'Almeida, Zbyszewski (1947, 1949)). Posteriormente depositaram-se as formações de idade Plio-Plistocénica (Neogénico a Quaternário), nomeadamente as areias finas a grosseiras com intercalações de níveis de areia argilosa e de lodos e a cascalheira de base sobre o vale fluvial (Ordens, 2007). O início do período Holocénico culmina com um movimento transgressivo, a transgressão Flandriana, que elevou progressivamente o mar até ao nível atual. Este período culminou na formação da Ria de Aveiro (Ordens, 2007). Sobre as unidades Plio-Plistocénicas depositaram-se os lodos e areias lodosas na foz dos rios, num ambiente sedimentar mais calmo. Nas formações lodosas estão presentes associações faunísticas (restos de conchas) e florísticas (restos de vegetais) que justificam um ambiente de transição fluvio-marinho típico de estuário salobro (Ferreira, 1995). Posteriormente, as areias de duna cobriram as unidades anteriores devido a um regime de ventos marítimos provenientes da vertente NW (Ordens, 2007).

2.3.5. Litoestratigrafia

Ordens (2007) definiu 7 perfis litoestratigráficos a partir da compilação da informação de 56 sondagens mecânicas realizadas na zona de Estarreja. Os referidos perfis litoestratigráficos serviram de base para a elaboração de um modelo litoestratigráfico tridimensional da região (Figura 2.5).



Legenda

	Areias superficiais (camada 9)		Linhas de água		ERASE
	Lodos com restos vegetais (camada 7b)		Lagoa de Veiros		Parque de Lamas da Cires
	Areias finas (camadas 7 e 7a)		CQE		Perfis
	Lodos e lodos arenosos com restos vegetais e lamelibrânquios (complexo 6)				
	Areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5)				
	Lodos com restos vegetais (camadas 3 e 4)				
	Areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2)				
	Grés e argilas do Cretácico (camada 1)				
	Xistos do Pré-Câmbrio				

Figura 2.5 - Modelo litoestratigráfico tridimensional da região de Estarreja definido por Ordens (2007), escala vertical ampliada 10 vezes.

Ordens (2007) correlacionou a informação das sondagens com as camadas propostas por Moitinho d'Almeida, Zbyszewski (1947, 1949). De acordo com essa sequência apresentam-se do topo para a base as referidas formações:

- **Areias superficiais (camada 9):** formação composta por areias de duna onde podem estar incorporados níveis de surraipa (formações ricas em ferro e matéria orgânica) e terra vegetal;
- **Lodos com restos de vegetais (camada 7b):** composta por lodos cinzentos-escuros com restos de vegetais, variando lateralmente para argilas arenosas com restos de vegetais para este;
- **Areias finas (camadas 7 e 7a):** desta unidade fazem parte areias finas na base (camada 7) podendo apresentar calhaus rolados no topo (camada 7a);

- **Lodos e lodos arenosos com restos de vegetais e lamelibrânquios (complexo 6):** esta formação é composta por lodos, lodos arenosos com restos de vegetais e lamelibrânquios (conchas de bivalves), e por areias lodosas finas. Todas as formações possuem coloração cinzento-escuro, com presença de associações faunísticas e florísticas. Tal como a camada 7b, estas formações variam lateralmente para leste tornando-se argilas arenosas cinzentas com restos de vegetais.
- **Areias finas a grosseiras com calhaus rolados (camada 5):** composta por areias finas a grosseiras com presença de calhaus rolados que aumentam de tamanho e espessura de este para oeste.
- **Lodos com restos de vegetais (camadas 3 e 4):** desta unidade fazem parte lodos, lodos arenosos e areias lodosas com granulometrias muito finas, cinzento-escuros com restos de vegetais. Passam a ser argilas, a argilas arenosas cinzentas escuras com restos de vegetais, para leste;
- **Areias médias a grosseiras com calhaus rolados (camada 2):** esta formação é constituída por areias médias a grosseiras com calhaus rolados que variam desde dimensões pequenas a grandes;
- **Grés e argilas do Cretácico (camada 1);**
- **Xistos do complexo xisto grauváquico do Pré-Câmbrico** (anteriores a 540 Milhões de anos).

Ordens (2007), concluiu com base na análise da Figura 2.5, que as espessuras das camadas Holocénicas e Plio-Plistocénicas aumentam progressivamente segundo E-W e N-S, tal como a sua heterogeneidade. Na zona NE de Estarreja as areias das camadas 9, 7 e 7a estão depositadas diretamente sobre os xistos do Pré-Câmbrico, sendo as camadas de lodos quase inexistentes. As unidades constituintes do Complexo 6, da camada 5, das camadas 3 e 4 e da camada 2, aumentam de espessura para sul e para oeste.

No que toca ao substrato, este é constituído por xistos (de idade posterior a 540 milhões de anos) no setor E da região, sendo que a O passa a ser composto pelo grés do Cretácico (idade 65 a 145 milhões de anos) (Ordens, 2007).

2.4. Clima

O concelho de Estarreja possui um clima marítimo com variações térmicas acentuadas caracterizado por verões frescos e invernos suaves. A precipitação anual é elevada, com exceção dos meses de julho e agosto. Nestes dois meses de verão, a chuva e a humidade atingem um valor mínimo e a temperatura o seu máximo. A temperatura média anual é da ordem dos 15 °C, com uma variação inferior a 12 °C. Apresenta uma precipitação média anual superior a 1000 mm (Ribeiro, 1988).

Bastos (2010) procedeu à caracterização climática do concelho de Estarreja através de informações obtidas da Estação Meteorológica de Aveiro/Barra num período de tempo compreendido entre 1931 e 1960, tendo concluído que as temperaturas mais elevadas foram, em média, atingidas nos meses de julho, agosto e setembro. Por vezes as temperaturas podem exceder os 31 °C nos meses de julho e agosto. Em contrapartida, o trimestre que compreendeu os meses de inverno (dezembro, janeiro e fevereiro) refletiram as temperaturas mais baixas, onde atingiu um mínimo de 9,9 °C em janeiro. A variação térmica anual foi da ordem dos 8,5 °C. Estes registos comprovaram a presença de um clima diretamente ligado às massas de ar marítimo procedentes do Oceano Atlântico.

Bastos (2010) evidenciou ainda a influência mediterrânea no ritmo pluviométrico da região, uma vez que este não se apresentou contínuo, já que em média, os meses de outubro a abril compreenderam 80% da pluviosidade total, de onde se denotou uma maior ou uma menor estação seca. A pluviosidade total foi da ordem dos 913 mm. O mês de janeiro registou 137,2 mm, tendo sido, em média, o mês mais chuvoso, durante os trinta anos em causa. Por sua vez, o valor máximo de precipitação diária, cerca de 173 mm foi atingido em maio. Contudo, os valores máximos de precipitação anuais nem sempre corresponderam aos períodos de inverno.

Por sua vez, os nevoeiros, atingiram uma ocorrência média de 53 dias, tendo sido mais expressivos nos meses de verão (julho, agosto e setembro), sendo observados normalmente durante a manhã, ou até mesmo durante todo dia, em raras ocasiões. Os nevoeiros da primavera, outono ou inverno ocorreram em menor frequência, apenas durante a manhã. Estes últimos estão associados à irradiação e acumulação relativa do ar mais frio. Estes agentes climáticos são elementos muito importantes, uma vez que, fixam facilmente os poluentes às gotículas em suspensão.

Bastos (2010) analisou ainda o regime de ventos, tendo verificado que os ventos de verão possuíram em geral baixas velocidades e que raramente ultrapassaram os 30 km.h⁻¹, tendo sido na generalidade ventos de norte e de noroeste. Os ventos de inverno apresentaram valores mais significativos nas direções sul e sudeste, atingindo velocidades superiores a 70 km.h⁻¹ em dezembro de 1974. Regra geral, os ventos vindos de oeste são habitualmente mais húmidos devido à influência marítima, enquanto que os ventos originários da vertente este são mais secos devido à sua natureza continental. O regime de ventos da área de estudo, quer a velocidade, quer a direção dos mesmos, afeta os fatores climáticos, que por sua vez vão interferir no impacto ambiental, isto porque condicionam quer a acumulação, quer a dispersão das emissões gasosas fabris, alterando deste modo a qualidade do ar. Por um lado, a velocidade dos ventos pode conduzir à acumulação da poluição, se forem velocidades baixas, por outro lado pode ocorrer a dispersão dos poluentes libertados, perante velocidades mais altas. A direção dos ventos permite identificar qual a proveniência dos focos poluentes. Os ventos de verão impossibilitam ou atrasam a dispersão de poluentes e aumentam a influência do solo sobre o ar induzindo inversões térmicas. No entanto, uma vez que os ventos predominantes em Estarreja são originários das vertentes norte e nordeste, faz com que a zona central urbana, situada a sul da zona industrial da região, sofra a influência da emissão dos poluentes das unidades fabris.

A humidade relativa na região pode atingir os 90% nos meses de inverno, devido à sua proximidade com o mar. Às 7 horas, os valores são sempre mais elevados comparativamente às 18 horas, fenómeno este explicado pela diferença de temperatura compreendida entre estes espaços temporais (Bastos, 2010).

No que respeita à evaporação, e tendo em conta valores médios registados de 2000 a 2003, verificou-se uma média de 1148,2 mm.ano⁻¹. O valor mínimo mensal foi atingido em dezembro, na ordem dos 52,5 mm e o valor máximo em julho (132,9 mm). Tendo em conta os valores observados na precipitação e na evaporação da região, é possível definir uma época húmida que abrange os meses de outubro a março na área de Estarreja (CM Estarreja, 2012).

Na presente dissertação procedeu-se à caracterização climatológica através de dados de temperatura média e de pluviosidade diárias, obtidos pela Estação Meteorológica de Fermentelos (latitude 40°38' N, longitude 8°52' W, altitude 24 metros) para os anos hidrológicos: 2011-2012, 2012-2013, e 2013-2014. Apesar da existência de outras estações meteorológicas nas proximidades de Estarreja, nomeadamente as estações meteorológicas de Aveiro-Barra e de Sever do Vouga, a estação de Fermentelos foi a única que disponibilizou os referidos dados para o período temporal considerado (outubro de 2011 a setembro de 2014).

A temperatura média anual obtida nos anos 2011-2012 e 2012-2013 foi de 15°C, com uma variação média de 12°C. No ano 2013-2014 registou-se uma temperatura média anual de 16°C e uma variação média de 11°C.

Com os dados de temperatura e de precipitação foram calculados os parâmetros de evapotranspiração real (ETR), *runoff* e infiltração através da utilização do método de Thornthwaite. Os valores calculados encontram-se nas tabelas 2.1, 2.2 e 2.3.

O método referido foi utilizado para o cálculo dos valores de recarga do aquífero superficial, que serão abordados posteriormente.

Tabela 2.1 - Valores (mm) de precipitação, evapotranspiração real, *runoff* e infiltração obtidos para o ano hidrológico 2011-2012.

2011-2012													
	out	nov	Dez	Jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	Ano
PP	53,4	144,0	48,9	30,0	3,3	15,6	74,4	94,8	25,5	1,8	15,3	48,0	555,0
ETR	54,0	36,9	24,6	20,0	19,0	40,9	45,9	88,7	76,1	29,8	24,2	50,4	510,8
Runoff	0,0	2,5	6,1	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,0
Infiltração	0,0	7,5	18,2	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	33,2

Da análise da Tabela 2.1 conclui-se que o mês de novembro registou o valor mais elevado de precipitação (144 mm), tendo o mês de dezembro registado, por sua vez os valores mais elevados de *runoff* (6,1 mm) e infiltração (18,2 mm). O valor mais elevado de evapotranspiração (88,7 mm) foi obtido em maio, tendo o mês de julho registado o valor mais baixo de pluviosidade (1,8 mm).

Tabela 2.2 - Valores de precipitação (mm), evapotranspiração real, *runoff* e infiltração obtidos para o ano hidrológico 2012-2013.

2012-2013													
	out	nov	dez	jan	Fev	Mar	Abr	mai	jun	jul	ago	set	Ano
PP	99,0	71,4	106,5	130,5	51,3	118,2	32,7	28,2	27,3	0,0	0,0	64,7	729,8
ETR	61,6	32,2	27,4	27,1	23,5	42,0	54,2	54,7	55,3	17,3	4,6	65,3	456,2
Runoff	0,0	0,0	14,3	25,9	6,9	19,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	62,8
Infiltração	0,0	0,0	42,9	77,5	20,9	57,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	198,4

No ano hidrológico 2012-2013 (Tabela 2.2), o valor mais elevado de precipitação ocorreu no mês de janeiro (130,5 mm). Por outro lado nos meses de junho e julho os valores de precipitação foram nulos. O mês de janeiro de 2013 apresentou os valores mais elevados de *runoff* (25,9 mm) e de infiltração (77,5 mm), tendo o mês de setembro registado o valor mais elevado de evapotranspiração (65,3 mm).

No mês em que foi realizada a campanha de georadar (novembro de 2012), a precipitação mensal foi de 71,4 mm.

Tabela 2.3 - Valores (mm) de precipitação, evapotranspiração real, *runoff* e infiltração obtidos para o ano hidrológico 2013-2014.

2013-2014													
	out	nov	dez	jan	Fev	Mar	abr	mai	jun	jul	Ago	set	Ano
PP	103,1	32,3	183,0	220,8	293,3	88,0	81,7	85,9	83,6	37,1	2,7	111	1322,5
ETR	68,1	33,9	23,4	29,0	27,3	42,8	63,2	82,1	100,6	82,4	27,1	96,9	676,8
Runoff	0,0	0,0	30,1	48,0	66,5	11,3	4,6	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	161,4
Infiltração	0,0	0,0	90,3	143,8	199,5	34,0	13,9	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	484,2

No ano hidrológico 2013-2014 (Tabela 2.3), verificou-se que o mês de fevereiro de 2014 foi o mais chuvoso (293,3 mm), bem como o mês que apresentou os valores mais elevados de *runoff* (66,5 mm) e de infiltração (199,5 mm).

Por outro lado, registou-se o valor mais baixo de precipitação em agosto do mesmo ano (2,7 mm).

Durante a campanha da recolha de dados hidroquímicos realizada no presente trabalho (julho de 2014) o valor de pluviosidade foi de 37,1 mm.

Da correlação dos dados das tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, conclui-se que o ano hidrológico 2013-2014 foi o que registou o valor mais elevado de precipitação (1322,5 mm) e de evapotranspiração (676,8 mm), tendo o ano 2011-2012 registado o valor mais baixo (550,0 mm).

O mês de fevereiro de 2014 registou o valor mais elevado de precipitação (293,3 mm), sendo que nos meses de julho e agosto de 2013 não se registaram valores de precipitação.

A Figura 2.6 apresenta a correlação entre os valores do excedente hídrico (azul) e do défice hídrico (vermelho) mensal para os anos hidrológicos considerados. Da análise da referida figura conclui-se que no ano hidrológico 2011-2012 o sistema aquífero apresenta excedente hídrico de novembro de 2011 a janeiro de 2012 e défice a partir de fevereiro (Figura 2.6a), no 2012-2013 (Figura 2.6b) o sistema apresenta excedente hídrico de novembro de 2012 a março de 2013 e défice de abril a setembro de 2013, e no ano hidrológico 2013-2014 (Figura 2.6c), o sistema apresenta excedente hídrico de novembro de 2013 a maio de 2014 e défice de junho a setembro de 2014.

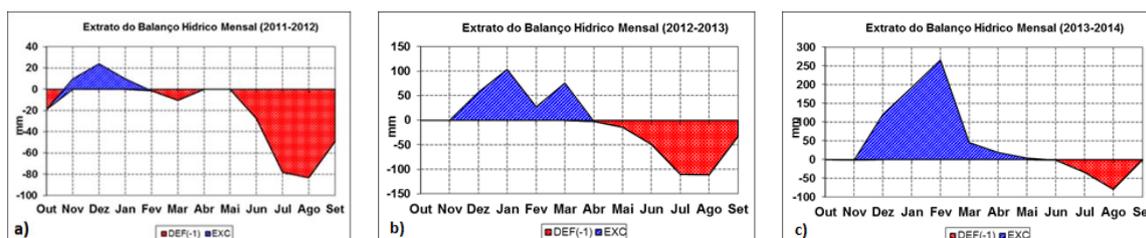


Figura 2.6 - Extrato do balanço hídrico mensal dos anos hidrológicos 2011-2012 (a), 2012-2013 (b); 2013-2014 (c). A azul os valores de excedente hídrico (mm) e a vermelho os valores de défice hídrico (mm) do sistema aquífero Quaternário.

No ano hidrológico 2013-2014, o excedente hídrico foi superior ao verificado nos dois anos anteriores, apresentando o ano 2011-2012 o défice hídrico mais elevado.

Através dos dados obtidos da Estação Meteorológica de Fermentelos, conclui-se que há uma grande variação dos valores de PP, ETR, *Runoff* e Infiltração ao longo dos três anos hidrológicos estudados, sendo que o valor de PP anual em 2012-2013 foi 1,3 vezes superior ao registado no ano 2011-2012. No ano 2013-2014, o valor de PP foi 2,4 vezes superior ao registado em 2012-2013. Através da análise da Figura 2.6 verifica-se um comportamento não normalizado dos valores de excedente e défice hídrico do aquífero superior, uma vez que as formas gráficas são muito diferentes. Estas variações estão inteiramente ligadas aos valores de precipitação mensal, ou seja, quanto maior o valor de precipitação, maior será o excedente hídrico do aquífero.

2.5 Hidrogeologia

2.5.1. Características gerais das unidades constituintes

A área de estudo insere-se no denominado Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (SAQA) (Figura 2.7), com um vasto registo de contaminações do solo e a nível das águas superficiais e subterrâneas. No âmbito da implementação da Diretiva Quadro da Água este sistema aquífero define-se como sendo uma "massa de água subterrânea" em risco, encontrando-se praticamente localizado na bacia hidrográfica do rio Vouga e tem uma área aproximada de 931 km². O SAQA tem a particularidade de ser composto por três unidades principais (Figura 2.8), tendo em conta as suas distintas características litológicas, hidrogeológicas e hidráulicas (Almeida *et al.*, 2000; Ordens, 2007).

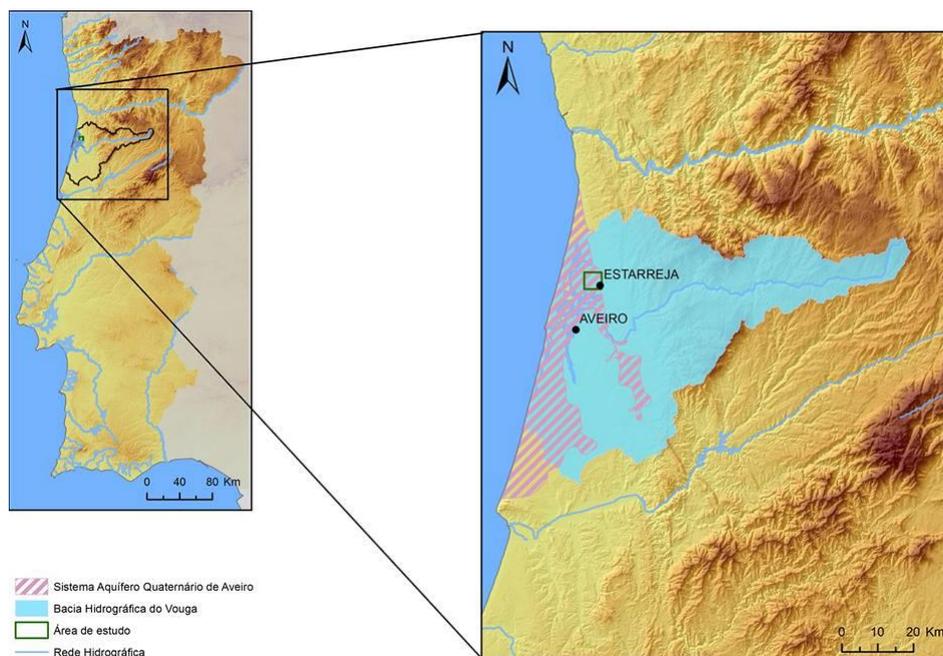


Figura 2.7 - Localização do SAQA -Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro (Fonte: mapas de base cedidos pela CCDR-C).

O primeiro aquífero, denominado **aquífero superior** está alojado nos depósitos Plio-Plistocénicos (Almeida *et al.*, 2000; Ordens, 2007). Segundo Ordens (2007), este sistema é composto por três unidades litoestratigráficas, sendo elas: (a) areias superficiais, (b) areias finas com intercalações de pequenos calhaus rolados, intercalações de lodos e (c) areias lodosas com restos de vegetais. Ordens (2007) refere que a NE de Estarreja as camadas de lodos intercaladas entre as areias superficiais e as areias finas são praticamente inexistentes. Este aquífero possui uma baixa permeabilidade e consequentemente um baixo interesse de exploração. No entanto, quando este aquífero é explorado, a água extraída, através de poços com grande diâmetro, é utilizada essencialmente para uso doméstico e regadio (Almeida *et al.*, 2000).

A recarga do aquífero superior é feita pela precipitação direta (Condesso de Melo *et al.*, 2002; Ordens, 2007) e pela infiltração da água de rega em excesso (Castilho, 2008).

Com base nos dados climatológicos obtidos da Estação Meteorológica de Fermentelos para os meses de outubro de 2011 a setembro 2014 verificaram-se os valores médios anuais de precipitação (869 mm), ETR (548 mm), *Runoff* (78,4 mm) e infiltração (238,6 mm). No entanto, a recarga média anual do aquífero pode variar, uma vez que se verificou uma variação média anual dos valores de precipitação nos anos hidrológicos 2011-2012 (Tabela 2.1), 2012-2013 (Tabela 2.2) e 2013-2014 (Tabela 2.3).

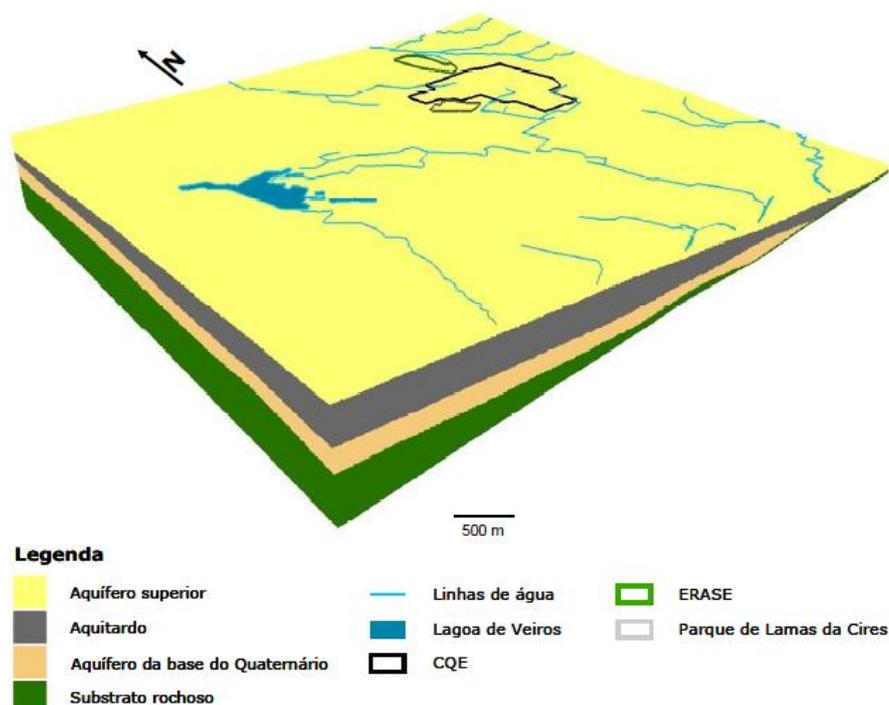


Figura 2.8 - Modelo tridimensional do SAQA na zona de Estarreja, escala vertical ampliada 10 vezes (adaptado de Ordens, 2007).

O **segundo aquífero, denominado como base do Quaternário**, é localmente confinado ou semi-confinado (Almeida *et al.*, 2000; Ordens, 2007) e está alojado em depósitos de idade anterior ao Plio-Plistocénico. É constituído por areias finas a grosseiras com calhaus rolados e por areias médias a grosseiras com calhaus rolados, intercalados por lodos e areias lodosas com restos de vegetais (Ordens, 2007). Os níveis confinantes desaparecem a nordeste de Estarreja, passando esta unidade a comportar-se como um aquífero livre recebendo recarga direta da infiltração e dos excedentes de rega (Condesso de Melo *et al.*, 2002).

Este aquífero é essencial para o abastecimento urbano e para o abastecimento de várias indústrias. No entanto, a água deste sistema possui uma elevada concentração de ferro, necessitando de um tratamento. A camada confinante induz ainda um aumento da concentração de cloretos, devido a presença de lodos que contêm água salgada, que surge como resultado de uma elevada exploração (Almeida *et al.*, 2000).

A separação entre os dois aquíferos Quaternários é feita por um aquitardo, composto pelos lodos e areias lodosas com restos de vegetais e lamelibrânquios (Ordens, 2007).

O **terceiro aquífero** é composto por formações Cretácicas, sendo que a base do SAQA é definida pela junção destas formações com os xistos do Pré-Câmbrico (Ordens, 2007).

Ordens (2007) desenvolveu um modelo hidrogeológico tridimensional com o auxílio de “logs” de sondagem (Figura 2.8).

2.5.2. Parâmetros hidráulicos

Tendo em consideração a globalidade do SAQA, os valores de condutividade hidráulica (k) média variam entre os 15 e os 20 m.dia^{-1} e os valores de transmissividade média (T) de 250 a 600 $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$. No que se refere ao aquífero semi-confinado constata-se que os valores do coeficiente de armazenamento (S) variam entre 10^{-3} a 6×10^{-4} e as formações do aquífero superior apresentam uma porosidade eficaz entre 1 e 5 %. Em todo o sistema aquífero Quaternário o caudal específico da totalidade de todas as captações varia entre 2 e 6 $\text{L.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (Peixinho de Cristo, 1985).

Segundo Ferreira (1995), o aquífero da base do Quaternário da região norte da Ria de Aveiro, possui os valores médios de k que variam entre 25 e 40 m.dia^{-1} e 150 e 760 $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$ de T , com valores de coeficiente de armazenamento da ordem de 10^{-4} .

Para a área de estudo, utilizando o método de Hazen, calcularam-se os valores de k para as formações constituintes do aquífero superior e das aluviões lodosas (Ferreira da Silva, 1989). Os resultados das areias de duna foram de 50 m.dia^{-1} , para as unidades Plio-Plistocénicas de 19 m.dia^{-1} e para as aluviões lodosas inferiores a 1 m.dia^{-1} . Barradas (1992), utilizando o mesmo método de Hazen, obteve valores médios de 25 m.dia^{-1} , 4 m.dia^{-1} e 0,2 m.dia^{-1} , respetivamente. O mesmo autor estimou um valor de 20% como valor de porosidade eficaz para os materiais que constituem o aquífero superior.

Da análise dos relatórios de ACAVACO (1976) constata-se que foram calculados, pelo método de Hazen, os valores médios de k para as formações na zona da empresa DOW, 104 m.dia^{-1} para o aquífero superior, 73 m.dia^{-1} para a camada de topo do aquífero semi-confinado e 1037 m.dia^{-1} para a camada de base do aquífero semi-confinado. Estes valores elevados de k podem ser justificados pela ocorrência de areias de duna bastante limpas que constituem o aquífero superficial. Contudo, se se tiver em consideração os três ensaios de caudal realizados num furo que intersecta os dois aquíferos, os valores médios de k são da ordem dos 48 m.dia^{-1} em regime permanente e 33 m.dia^{-1} em regime transitório.

Com base na interpretação dos dados de um ensaio de caudal efetuado num furo de captação com 7,55 m de profundidade, Leitão (1996) obteve valores médios de T média de 100 $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$ e de k de aproximadamente 13 m.dia^{-1} . Segundo a mesma autora, tendo por base os resultados de ensaios de caudal em sete furos que captam o aquífero superior, localizados no interior ou nas imediações do CQE, os valores de k variaram entre 20 e 105 m.dia^{-1} para a área de estudo. A justificação para a disparidade dos resultados obtidos, deve-se à heterogeneidade geológica das formações que caracterizam o aquífero superior. Com efeito, pode observar-se a presença de grandes espessuras de areias limpas de duna, ou zonas com areias silto-argilosas ou mesmo lodos. Se excluirmos o valor mais elevado todos os valores obtidos nos trabalhos referidos anteriormente são muito superiores ao esperado para este género de formações (Custodio, Llamas, 1983).

A estatística univariada dos valores de condutividade hidráulica dos furos nas imediações ou no interior do CQE resumem-se na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Estatística dos valores de condutividade hidráulica ($m \cdot dia^{-1}$) obtidos em furos nas proximidades ou no interior do CQE (Fonte: Ordens, 2007).

	$k (m \cdot dia^{-1})$
Média	49
Percentil 25	32
Percentil 50	58
Percentil 75	65

2.5.3. Níveis piezométricos

Ordens (2007) utilizou poços de grande diâmetro de forma a definir a piezometria do aquífero superior numa zona envolvente ao CQE. Os poços englobaram as formações Q^2_b , referentes a depósitos de praia de 45-50 metros e Q^3 depósitos de praia de 30-40 metros situados a E do CQE, até à Ria de Aveiro. O levantamento permitiu elaborar um mapa piezométrico (Figura 2.9) que definiu a direção de fluxo das águas subterrâneas.

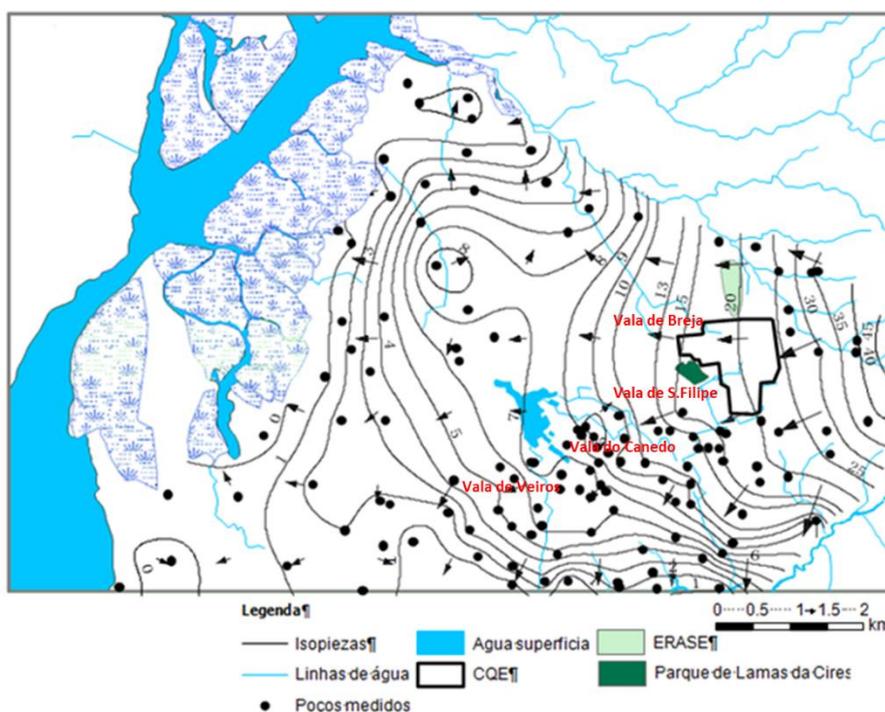


Figura 2.9 - Mapa piezométrico de uma zona próxima do CQE proposto por Ordens (2007).

Na zona envolvente à área de estudo há a destacar as seguintes linhas de água/valas de drenagem (Figura 2.9): (a) vala da Breja originária do CQE e com circulação predominante na direção NW para uma zona de paul; (b) a vala de S. Filipe, proveniente do CQE com direção de circulação das águas superficiais predominantemente para sul, em direção ao esteiro de Estarreja; (c) a vala do Canedo, com origem numa zona de alagadiço junto à vala de S. Filipe com direção de circulação das águas superficiais para NW e que vai ao encontro da lagoa de Veiros e, por último, (d) a vala de Veiros, oriunda da lagoa de Veiros e com direção de circulação das águas superficiais para sul até ao esteiro de Veiros (Ordens, 2007).

Ordens (2007) indica a existência de uma linha de divergência de circulação do fluxo subterrâneo, onde o fluxo a norte do CQE tem direção predominantemente E-W na zona central, contrariamente à zona mais a sul que apresenta uma direção predominantemente NE-SW (Figura 2.9). Tal fenómeno ocorre na passagem dos depósitos de praia mais elevados, para as areias de duna, aluviões e depósitos de praia de cota inferior. No que respeita ao gradiente hidráulico, Condesso de Melo (2002) refere que os valores variam entre 0,0012 e 0,0036. Por sua vez, (Ordens, 2007) indica que o gradiente hidráulico (i) atinge a este do CQE um valor de 0,023, enquanto a oeste da mesma referida área, o gradiente hidráulico varia de 0,001 a 0,01, devido à presença de uma topografia mais aplanada. Ordens (2007) calculou valores para a velocidade real da água subterrânea (Tabela 2.5) em zonas distintas da área em estudo.

Tabela 2.5 - Cálculo dos valores de gradiente hidráulico (i) e velocidade (m ano⁻¹) na zona de Estarreja (valores extraídos de Ordens, 2007).

Zona	i	média	P ₁₀	P ₂₅	P ₅₀	P ₇₅	P ₉₀
E CQE	0,023	2032	932	1336	2389	2696	2776
NW CQE	0,006	519	238	341	610	689	709
W CQE	0,009	770	353	506	905	1021	1052
S CQE	0,011	1021	468	671	1200	1354	1394
E lagoa de Veiros	0,002	152	70	100	179	202	208
W lagoa de Veiros	0,002	206	94	135	242	273	281
S lagoa de Veiros	0,001	116	53	77	137	154	159
Ao longo da vala de Veiros	0,005	466	214	306	547	618	636

Tendo em conta os dados da Tabela 2.5, Ordens (2007) refere que devido ao facto dos valores de porosidade eficaz e condutividade hidráulica serem constantes ao longo das zonas com diferentes gradientes hidráulicos, torna impossível retirar conclusões sobre velocidades reais da água subterrânea em toda a região, devido a um elevado erro de cálculo associado. No entanto, nas zonas próximas do CQE, onde calculou a condutividade hidráulica, a velocidade real varia entre 500 a 1020 m ano⁻¹.

2.5.4. Recarga do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro

As primeiras estimativas referentes à recarga anual média do sistema Quaternário de Aveiro foram da autoria de Peixinho de Cristo (1985), tendo indicado que esta se situa entre 308 a 385 mm.ano⁻¹. Leitão (1996), indicou para o aquífero livre um valor de recarga de 462 mm.ano⁻¹ para as zonas florestais, de 659 mm.ano⁻¹ para as zonas rurais e 527 mm.ano⁻¹ para áreas urbanas.

Oliveira (2004) estimou os valores de recarga do aquífero livre com base em dois métodos de cálculo em diferentes ocupações de área ao longo do tempo: o modelo de balanço abaixo da superfície freática (MBASF) e o modelo de balanço hídrico sequencial diário (MBHSD). Utilizando o modelo MASBF obteve um valor 52 mm.ano⁻¹. Para o mesmo método, mas tendo em conta a ocorrência de evapotranspiração a partir da zona saturada, o valor calculado foi na ordem dos 737 mm.ano⁻¹. Respeitante ao segundo método (MBHSD) o valor de recarga foi igual a 520 mm.ano⁻¹. Por sua vez, utilizando este mesmo método, mas tendo em consideração a posição do nível freático, o valor é relativamente inferior e na ordem dos 385 mm.ano⁻¹.

Ordens (2007) utilizou três métodos para estimar o valor da recarga do sistema aquífero sendo eles: dois modelos físicos designados por Penman-Grindley e variação do nível piezométrico, sendo o terceiro método de carácter geoquímico e denominado por balanço de massa de cloretos na zona saturada.

O Método de Penman-Grindley possibilita calcular a recarga de um aquífero em função da precipitação atmosférica. Este método tem por base o facto de a água conservada no solo registar um aumento da sua quantidade com a precipitação e diminuir com a taxa de evapotranspiração. Assim que a capacidade de campo é alcançada, a água derivada do excesso de precipitação vai proporcionar a escorrência superficial ou proceder à recarga do aquífero (Ordens, 2007). Para efetuar os cálculos necessários utilizou como referencial os valores de precipitação registados na Estação Meteorológica de Aveiro, entre os anos de 1980 a 2005, e na Estação Meteorológica de Estarreja para período de tempo compreendido entre 1956 e 1976 e ainda o valor de precipitação da Estação Meteorológica de Aveiro para o ano hidrológico 2005/2006.

Por sua vez, o método de variação do nível piezométrico associa que a subida do nível piezométrico se deve à vinda de água que atinge o nível saturado e aí permanece durante um certo período de tempo, permitindo calcular a recarga de aquíferos não confinados (Healy, Cook, 2002). Ordens (2007) aplicou este método empregando os dados retirados pela medição quinzenal, de janeiro de 2006 a janeiro de 2007, da profundidade da água num poço localizado nas proximidades do CQE.

O método do balanço de massa de cloretos na zona saturada permite calcular a recarga da água subterrânea através dos valores (a) da precipitação média anual de uma determinada região, (b) da média anual do total de cloretos que afetam o solo pela precipitação ou deposição seca e (c) da concentração média de cloretos na água subterrânea da região em estudo. Este método considera que o ião cloreto tem conduta conservativa e que sobre “condições estáveis” é um traçador ambiental “não adsorvido”. Este método só pode ser aplicado se a fonte de cloretos na água subterrânea for a precipitação e a deposição seca, e conseqüentemente não ocorrer reciclagem de cloretos no aquífero. A entrada de cloretos devido à precipitação e deposição seca é constante ao longo de períodos longos de tempo. Este método assume que a água proveniente da precipitação é evaporada ou infiltra-se, que não há uma significativa escorrência superficial; e que não ocorre evaporação de água subterrânea a montante dos pontos de amostragem de água subterrânea (Ordens, 2007). A Tabela 2.6 apresenta os dados obtidos por Ordens (2007) para a recarga do aquífero superior tendo em consideração os métodos referidos anteriormente.

Tabela 2.6 - Valor dos resultados obtidos para a recarga do aquífero superior (adaptado de Ordens, 2007).

Método	Resultados dos dados de precipitação		
	Estarreja (2005/2006)	Aveiro (média 1980 a 2005)	Aveiro (2005/2006)
Penman-Grindley	-	225 - 229 - 263	148 - 171 - 207
Variação do nível piezométrico	-	460	-
Balanço massa de cloretos	199 - 733	150 - 553	129 - 477

Ordens (2007) calculou um valor de recarga de 446 mm através do método de Thornthwaite para a região de Estarreja. Através dos dados calculados por Ordens (2007) e presentes na Tabela 2.6 e dos resultados obtidos por Peixinho de Cristo (1985), Leitão (1996) e Oliveira (2004), conclui-se que os valores obtidos para o cálculo da recarga do aquífero superior diferem segundo os métodos utilizados.

O valor de recarga na zona de Estarreja é regra geral muito elevado, explicado pelo facto de ser uma zona consideravelmente húmida com valores elevados de precipitação. Uma outra hipótese para explicar esses valores elevados é o fato da camada das areias de duna apresentarem elevada permeabilidade, a espessura da zona não saturada ser muito baixa; e a topografia bastante aplanada (Ordens, 2007).

Ordens (2007) refere que os valores de precipitação nos meses de fevereiro e março de 2006, medidos em Aveiro, período em que realizou a campanha de medição dos níveis piezométricos, foram 69,6 e 130,7 mm respetivamente. Durante a campanha hidrogeoquímica realizada pelo mesmo autor (maio de 2006), a precipitação mensal média foi de 9 mm. Obteve ainda o valor de 763,1 mm de precipitação para o ano hidrológico 2005-2006.

No presente trabalho e tendo como base os dados obtidos da Estação Meteorológica de Fermentelos (precipitação e temperatura médias diárias) apenas foi possível obter os valores de ETR através do método de Thornthwaite, tendo-se utilizado o referido método para o cálculo dos valores de recarga do aquífero superior, em que se aplicou o procedimento descrito em Costa (1994).

No trabalho realizado por Ferreira (1995) foi estimada uma taxa de infiltração na área de estudo entre 70 a 80 % do excedente hídrico.

Para o estudo de recarga do aquífero superior utilizou-se a média percentual dos valores da taxa de infiltração estimados por Ferreira (1995), ou seja, 75% do excedente hídrico.

O valor de recarga (R) do aquífero superficial foi calculado através da expressão:

$$R = PP - ETR - Runoff$$

em que R representa a recarga, PP o valor de precipitação, ETR a evapotranspiração real e *Runoff* a escorrência superficial, estando os respetivos valores presentes na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Valores de PP, ETR, *Runoff*, e Recarga (mm.ano⁻¹), calculados a partir dos dados da Estação Meteorológica de Fermentelos.

Ano	PP	ETR	Excedente	Défice	Runoff	Recarga
2011-2012	555,0	510,8	44,2	269,2	9,4	33,2
2012-2013	729,8	465,2	264,6	321,4	62,8	198,4
2013-2014	1322,5	676,8	645,7	115,6	161,6	484,3

Da análise da Tabela 2.7 há a reter as variações anuais de recarga do aquífero superior, sendo de salientar o valor baixo de recarga calculado para o ano 2011-2012 (33,2 mm).

A correlação dos dados da Tabela 2.7 determinados em Fermentelos, com os da Tabela 2.6, elaborada a partir do método de Thornthwaite para Aveiro, no ano hidrológico 2005-2006 (171 mm) permite concluir que a recarga do aquífero superior no ano hidrológico 2011-2012 (33,2 mm) foi inferior, tendo sido mais elevada nos anos 2012-2013 (198,4 mm) e 2013-2014 (484,3 mm).

2.5.5. Descarga do Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro

O SAQA efetua a sua descarga principalmente para a Ria de Aveiro, rios, linhas de água, lagoas e para o Oceano Atlântico. Também há a considerar a descarga tendo em conta a exploração da água subterrânea para abastecimento público, rega e setor industrial (Ordens, 2007; Castilho, 2008). Peixinho de Cristo (1985) realizou estimativas para as extrações médias anuais do SAQA em 170 hm³ para fins agrícolas, em 4,5 hm³ para fornecimento público e entre 4 a 5 hm³ para a indústria, perfazendo um total de extração média anual de 180 hm³. Através destas estimativas, o sistema seria excedentário aproximadamente entre 20 a 70 hm³.ano⁻¹, conservando-se o equilíbrio a partir das descargas realizadas a partir da rede de drenagem. Na região de Estarreja, a descarga é realizada principalmente através da exploração do aquífero superior para a prática da agricultura e do aquífero semi-confinado para os fins industriais e domésticos. O aquífero superior efetua a sua descarga em direção à lagoa de Veiros e à Ria de Aveiro (Ordens, 2007).

2.6. Recursos naturais

2.6.1. Utilização do solo

Relativamente ao uso do solo, é de salientar que o concelho de Estarreja apresenta as seguintes tipologias: (a) solo urbano, (b) solo industrial, (c) áreas aráveis, (d) áreas florestais, (e) áreas hortofrutícolas e (f) áreas verdes não aráveis (Figura 2.10).

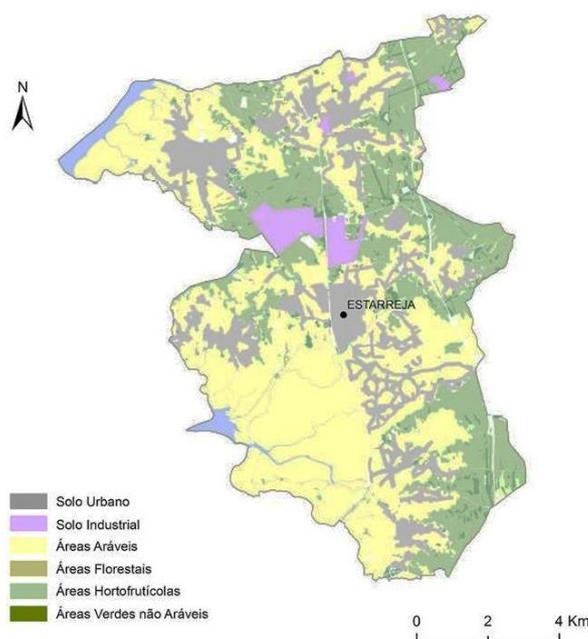


Figura 2.10 - Uso do solo do concelho de Estarreja (adaptado de Bastos,2010).

A área total de ocupação do concelho de Estarreja é 10836 ha, sendo que mais de metade do solo (54, 4%) é utilizado para a agricultura, 5894 ha (Tabela 2.8). Os tipos de cultivo mais comuns são o milho, batata, feijão e forrageiras.

Tabela 2.8 - Ocupação do solo do concelho de Estarreja.

	Agrícola	Florestal	Urbano	Outros	Área total
Área (ha)	5894	2890	1927	125	10836
% do total	54,4	26,7	17,8	1,1	100

Fontes: INE e Sector de Inventariação e Gestão de Informação Geográfica - Câmara Municipal de Estarreja.

2.6.2. Fauna e flora

O concelho de Estarreja possui uma vasta variedade de habitats naturais, os quais se podem dividir em duas unidades de paisagem: (a) o mosaico agrícola, de que fazem parte os arrozais, milheirais e os campos em estrutura típica de Bocage, os quais estão inteiramente dependentes da atividade humana e (b) os sistemas húmidos, representados por amplas áreas de sapal e paul e por um importante sistema hídrico de águas doces e salobras. A conjugação destas duas unidades torna possível definir um ecossistema único e importantíssimo de elevada produtividade, proporcionando uma fonte de alimento para os animais, áreas de reprodução, de viveiro e de abrigo, sendo desta forma uma localidade singular tendo em conta a conservação da natureza.

As zonas de sapal, paul e as áreas de Bocage (ecossistemas compostos por vegetação arbórea e arbustiva que limitam campos de cultivo, pastagens e pousios) permitem uma grande diversificação de biótopos. De referir que este concelho detém 5% da Zona de Proteção Especial para Aves (ZPE) da Ria de Aveiro, sendo uma área importante para a preservação ecológica (C.M. Estarreja, 2012).

2.7. Atividades e tipos de poluentes e medidas de remediação

As atividades agrícolas e industriais marcam fortemente o desenvolvimento do concelho de Estarreja, embora na atualidade, o setor agrícola tenha vindo a obter progressivamente menor relevância neste aspeto em detrimento dos setores secundário e terciário (Ribeiro, Coelho, 2015).

A prática agrícola sobressai na região de estudo, fazendo-se notar nas áreas de altitude mais elevada do concelho, onde prevalece a floresta e a agricultura, podendo ser ainda evidenciada nas áreas urbanas, e nas zonas mais baixas que servem como fronteira entre o ambiente aquático e o terrestre (CM Estarreja, 2012).

As primeiras unidades fabris deste concelho foram edificadas nos anos 30 do século XX, tratando-se essencialmente de indústrias agroalimentares e químicas. A partir dos anos 50 do século XX, dá-se uma alteração a nível socioeconómico e ambiental resultante da instalação do Complexo Químico de Estarreja (CQE). As áreas rurais deram lugar a áreas industriais, provocando uma redução da população ativa do setor primário e um aumento da população ativa no setor secundário. Apesar deste fenómeno, a agricultura continuou a ser essencial para a economia doméstica da população (Ribeiro, Coelho, 2015).

O setor industrial foi o principal setor empregador desde os anos setenta até ao ano 2001, representado pela indústria química e a indústria alimentar (Ribeiro, Coelho, 2015). A partir de 2001, houve uma redução de 12,3 % da população ativa no setor secundário e um aumento de 2,5% no setor terciário, passando este a ser o maior setor empregador (Tabela 2.9).

Tabela 2.9 - Evolução da população ativa no concelho de Estarreja por setores de atividade (Ribeiro, Coelho, 2015).

Anos	População Ativa	Setor Primário (%)	Setor Secundário (%)	Setor Terciário (%)
1950	6776	61,7	23,8	14,1
1960	8460	40,4	36,5	23,1
1970	8220	34,4	38,0	27,6
1981	9810	22,8	49,8	27,4
1991	10564	11,3	49,0	39,7
2001	12135	4,3	49,5	46,2
2011	12504	2,3	37,2	48,7

Se por um lado a indústria proporcionou um importante crescimento económico e criação de postos de trabalho, por outro provocou na região um aumento da vulnerabilidade relativa à contaminação ambiental. O Instituto Nacional de Ecologia e Ambiente (INEE) pertencente ao Centro Nacional de Investigação Científica (CNRS) de França aprovou a criação, em 2010, do Observatório Homme-Milieu International de Estarreja (OHMI - Estarreja) com o intuito de examinar as consequências da prática industrial, particularmente do CQE, a evolução ao longo do tempo e os seus efeitos no ambiente, na sociedade, na economia e na saúde (OHMI, 2015a).

2.7.1. Indústria e riscos de contaminação

A região de Estarreja sempre teve uma forte ligação à indústria, já que desde os anos 30 do século XX, se instalaram no local várias unidades da indústria agroalimentar (p.e. Nestlé, Avanca), e da indústria química, (SAPEC, unidade de produção de Soda e Cloro, DOW, Air Liquide entre outras) (Ordens, 2007; Ribeiro, Coelho, 2015). Na altura da criação do CQE, a cidade torna-se no terceiro principal polo da indústria química nacional e dele fazem parte cinco grandes empresas (Fernandes, 2011).

O CQE está localizado nas freguesias de Avanca e Beduído, sensivelmente a 1 Km relativamente ao centro da cidade, cobrindo aproximadamente 2 km² (Figura 2.11.).

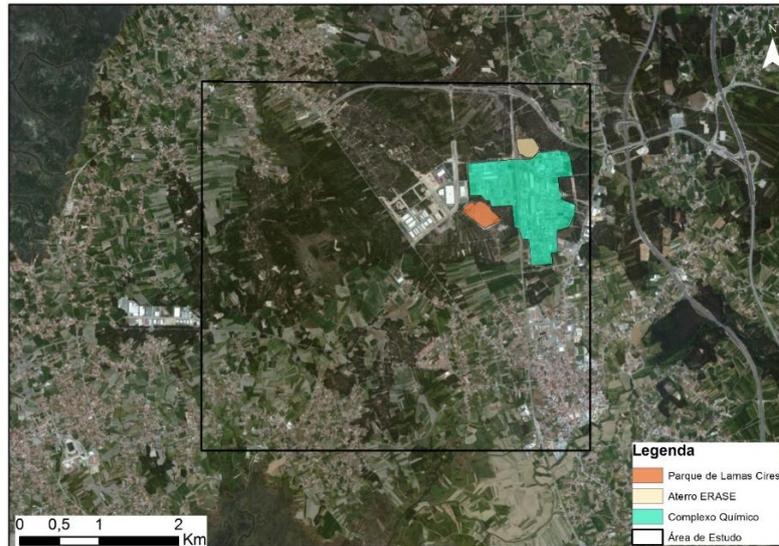


Figura 2.11 - Localização das unidades industriais que definem o CQE (imagem do Google com a localização das unidades industriais do CQE).

Como já foi referido anteriormente, a instalação deste complexo químico conduziu ao aumento do grau de contaminação na área de estudo a todos os níveis, devido à laboração no passado das indústrias presentes no CQE, nomeadamente através dos processos industriais (destacando a produção de ácido, ou a produção de cloro e soda caustica recorrendo ao processo de eletrólise usando células com cátodo de mercúrio) e/ou das descargas de resíduos sólidos e líquidos (Leitão, 1996; ERASE, 2000; IDAD, 2000; Inácio *et al.*, 2013) justificando-se desta forma uma análise mais detalhada sobre esta área de interesse.

A indústria química em Estarreja teve uma influência muito forte da agricultura para a criação da mesma, uma vez que a instalação do CQE teve como objetivo principal produzir amoníaco para o abastecimento de adubos nitro-amoniacais para fins agrícolas (PACOPAR, 2015).

Nos dias de hoje, o CQE é constituído por algumas das mais importantes indústrias químicas, como o grupo CUF- Químicos industriais (que incorpora as antigas unidades fabris da QUIMIGAL, UNITECA e Adubos de Portugal), AQP-Aliada Química de Portugal, CIRES- Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, DOW Portugal (ex-Isopor) e Air Liquide (ex-Oxinorte) (Ordens, 2007; Cruz, 2011; PACOPAR, 2015; Ribeiro, Coelho, 2015) (Figura 2.12).



Figura 2.12 - Vista aérea das unidades industriais que compõem o Complexo Químico de Estarreja (adaptado de Santos, 2010).

A primeira das empresas a ser fundada em Estarreja foi a Amoníaco Português em 1941, que viria a ser designada posteriormente por QUIMIGAL, e que atualmente faz parte da CUF-QI. Em 1950 foi construída a UNITECA, integrada nos dias de hoje na CUF-QI. A terceira empresa a ser fundada foi a CIRES em 1960. Em 1978 entrou em laboração a Isopor (hoje em dia Dow Portugal) (Ordens, 2007; Fernandes, 2011).

Em 1978 entrou em funcionamento a Alexandre Matos & Silva, Lda. denominada atualmente por Prozinco (Ordens, 2007). Em 1989 foi fundada a Oxinorte, subsidiária de uma empresa multinacional denominada Air Liquide. Posteriormente, viria a designar-se "Ar Líquido" e induziu a instalação de uma unidade de hidrogénio e monóxido de carbono, tendo sido fundada em 1991 uma unidade de fabrico de oxigénio e azoto líquido. Em 1997 começou a produção de dióxido de carbono líquido (Fernandes, 2011). Em 2002 dá-se a fusão da UNITECA e da QUIMIGAL (Fernandes, 2011).

Em seguida apresenta-se um resumo dos principais processos industriais e dos principais riscos de contaminação associados às várias unidades industriais pertencentes ao CQE, baseados em trabalhos realizados por Leitão (1996), ERASE (2000) e IDAD (2000) e citados em Ordens (2007).

•**UNITECA (atualmente CUF-QI):** esta empresa utilizou como matéria-prima sal-gema. Tinha com o intuito a produção de produtos sódicos e clorados, particularmente cloro, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, hipoclorito de sódio e hidrogénio gasoso. A empresa utilizou células eletrolíticas com ânodos de mercúrio e cátodos de titânio no processo de produção. Nos dias de hoje o fabrico realiza-se através de eletrolisadores de membrana (IDAD, 2000). Durante um longo período os efluentes enriquecidos em cloretos, mercúrio e sulfatos líquidos da unidade fabril, eram enviados através da vala de S. Filipe em direção ao esteiro de Estarreja. Presentemente os efluentes passam por um tratamento físico-químico e são enviados para o esteiro de Estarreja por uma conduta manilhada enterrada (IDAD, 2000). Esta unidade fabril depositou num parque de lamas, sem meios de impermeabilização aproximadamente 100 000 toneladas de lamas ricas em mercúrio, cloreto de sódio, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, ferro e tetracloreto de carbono (Leitão, 1996).

•**AMONÍACO PORTUGUÊS (posteriormente QUIMIGAL, atualmente CUF-QI):** esta unidade industrial produzia sulfato de amónio através de amónio e ácido sulfúrico pela ustulação de pirite. Como QUIMIGAL, produziu nitrato de amónio, ácido nítrico e anilina a partir de mononitrobenzeno (Ordens, 2007). A produção deste grupo, hoje em dia é feita a partir de três unidades fabris que utilizam como principais matérias-primas o benzeno e o amoníaco e cujos processos industriais geram contaminantes diferenciados nos efluentes líquidos. A primeira unidade fabril utiliza ácido nítrico, o que dá origem a pH ácido e nitratos, a segunda de nitração adiabática de benzeno, responsável pela adição de nitratos, nitritos, nitrofenóis e mononitrobenzeno e a terceira de anilina, que emite o próprio componente para os efluentes. Anteriormente os efluentes eram misturados juntamente com os efluentes da UNITECA para o esteiro de Estarreja pela vala de S. Filipe. Mais tarde passaram a ser conduzidos para o mesmo esteiro, no entanto tal prática era realizada a partir de uma conduta manilhada enterrada. Estes efluentes eram conduzidos após tratamento num leito de macrófitas. Nos dias de hoje os efluentes são enviados para a SIMRIA após tratamento no leito de macrófitas (Ordens, 2007). A empresa QUIMIGAL foi responsável pela deposição de aproximadamente 150 000 toneladas de lamas ricas em arsénio, mercúrio, zinco, cobre, vanádio e ferro, originárias da queima de pirites e do método de despoeiramento, sem evidência de qualquer tipo de impermeabilização ao longo dos anos, num antigo parque de lamas (Leitão, 1996).

•**CIRES:** esta unidade industrial começou por produzir monómero de cloreto de vinilo (VCM) através de carboneto de cálcio e ácido clorídrico e polímero de cloreto de vinilo (PVC) a partir do VCM. No ano de 1986, a empresa optou por terminar com o fabrico de VCM, preferindo comprar o mesmo composto (Ordens, 2007). Os efluentes líquidos da empresa eram conduzidos através da vala da Breja para uma zona de esteiro junto à Ria de Aveiro, onde posteriormente se depositavam numa lagoa de evaporação não impermeabilizada e passando por um tratamento posterior. Os efluentes eram enriquecidos em cloreto de vinilo e mercúrio (Leitão, 1996; IDAD, 2000). Hoje em dia os efluentes líquidos são enviados para a SIMRIA para tratamento (Ordens, 2007). A unidade fabril mencionada depositou cerca de 320 000 toneladas de lamas (associadas ao processo de fabrico de VCM) num parque com uma área aproximada de 5 hectares. As mesmas lamas eram compostas essencialmente por hidróxido de cálcio, podendo-se encontrar porém, impurezas do carboneto e acetileno em quantidades reduzidas (Leitão, 1996; IDAD, 2000).

•**DOW Portugal:** esta unidade fabril é responsável pela produção de isocianatos poliméricos de base aromática e usam como matéria-prima anilina, formaldeído, cloro, gás de síntese e soda cáustica (IDAD, 2000). Os seus efluentes líquidos são enriquecidos em monoclorobenzeno, anilina, metanol, hidrocarbonetos, mercúrio, cloretos e sódio. Estes líquidos passam por tratamentos através de lamas ativadas ricas em mercúrio, crómio e cloreto de sódio, que fazem parte do resíduo sólido da empresa e são transportados para incineração para fora do país. Alguns anos atrás os efluentes líquidos eram expedidos para o esteiro de Estarreja através de uma conduta subterrânea (Leitão, 1996; IDAD, 2000).

As unidades industriais sofreram, no entanto, sucessivas transformações tecnológicas por forma a melhorar a qualidade do meio ambiente (Ordens, 2007; Inácio *et al.*, 2013). Como exemplo das várias alterações chave efetuadas nestas unidades temos o término do fabrico de adubos sensivelmente há duas décadas atrás, tendo sido demolidas as respetivas unidades fabris. A substituição da tecnologia de Hg na produção de cloro-soda por tecnologia de membrana e ainda uso de sal puro como matéria-prima permitiu reduzir a produção de resíduos (UA - DGEO, 2010).

No entanto o passivo ambiental é importante. Durante décadas milhares de toneladas de resíduos sólidos foram depositados em diversos parques. Também foram lançados nas valas de drenagem (designadamente as valas de S. Filipe, vala do Canedo e vala de Breja), durante um longo período de tempo, um significativo volume de efluentes líquidos sem tratamento apropriado. Essas valas atravessam campos de cultivo e zonas habitadas, contaminando desta forma os recursos naturais da envolvente dessas valas (Ordens, 2007; Pereira, 2008; UA - DGEO, 2010; Inácio *et al.*, 2013).

Na área envolvente ao CQE, há a destacar os estudos realizados por Atkins (1997) e Costa, Jesus-Rydin (2001) que indicam a presença de 150000 toneladas de resíduos de pirite, 60000 toneladas de resíduos possuindo Hg e 300000 toneladas de hidróxido de cálcio, acumuladas em vários parques de lamas.

Atualmente os efluentes líquidos das unidades industriais são devidamente tratados e enviados por conduta para o Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro (SIMRIA), evitando desta forma as descargas no meio recetor local (UA - DGEO, 2010).

Apesar do principal foco de contaminação ser de origem industrial, há que dar também especial atenção a outras atividades como a agricultura, a agro-pecuária e a utilização de fossas sépticas para armazenamento de efluentes domésticos que induzem à contaminação quer do solo, quer da água subterrânea na zona de estudo (Ordens, 2007).

2.7.2. Projeto ERASE

Tendo em conta os passivos ambientais anteriormente referidos, e os seus elevados impactes a nível social, ecológico e económico, a região de Estarreja foi considerada como zona contaminada requerendo uma intervenção prioritária. Essa intervenção passaria pela remediação ambiental das valas hidráulicas que atravessam o CQE (EP Solos e Sedimentos, 2012).

Desta forma foi proposto em 1994 o projeto ERASE (Empresa de Regeneração das Águas e Solos Contaminados de Estarreja), cujos principais objetivos consistiam na minimização dos impactes ambientais associados aos resíduos industriais acumulados no Complexo Químico de Estarreja. As medidas a implementar deveriam impedir a contaminação do solo e das águas subterrâneas, proveniente do processo de lixiviação e recuperar as áreas envolventes que funcionaram como base para a acumulação de resíduos tóxicos (Ordens, 2007). Na fase inicial, o projeto realizou a remoção e confinamento de resíduos e sedimentos contaminados, nomeadamente das cinzas das pirites enriquecidas em As e Pb e das lamas enriquecidas com Hg. O estudo realizado no âmbito deste projeto permitiu definir cinco zonas com concentrações máximas de As em cerca de 100000 mg.kg⁻¹ e concentrações máximas de Hg de aproximadamente 7000 mg.kg⁻¹, em que o volume total de material contaminado foi avaliado entre 500 a 600 m³.

No início do ano de 2003 deu-se início às obras de realização do plano (Ordens, 2007). No âmbito do plano foram removidos e confinados num aterro impermeabilizado aproximadamente 300000 m³ de cinzas resultantes da ustulação de pirites, e das lamas provenientes de antigas unidades fabris da QUIMIGAL e UNITECA e de solos contaminados (Ordens, 2007). O processo de confinamento no aterro impermeabilizado impediu, ou diminuiu de forma significativa, a contaminação e drenagem das cargas poluentes para as águas subterrâneas por lixiviação dos resíduos acumulados. Esta solução proporcionou um grau de minimização da infiltração de lixiviados superior a 99.9 % (Ordens, 2007). O aterro atual do projeto ERASE fica situado numa área bastante próxima àquela onde estava situado um antigo parque de cinzas da QUIMIGAL (Ordens, 2007). Posteriormente à intervenção foram realizadas análises de solos tendo-se constatado que os solos apresentavam ainda concentrações médias em As e Hg, de aproximadamente 5500 mg.kg⁻¹ e 200 mg.kg⁻¹, respetivamente, sendo estes dois elementos os principais contaminantes identificados e presentes no solo (Ordens, 2007).

2.7.3. Áreas de contaminação ambiental e tipos de contaminantes

De acordo com o que foi referido anteriormente, a contaminação de origem industrial levou à necessidade de realizar estudos em várias áreas. Estes estudos permitem aferir o tipo e grau de contaminação e suas implicações na saúde ambiental.

Na Tabela 2.10 observa-se a existência de contaminação dos recursos naturais da área envolvente de Estarreja. Atkins (1997) indicou locais de contaminação ambiental através da realização de uma avaliação de risco qualitativa e quais os riscos que se encontram associados aos vários recetores.

Tabela 2.10 - Contaminação ambiental e riscos associados aos recetores (adaptado de Atkins, 1997).

Meio amostral	Contaminações locais e Riscos Associados
Solos	Águas superficiais (migração dos contaminantes); Campos agrícola; Ecossistemas (interação fauna e flora). População local (contato e ingestão, perda de utilização dos solos);
Sedimentos	Águas superficiais (resuspensão de poluentes); Ecossistemas (usufruto da comunidade local); População local (consumo de peixe, redução da pesca);
Águas superficiais	Solos (escorrência); Ecossistemas (contágio da fauna e flora, usufruto da comunidade local);
Águas subterrâneas	População local (ingestão, impossibilidade do uso da água) Interferência no crescimento das plantas e assimilação de produtos tóxicos da fauna e flora; Ecossistemas lagunares (migração final da contaminação). Solos locais (deposição de contaminantes nos solos superficiais);

Atkins (1997) refere que os recursos naturais da região de Estarreja encontram-se afetados fortemente pela contaminação local. De certa forma a interligação entre estes quatro recursos provoca uma propagação da contaminação generalizada na área de estudo.

Os riscos associados da poluição dos recursos naturais fazem-se sentir na população local, limitando principalmente a prática agrícola, a ingestão de águas e numa limitação do uso do solo, assim como nos ecossistemas, afetando fortemente a fauna e a flora.

Seguidamente serão referidos os trabalhos mais recentes, realizados na área de estudo, onde se apresentam os principais tipos de contaminantes estudados na referida área, assim como quais os recursos naturais que se encontram afetados.

No que respeita à água subterrânea, Ordens (2007) através do seu estudo na zona envolvente ao CQE, recolheu 34 amostras de água para análise de parâmetros físico-químicos e de elementos maiores, menores e vestigiais e 20 amostras para proceder à análise de compostos orgânicos, tendo obtido altos valores de condutividade (σ) e concentrações elevadas em metais, como o alumínio (Al), ferro (Fe), zinco (Zn), arsénio (As), cobre (Cu) e mercúrio (Hg). No que respeita aos compostos orgânicos, verificou a presença de tetracloreto de carbono, benzeno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenzeno, anilina e cloreto de vinilo, entre outros.

Leitão *et al.* (2013) procederam à avaliação do estado químico da água subterrânea para o período de 2007 a 2010, com base na análise química de 22 pontos de água. Verificaram que 13 dos 22 pontos amostrados ultrapassam os valores limite de qualidade das águas subterrâneas. Por exemplo a concentração média de nitrato (NO_3) excedia o respetivo limiar, em mais de 20% da área aí estudada. Os valores das concentrações apresentam uma marcada variação sazonal. Atualmente mantêm-se as elevadas concentrações, classificando-a como zona vulnerável de Estarreja - Murtosa. As concentrações de chumbo (Pb) eram excedidas em 42,9% dos pontos de amostragem. Os resultados apontam para uma migração da pluma de contaminação para SW, (por exemplo para o cloro (Cl), o dióxido de enxofre (SO_4), arsénio (As) e zinco (Zn)).

O fato da população utilizar na dieta alimentar produtos da atividade agrícola local levou à realização de estudos de forma a aferir a influência da contaminação do solo nas produções agrícolas. Além deste aspeto há a salientar que a lixiviação dos contaminantes existentes no solo implica a contaminação quer da água superficial, quer da água subterrânea.

Um dos principais trabalhos realizados para aferir a qualidade de solos agrícolas na periferia do CQE foi levado a cabo por Inácio *et al.* (2013). Os autores deste trabalho concluíram da existência de locais contaminados (nomeadamente nas proximidades de valas de drenagem de efluentes do CQE), uma vez que os teores de As, Hg e Cu ultrapassavam os valores estabelecidos na legislação para este fim. Tais resultados estavam em concordância com os dados obtidos por Inácio *et al.* (2010) para a mesma região. As concentrações elevadas de As, Hg e Zn nos solos estava associada à atividade antrópica, uma vez que as concentrações mais elevadas se encontravam localizadas próximo das unidades fabris do CQE e que tais valores decresciam com o aumento da distância ao complexo.

Um dos impactos mais importantes associado à contaminação dos solos agrícolas é a capacidade de absorção dos poluentes pelas plantas aí presentes. Essas plantas podem vir a ser prejudiciais para a saúde humana ou animal se forem ingeridas (Inácio *et al.*, 2013).

Inácio *et al.* (2013) determinaram as concentrações de As, Hg, Cu e Zn em 3 produtos agrícolas (milho, tomate e couve) produzidos na zona envolvente do CQE. Estes autores concluíram que as folhas de couve concentram As, Hg e Zn, tendo por sua vez o tomate tendência em concentrar Cu. No entanto, não foi possível correlacionar estas concentrações com as obtidas nas análises de solos.

Cruz (2011) realizou um estudo comparativo entre solos da área urbana e industrial em Estarreja. Nesse estudo constatou que o valor da mediana referente ao pH é superior nos solos da área urbana. Os solos da área industrial apresentavam valores de pH que variavam entre 4,4-5,8 (mediana de 4,9). Respeitante à percentagem de carbono orgânico, os valores mais elevados foram registados nos solos da área urbana comparativamente à área industrial, podendo este facto ser justificado com as práticas de fertilização. Os solos da área industrial apresentam uma mediana de 1,8% de carbono orgânico. O mesmo autor refere que as duas áreas em estudo eram fortemente afetadas pela contaminação antropogénica, uma vez que foram registadas concentrações elevadas de diversos EPTs nos solos industriais, nomeadamente o As, Ba, Cd, Cu e Pb (valores obtidos nas amostras colhidas na proximidade do CQE, mais precisamente na proximidade da vala de S. Filipe). Nos solos urbanos destacam-se também concentrações significativas de Cd, Cr, Co, Pb e Zn. Os valores elevados de Cu, Pb e Zn estão intimamente relacionados com o intenso tráfego rodoviário e as diversas unidades industriais. Cruz (2011) apresenta ainda os valores de EPTs disponível nos solos tendo obtido valores inferiores a 1 mg.kg^{-1} para a maioria dos elementos, justificando assim que os EPTs contidos nos solos se podem ligar à matéria orgânica ou estabelecer ligações a minerais presentes nos solos. Os resultados apontavam para uma reduzida concentração destes elementos na fase de solução do solo.

Patinha *et al.* (2015) recolheram 21 amostras de poeiras urbanas na cidade de Estarreja de forma a estudar a mobilidade do Zn e Pb e a bioacessibilidade oral humana a estes dois elementos químicos e concluíram que a presença de elementos traço nas poeiras provêm de diversos processos físicos e químicos, mas no entanto as propriedades das poeiras não influenciam a bioacessibilidade humana destes dois elementos.

Próximo da área de estudo encontra-se o canal da Murtosa da Ria de Aveiro que possui concentrações elevadas de Hg, As e Co, provenientes da descarga de poluentes do CQE, com implicações diretas com a biodiversidade de todo o ecossistema Ria de Aveiro (Martins *et al.*, 2013). Em relação à contaminação dos sedimentos, há vários trabalhos que referem que estes possuem elevada concentração de Hg (Hall *et al.*; 1985; Hall *et al.*, 1987; Lucas *et al.*, 1986; Pereira, Duarte, 1994, 1997) e que está diretamente ligada com o CQE.

A nível da qualidade do ar, apesar de ser um aspeto que não está diretamente inserido neste trabalho, há estudos que apontam para que esta seja muito afetada pela presença de efluentes gasosos de pH muito baixo (Oliveira, 2008), que danificam as culturas e os campos agrícolas e com efeitos nefastos para a saúde humana (Ribeiro, Coelho, 2015).

CAPÍTULO 3. PROSPEÇÃO GEOFÍSICA

A campanha de prospeção geofísica realizada no presente trabalho foi efetuada com o auxílio do georadar, justificando-se por isso efetuar uma pequena introdução sobre os vários métodos, que visam explicar o porquê da necessidade da aplicação da referida técnica na área de estudo.

Os métodos de prospeção geofísica são técnicas de observação indiretas não destrutivas que se baseiam na identificação e reconhecimento de contrastes das propriedades físicas do meio que se pretende estudar.

Estes métodos podem ser aplicados em diversas áreas, tais como: a prospeção mineira, determinação de espessuras e natureza de camadas geológicas, geotecnia, arqueologia, planeamento urbano, aplicações militares e forenses (Annan, 2005). Além destas, têm uma aplicabilidade muito importante na geologia ambiental e na hidrogeologia.

Relativamente à área da hidrogeologia, os métodos geofísicos possuem um papel muito importante, pois independentemente do método empregue, conseguem de uma maneira económica e relativamente rápida reconhecer e circunscrever zonas anómalas de contaminação, tendo em conta a sua extensão e profundidade (Ordens, 2007).

De forma a estudar as plumas de contaminação, os métodos geofísicos vulgarmente empregues são a resistividade, os métodos eletromagnéticos e o georadar (Ordens, 2007).

Na zona envolvente ao CQE há a salientar três importantes campanhas efetuadas com o método eletromagnético, onde foi utilizado o equipamento Geonics EM34-3 (Senos Matias *et al.*, 1994; Taunt, 2001; Ordens, 2007), tendo-se obtido uma leitura direta da condutividade do meio e um modelo da área estudada, apesar da limitação acerca da profundidade máxima de investigação (Ordens, 2007).

O equipamento Geonics EM34-3 apresentou várias desvantagens, tais como: a suscetibilidade ao ruído eletromagnético (provocado por exemplo por cabos de alta tensão, tubos soterrados e o tráfego automóvel), tornando impróprio o uso deste método nos meios urbanos; os dados de condutividade obtidos possuíam valores aparentes; não foi tido em conta um método de inversão que permitisse distinguir determinadas características dos meios de prospeção tais como a litoestratigrafia, mineralogia e a hidrogeologia (Ordens, 2007).

Face às desvantagens observadas e anteriormente elencadas, surgiu a necessidade de efetuar uma campanha de georadar próxima das linhas de aquisição realizadas pelas anteriores três campanhas de prospeção eletromagnéticas, uma vez que o georadar permite a inversão dos dados geofísicos.

O georadar é um dos métodos mais recentes e que pode ser aplicado em estudos hidrogeológicos devido à possibilidade de mapear níveis freáticos, localizar e delimitar plumas de contaminação, determinar a humidade relativa do solo, investigar fraturas no *bedrock*, além de determinar espessuras e formas de deposição de sedimentos (Beres, Haeni, 1991).

Permite ainda obter perfis contínuos de elevada resolução semelhantes aos gerados pela sísmica de reflexão e possibilita diferenciar fronteiras de formações geológicas, hidrológicas e unidades litológicas de aquíferos (Beres, Haeni, 1991).

A campanha desenvolvida teve como principais objetivos:

- A aquisição de dados de georadar nas áreas cobertas pelo método eletromagnético realizado por Ordens (2007);
- Delimitação do nível freático na área estudada;
- Distinção das unidades geológicas;
- Comparação dos dados eletromagnéticos obtidos por Ordens (2007) com os novos dados adquiridos com esta técnica;
- Caracterização da pluma de contaminação.

3.1 Georadar (GPR)

O GPR (*Ground Penetrating Radar* ou *Ground Probing Radar*) ou georadar tem como base a emissão de um impulso eletromagnético (EM) de elevada frequência a partir de uma antena transmissora, sendo que na outra, a recetora, são recebidas as reflexões provenientes das várias interfaces. Estas reflexões são provocadas pelos contrastes das propriedades elétricas nos meios materiais e/ou artificiais por onde se propaga o impulso magnético (Barraca 2013; Fernandes, 2006).

A antena emite radiação em todas as direções, sendo possível a transmissão no ar. A receção do sinal pode ser proveniente de paredes, árvores e cabos. Utilizando-se antenas blindadas garante-se que os impulsos sejam emitidos apenas para o terreno (Annan, 2005).

O sinal das várias reflexões, originado pelos contrastes das propriedades eletromagnéticas dos materiais, é registado num perfil designado por radargrama, onde no eixo dos xx se marca a localização das observações e no eixo dos yy o tempo de ida-e-volta do impulso eletromagnético.

3.2 Bases teóricas do georadar

Para uma melhor perceção acerca do funcionamento do georadar, será feita uma breve descrição sobre a teoria física que torna viável a utilização deste método. Estes fundamentos são essenciais para a posterior etapa de processamento e interpretação dos dados digitais recolhidos no terreno.

Os princípios de propagação assemelham-se aos da sísmica de reflexão, ou seja, em meios rochosos, as reflexões são provocadas por falhas e contactos, e em ambientes sedimentares, são devidas à estratigrafia local e ao nível freático.

Em ambientes com elevada porosidade a composição química da água é um fator muito importante, uma vez que se a mesma tiver elevado teor de contaminantes (alteração das propriedades elétricas) poderá provocar a atenuação do impulso eletromagnético.

3.2.1. Propagação das ondas eletromagnéticas e parâmetros físicos

Os dados de georadar podem ser adquiridos através das seguintes técnicas: reflexão com afastamento constante, CMP (*Common Mid Point*), WARR (*Wide Angle Reflection and Refraction*) e a tomografia.

A unidade básica do tempo de ida-e-volta (*two way travel time*) quando se opera com o georadar é o nanosegundo (ns) (Barraca, 2013). Este intervalo (tempo de ida-e-volta) é o tempo que decorre desde a emissão do impulso EM, a posterior reflexão do impulso na interface de um determinado meio, até ao instante em que é registada a sua reflexão pela antena recetora.

O valor de $0,3 \text{ m}\cdot\text{ns}^{-1}$ corresponde à velocidade máxima de propagação do impulso EM no ar, bem como à constante de propagação da luz no vazio, pelo que as velocidades registadas num determinado meio serão necessariamente inferiores.

Analisando o esquema da Figura 3.1, observa-se que irão ser recebidos dois sinais diferenciados, o primeiro proveniente da onda direta, a uma velocidade próxima dos $0,3 \text{ m}\cdot\text{ns}^{-1}$, e um segundo sinal respeitante à onda que atravessou o meio 1 (onda refletida), com uma velocidade de propagação sempre inferior à da onda direta (Barraca 2013).

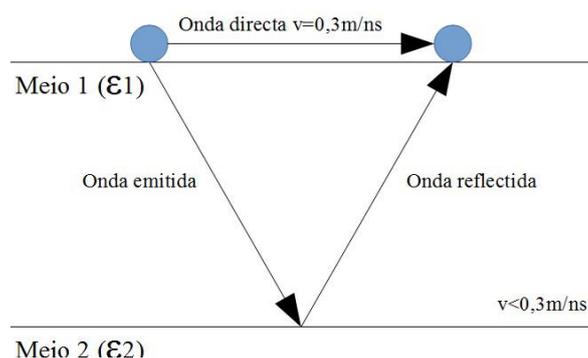


Figura 3.1 - Esquema representativo da propagação da onda direta e da onda refletida nos dois meios em questão com velocidades e permitividades elétricas distintas (adaptado de Barraca, 2013).

Um fator que deve ser tido em conta e que afeta o sinal recebido pela antena perante o uso do georadar é o fenómeno de dispersão da onda EM (Figura 3.2). Barraca (2013) refere que na presença de uma zona com características elétricas distintas, a onda emitida pela antena do georadar pode vir a sofrer dispersão, ou seja, uma alteração da sua trajetória.

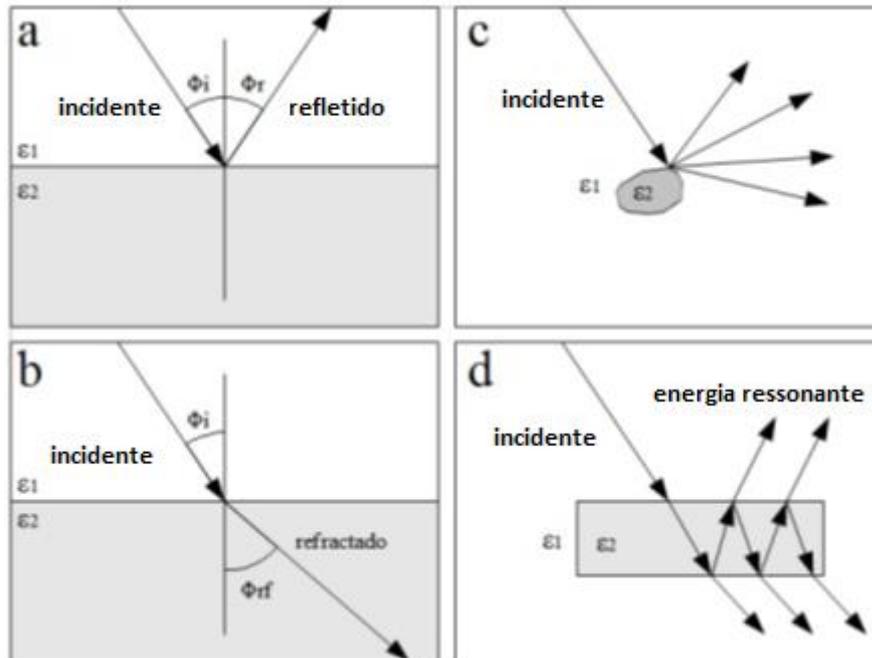


Figura 3.2 - Representação dos vários tipos de dispersão: a) Reflexão; b) Refração; c) Difração; d) Ressonância (extraído de Barraca, 2013).

De acordo com a Figura 3.2 é possível evidenciar quatro tipos de dispersão da onda EM: a) reflexão, b) refração, c) difração e d) ressonância, sendo que o fenómeno da reflexão (Figura 3.2a) já foi mencionado anteriormente.

Quando a frente de onda atinge um meio ou um objeto irregular, ocorre o fenómeno da difração (Figura 3.2c), uma vez que a onda difrata segundo diversas direções.

Por último, na presença de um objeto, por exemplo de forma cilíndrica (Figura 3.2d), a onda EM ao atravessar o interior deste, pode ressaltar na sua periferia, fazendo com que parte da energia seja refratada para o exterior desse corpo e outra parte seja refletida "infinitamente" no seu interior. Este processo dá origem ao fenómeno de *ringing* (um género de ressonância) e está dependente de características intrínsecas do objeto, como sejam as suas dimensões físicas e propriedades elétricas, e também do valor do comprimento de onda que é emitido (Barraca, 2013).

No entanto, os fatores mais importantes que condicionam a propagação de uma onda EM são a velocidade (v) e a atenuação (α) (Porsani, 1999), independentemente do meio. Por sua vez, estes dois fatores são controlados pelas seguintes propriedades EM do terreno: a condutividade elétrica (σ), a constante dielétrica dos materiais, também designada como a permitividade elétrica relativa ϵ_r e a permeabilidade magnética μ (Porsani, 1999; Knight, 2001). Contudo, na maioria das situações geológicas verifica-se que os fatores mais importantes que controlam as respostas do georadar são as propriedades elétricas dos materiais, ou seja a condutividade elétrica e a constante dielétrica (Porsani, 1999). Nos materiais geológicos, a onda EM emitida pelo georadar propaga-se a uma velocidade que está intimamente dependente da constante dielétrica dos respetivos materiais, sendo a velocidade obtida através da equação (Annan, 2001):

$$V_{GPR} = \frac{C_0}{\sqrt{\epsilon_r}}$$

em que C_0 corresponde à velocidade máxima de propagação da luz no vácuo ($0,3 \text{ m}\cdot\text{ns}^{-1}$) e V_{GPR} à velocidade de propagação do impulso EM num determinado meio.

O facto das várias camadas que constituem um meio poderem possuir valores distintos da constante dielétrica, poderá provocar uma impedância eletromagnética (coeficiente entre velocidade de propagação e densidade das camadas) muito forte na interface entre camadas, determinando deste modo a quantidade do sinal que irá ser refletido, sendo expressa pelo coeficiente de reflexão (Porsani, 1999). Assumindo que as ondas EM se propagam com uma incidência normal na interface entre duas camadas, o coeficiente de reflexão quando se opera com o georadar (R_{GPR}) é dado por (Annan, 2001):

$$R_{GPR} = \frac{arefl}{aincid} = \frac{\sqrt{\epsilon_2} - \sqrt{\epsilon_1}}{\sqrt{\epsilon_2} + \sqrt{\epsilon_1}} = \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2},$$

em que *arefl* diz respeito à energia refletida, *aincid* corresponde à energia incidente, ϵ_2 o valor da constante dielétrica da segunda camada, ϵ_1 o valor da constante dielétrica da primeira camada, v_2 a velocidade da segunda camada e por sua vez, v_1 a velocidade da primeira camada.

Relativamente à condutividade elétrica num meio, Porsani (1999) refere que esta é afetada pelos seguintes fatores: presença de minerais metálicos, o teor em água, a quantidade de iões dissolvidos, a porosidade, a permeabilidade e o teor da fração argilosa. Quanto maior for a presença destes elementos, maior será o valor da condutividade.

Quanto à atenuação, além de estar diretamente relacionada com as propriedades eletromagnéticas do meio através do qual as ondas se propagam, também está dependente da frequência da antena que é empregue (Fernandes, 2006). Regra geral, a atenuação e a condutividade elétrica são proporcionais, ou seja, quanto maior for a condutividade de um meio, maior será a atenuação do sinal. Por exemplo, a presença de elevada concentração de contaminantes, em particular inorgânicos em níveis de areia ou de cascalho, traduz-se numa elevada atenuação do sinal, uma vez que há um contraste muito forte de valores de condutividade elétrica. A elevada condutividade elétrica das argilas é um outro exemplo onde se dá o efeito de atenuação do sinal (Knight, 2001).

A Tabela 3.1 apresenta os valores típicos da constante dielétrica, condutividade elétrica, velocidade de propagação das ondas EM e da atenuação para diversos materiais e solos.

Tabela 3.1 - Parâmetros e valores relevantes do georadar para vários materiais (adaptado de Annan, 2002).

Material	ϵ_r	σ (mS.m ⁻¹)	v (m.ns ⁻¹)	α (dB.m ⁻¹)
Ar	1	0	0,3	0
Água salgada	80	3000	0,033	600
Água doce	80	0,5	0,033	0,1
Gelo	3-4	0,01	0,16	0,01
Granito seco	5	0,01	0,13	0,01
Calcário	4-8	0,5-2	0,12	0,4-1
Xistos	5-15	1-100	0,09	1-100
Areia seca	5	0,01	0,13	0,01
Areia saturada	20-30	0,1-1,0	0,06	0,03-0,3
Argila saturada	10	500	0,095	300
Solo arenoso seco	2,6	1,4	0,19	1
Solo arenoso saturado	25	69	0,06	23
Solo argiloso seco	2,5	2,7	0,19	3
Solo argiloso saturado	19	500	0,07	200

É importante verificar que os valores da constante dielétrica e da condutividade elétrica são superiores nos materiais e solos saturados em comparação aos materiais e solos secos. De ressaltar que a água salgada tem um valor de condutividade elétrica muito superior ao da água doce, devido à maior concentração de sais dissolvidos. A grande disparidade de valores da constante dielétrica da água em relação aos outros materiais configura o georadar como uma ferramenta importante nos estudos hidrogeológicos, uma vez que permite distinguir camadas saturadas de não saturadas, além de possíveis focos de contaminação.

3.2.2. Definição do problema a estudar com o georadar

Antes da execução de uma campanha geofísica de georadar é necessário ter em consideração um planeamento e reconhecimento detalhado da área a estudar, nomeadamente a profundidade, geometria e as propriedades elétricas do alvo. A adequabilidade da recolha dos dados de campo é extremamente importante pois irá influenciar as posteriores etapas de processamento e interpretação dos mesmos.

3.2.2.1. Profundidade máxima de penetração e resolução espacial

De acordo com Annan (2005), a profundidade máxima estimada ($d_{m\acute{a}x}$) a que se pode investigar um determinado alvo tem de ser inferior a:

$$d_{m\acute{a}x} < \frac{35}{\sigma} \text{ ou } d_{m\acute{a}x} < \frac{35}{\alpha}$$

sendo $d_{m\acute{a}x}$ a profundidade máxima estimada de um determinado alvo em metros, σ o valor da condutividade elétrica do alvo expresso em mS m⁻¹ e α o valor da atenuação em dB m⁻¹.

Por sua vez, as constantes dielétricas do meio envolvente e do alvo de estudo permitem determinar o valor da refletividade estimada (Annan, 2002) através de:

$$P_r = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_{meio}} - \sqrt{\epsilon_{alvo}}}{\sqrt{\epsilon_{meio}} + \sqrt{\epsilon_{alvo}}} \right]^2$$

onde P_r representa o valor da refletividade estimada e que deve ser pelo menos igual a 0,01, ϵ_{meio} , o valor da constante dielétrica do meio envolvente e ϵ_{alvo} o valor da constante dielétrica do alvo de estudo.

Devido à diversidade dos campos de aplicação da prospeção geofísica, cada sistema de georadar é fabricado de acordo com um valor exclusivo de frequência central. As antenas são concebidas para trabalharem numa faixa entre 0,5 e 1,5 vezes a frequência central, correspondendo estes extremos às frequências máximas e mínimas de amostragem (Porsani, 1999). Segundo Annan (2002), os parâmetros relativos à frequência central de amostragem, a resolução espacial e a constante dielétrica do meio estão relacionadas a partir da seguinte equação:

$$f = \frac{150}{x \times \sqrt{\epsilon}}$$

sendo f o valor da frequência central empregue e expressa em MHz, x a resolução espacial em metros e ϵ o valor da constante dielétrica do alvo.

Na Tabela 3.2 apresentam-se as frequências centrais das antenas e as consequentes profundidades de penetração máximas teóricas, sendo possível concluir que quanto maior a frequência, menor a profundidade máxima teórica de investigação. Ressalva-se que a profundidade de penetração máxima investigada é sempre inferior ao valor considerado teórico.

Tabela 3.2 - Profundidade máxima de penetração em função da frequência central das antenas (adaptado de Porsani, 1999).

Frequência central (MHz)	Profundidade máxima de penetração (m)
1000	1
500	1,5
200	4
100	25
50	30
25	40
10	50

No que concerne à relação entre a frequência central e a resolução vertical, observa-se que com o aumento da frequência central a resolução vertical aumenta (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Resolução vertical em função da frequência central das antenas (adaptado de Annan, 1992).

Frequência central (MHz)	Resolução vertical (m)
200	0,25
100	0,50
50	1,00
25	2,00

Na Tabela 3.4, resultante de um caso de estudo comparativo entre areias secas e areias saturadas, constata-se que para todas as frequências centrais mencionadas, os valores de resolução teórica em areias saturadas com água (velocidade de $0,06 \text{ m.ns}^{-1}$) os valores são superiores quando comparados com os de resolução teórica para as areias secas (velocidade de $0,15 \text{ m.ns}^{-1}$). Posto isto, verifica-se que nestes meios sedimentares, onde a velocidade de propagação do impulso EM é distinta, a resolução espacial entre camadas pode variar.

Tabela 3.4 - Valores teóricos da resolução em função da frequência central quando empregue o georadar em areias com diferentes velocidades de propagação (adaptado de Bristow, 2009).

Frequência central (MHz)	Resolução teórica (m) para areias saturadas ($0,06 \text{ m.ns}^{-1}$)	Resolução teórica (m) para areias secas ($0,15 \text{ m.ns}^{-1}$)
50	0,3	0,75
100	0,15	0,375
200	0,075	0,1875
400	0,0375	0,09375

Em suma, quanto maior for a frequência utilizada, maior a resolução espacial, maior a atenuação do sinal e menor a profundidade máxima de investigação (Barraca, 2013; Cruz *et al.*, 2006; Porsani, 1999). Além disso, há uma melhor resolução em areias saturadas comparativamente às areias secas.

A escolha de uma determinada frequência central desempenha um papel determinante quando se pretende efetuar uma campanha de prospeção geofísica numa determinada área. Este parâmetro está dependente do tipo de estudo a investigar, das características físicas dos objetos presentes, das propriedades do meio, do tipo de superfície, da profundidade que se deseja investigar e da precisão ou resolução pretendida (Cruz *et al.*, 2006).

Porsani (1999) refere que a perda de energia durante a propagação da onda EM ao nível do espalhamento geométrico e da partição de energia nas interfaces entre os meios afetam drasticamente a penetração e a respetiva profundidade de amostragem.

3.2.2.2. Parâmetros a ter em conta na aquisição de dados de georadar

Para além da frequência da antena a utilizar, há outros parâmetros a ter em conta para o procedimento de aquisição.

Um dos critérios a considerar é a abertura da janela temporal ou o tempo de registo, correspondendo ao instante necessário para que se deixe a janela temporal aberta para que o sinal possa ser transmitido, refletido e recebido. A janela temporal (w) pode ser obtida através da seguinte equação (Annan, 2005):

$$w = 1,3 \frac{2 \times \text{profundidade de amostragem}}{\text{velocidade}}$$

sendo que a profundidade máxima de amostragem e a velocidade devem ser estimadas pelo utilizador à medida que se efetua a consequente campanha de amostragem.

Outro parâmetro a ter em conta é o tempo de intervalo de amostragem entre pontos de cada traço. Annan (2005) refere que para um bom planeamento de uma campanha de georadar se deve utilizar um fator de multiplicação de 6 vezes a frequência central. A expressão seguinte permite calcular o tempo de intervalo máximo adequado:

$$t = \frac{1000}{6f}$$

onde t corresponde ao tempo de intervalo máximo de amostragem (ns) e f a frequência central (MHz).

Jol, Bristow (2003) referem que tempos de intervalo curtos entre as amostragens tem como consequência um aumento do ruído que irá estar presente em cada traço.

Na Tabela 3.5 encontram-se representados os tempos de intervalo máximos para uma determinada gama de valores de frequências e verifica-se que à medida que a frequência das antenas aumenta, o tempo de intervalo entre cada ponto de amostragem é consequentemente mais curto.

Tabela 3.5 - Tempos de intervalo adequados para a frequência central de antenas correspondente (adaptado de Annan, 2001).

Frequência central (MHz)	Tempo de intervalo máximo (ns)
10	16,7
20	8,3
50	3,3
100	1,67
200	0,83
500	0,33
1000	0,17

Cada traço deve ser somado (*stack*) verticalmente de forma a minimizar o ruído e melhorar o sinal recebido das várias reflexões, no entanto, o aumento do valor da soma de cada traço irá tornar o tempo de aquisição de dados mais lento (Jol, Bristow, 2003).

Annan (2001) menciona que o espaçamento entre estações tem uma grande importância durante a aquisição de dados e influencia a resolução horizontal das estruturas. Este espaçamento entre estações (n_x) pode ser obtido através da equação:

$$n_x = \frac{75}{f\sqrt{\epsilon}}$$

sendo f a frequência central da antena em MHz e ϵ a constante dielétrica do meio.

Outro parâmetro essencial a considerar é o espaçamento entre as antenas (s), que nos sistemas de georadar são fabricados com uma separação fixa, devendo esse espaçamento ser o mais pequeno possível, pois, quanto maior for, menor será a resolução vertical dos objetos (Annan, 2001). A separação necessária entre as antenas é dada pela expressão (Annan, 2001):

$$s = \frac{2 \times \text{profundidade}}{\sqrt{\epsilon - 1}}$$

É determinante para todo o processo, assumindo particular relevância, a localização e orientação dos perfis, pois permite reconhecer a origem dos dados (Annan, 2001).

3.3. Metodologia, aquisição e tratamento dos dados geofísicos

Para a realização de qualquer trabalho geofísico, há que ter em consideração uma sequência de etapas que possibilitem a melhor organização possível dos processos até chegar ao resultado final.

A adequação da aquisição dos dados de campo, a delimitação da área de estudo e as posições exatas das medições efetuadas são de uma importância vital para o posterior tratamento dos dados. A ausência de rigor nestas etapas pode incutir diversos erros na interpretação dos dados, desvirtuando os resultados, pelo que a fase de processamento dos dados é essencial pois pode condicionar a imagem final dos vários radargramas.

3.3.1. Metodologia de aquisição dos dados geofísicos

A aquisição dos dados geofísicos na área de estudo foi realizada pelo Engenheiro Nuno Barraca no âmbito de uma parceria da empresa "Morph Lda." com a Universidade de Aveiro. O trabalho realizado consistiu em cinco campanhas, decorridas de 21 a 26 de novembro de 2012.

Na aquisição dos dados geofísicos foi utilizado um georadar (sistema da ProEX da MALÁ Geoscience) no qual foi usada uma antena blindada de 100 MHz. O equipamento (georadar) foi acoplado a um veículo motorizado todo o terreno (moto 4), de forma a poder ser aplicado o método da reflexão com afastamento constante (Figura 3.3). Com esta configuração foi possível a cobertura de áreas extensas devido à forma rápida e simples de aquisição dos dados. O sistema de aquisição teve como base o deslocamento das antenas ao longo de vários perfis a uma velocidade média de 4 Km.h⁻¹.

No que respeita à georreferenciação dos perfis de georadar, durante a aquisição foi acoplado ao equipamento um GPS Garmin (GPSMAP 76S), tendo sido criado, automaticamente, um ficheiro associado à localização de cada perfil.

Uma vez que o GPS usado durante a aquisição dos perfis apresentou um erro na determinação da altimetria demasiado elevado para a correção topográfica dos perfis, foi necessário recorrer a um segundo levantamento GPS para criação de um modelo de altimetria de alta resolução. Para o efeito foi usado um GPS diferencial com correções RTK Leica GS-15 com um erro 3D inferior a 5 cm. Esta aquisição foi efetuada, o mais próximo possível da localização dos perfis. Assim, para que estes dados de GPS pudessem ser usados para a correção topográfica dos perfis de georadar, foi necessária a interpolação dos dados para criação de um modelo digital do terreno, com base neste segundo levantamento. Para o efeito, os dados do GPS diferencial foram introduzidos num *software* SIG, tendo sido interpolado o dito modelo digital. Os pontos obtido foram então exportado em formato ASCII para que pudessem ser usados no *software* de processamento de dados.

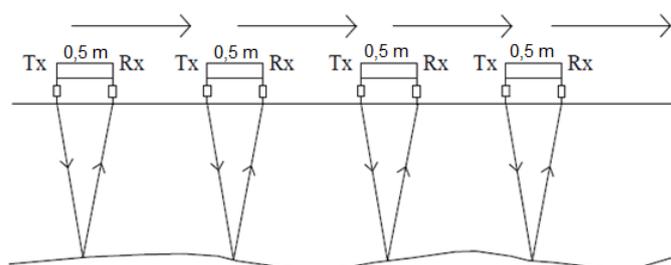


Figura 3.3 - Esquema exemplificativo do método de reflexão (adaptado de Cassidy, 2008).

3.3.1.1. Parâmetros de aquisição dos dados

Para a adequabilidade dos dados foram considerados os parâmetros já mencionados anteriormente, (Tabela 3.6), sendo posteriormente implementados no *software* de aquisição.

Tabela 3.6 - Parâmetros de aquisição e respetivos valores.

Parâmetro	Valor
Samples	600
Frequência de amostragem	1117 MHz
Amostragem espacial	0,1 m
Frequência das antenas	100 MHz
Prof. máxima teórica de investigação	25 m
Separação das antenas	0,5 m
Janela temporal	537 ns
Stacks	2

3.3.1.2. Recolha e tratamento dos dados de campo

Para cada perfil adquirido, do georadar foram exportados vários ficheiros: os ficheiros de extensão “.RD3” (correspondente aos dados do perfil de georadar em si), extensão “.COR” (coordenadas ao longo de cada perfil) e extensão “.RAD” (parâmetros de aquisição do perfil). Outros ficheiros foram criados pelo georadar mas não apresentaram informação relevante.

Os ficheiros com extensão “.COR” contêm informação relativa à recolha de cada traço, nomeadamente a sua localização no sistema de coordenadas geográficas WGS84, a data, a hora de aquisição e a altitude de cada ponto e que no seu conjunto definem as linhas de amostragem. Posteriormente recorreu-se ao programa informático ReflexWin v7.5.5 da empresa “Sandmeier Scientific Software” para a visualização e processamento dos dados geofísicos. Por último, os dados tratados no programa ReflexWin foram importados, editados e apresentados no programa ArcGIS 10.0.

3.3.2. Área de Prospeção

Como já foi referido no capítulo anterior, a área de estudo é constituída essencialmente por sedimentos com alternância de níveis arenosos, argilosos e lodosos, separados por interfaces horizontais a subhorizontais, podendo ou não ser contínuas.

Ordens (2007) refere que há um aumento da condutividade elétrica na área estudada, provocada pela presença da concentração de iões contaminantes e pela presença de níveis argilosos e/ou lodosos. Assim sendo, torna-se óbvio que esta variação da condutividade irá afetar o sinal recebido. Por outro lado, é expectável uma diferença considerável relativamente à constante dielétrica. Estes dois parâmetros eletromagnéticos conjugados irão provocar uma variação da velocidade de propagação dos impulsos EM, que traduzirá também a possível atenuação dos mesmos.

Foram realizados 27 perfis de georadar nas imediações de zonas muito importantes, tais como: o parque de lamas da empresa CIRES, a vala do Canedo, a vala de S. Filipe, a vala de Veiros, a vala de Breja e a lagoa de Veiros (Figura 3.4).

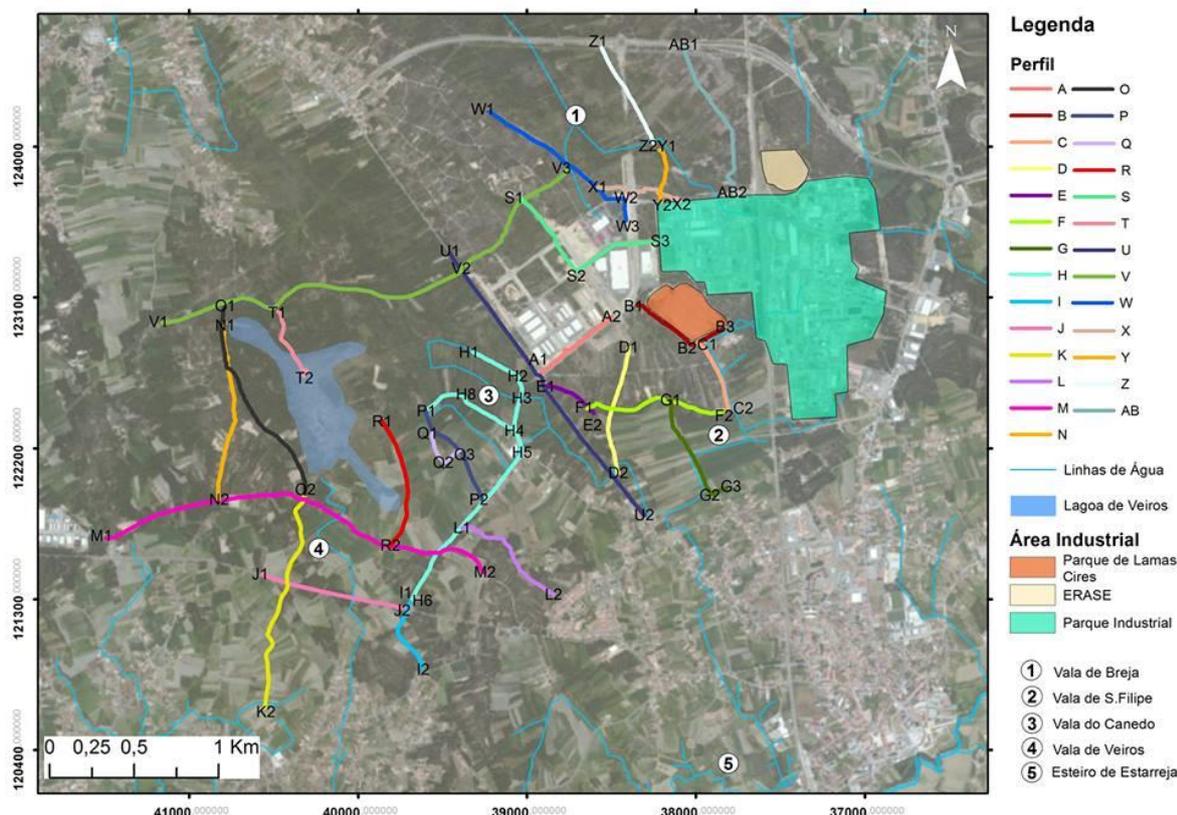


Figura 3.4 - Localização dos perfis de georadar realizados na área de estudo e que definem a área total de amostragem (sistema de coordenadas ETRS89 (m)).

O comprimento total da linha de amostragem foi de aproximadamente 27400 metros e compreendeu um total de 20867 traços. A compilação dos mesmos deu origem a trinta e nove radargramas.

Ao longo do presente trabalho serão considerados vários perfis, nomeadamente, o perfil B, adquirido nas proximidades do parque de lamas da empresa CIRES, sendo constituído por dois radargramas, o primeiro desde o ponto B1 ao ponto B2, denominado perfil B (1) e o segundo do ponto B2 a B3, denominado perfil B (2), aplicando-se o mesmo critério para os perfis G, Q, S, W e V. Quanto ao perfil H, este é constituído por sete radargramas, que seguem o mesmo critério, perfil H (1), H (2), H (3), H (4), H (5), H (6) e H (7), na Figura 3.4.

3.3.3. Processamento dos dados geofísicos

Qualquer etapa de processamento de dados geofísicos tem como finalidade uma melhoria da visualização dos dados possibilitando uma interpretação dos resultados de forma adequada. Pelo pressuposto, apresenta-se uma breve descrição do modo de funcionamento do *software* ReflexWin v7.5.5 e as ferramentas utilizadas que serviram de base para o processamento dos radargramas. As linhas de aquisição foram tratadas individualmente e processadas usando os seguintes métodos:

- a) Importação dos ficheiros de aquisição para o programa ReflexWin v7.5.5;
- b) Ajuste do tempo zero (*move start time*);

- c) Filtragem a uma dimensão (filtros 1D): *dewow, subtract DC shift, bandpass butterworth*;
- d) Filtragem a duas dimensões (filtros 2D): *background removal, subtracting average*;
- e) Filtragem no domínio FK (*FK filter/ FK spectrum*);
- f) Soma de traços (*stack*);
- g) Função de ganho (*div. compensation*);
- h) Corte do tempo máximo do registo de sinal (*time cut*);
- i) Correções topográficas (*correct 3D topography*).

Cada radargrama teve a sua própria sequência de processamento, não implicando uma obrigatoriedade da aplicação de todas as técnicas referidas para o respetivo tratamento. No entanto, foram empregues em todos eles algumas das técnicas mencionadas, como o ajuste do tempo de chegada do impulso EM, os filtros 1D (filtro de passa banda e a subtração da *DC shift*), a função de ganho (compensação da divergência esférica de valor 0,3), corte do tempo máximo do registo de sinal aos 380 ns e a correção da topografia.

Relativamente aos filtros 1D, a técnica *dewow* permitiu eliminar ruído de baixa frequência, enquanto a subtração *DC shift* permitiu corrigir o registo do sinal de cada traço para a "posição zero", devido à influência de perdas energéticas durante a propagação do impulso EM. Em todas as linhas foi aplicado este filtro para os tempos de chegada compreendidos entre os 150 e os 400 ns.

Para a aplicação do filtro de passa banda (*bandpass butterworth*) foi necessário estudar o espectro de frequências dos vários traços que compõe cada radargrama, de forma a verificar em que gamas de frequência se situava o ruído.

Concluiu-se que o ruído se concentrava tanto nas altas como nas baixas frequências, pelo que foi definido o passa banda entre o *lower cutoff* (valor mínimo admitido de baixa frequência) e o *upper cutoff* (valor máximo admitido de alta frequência). Esta filtragem permitiu reter toda a gama de frequências segundo o passa banda, eliminando as frequências localizadas fora desse mesmo intervalo. Revelou-se um método eficiente no que concerne à remoção do ruído presente no sinal, no entanto, removeu inclusivamente o sinal presente nas altas e baixas frequências.

As frequências que ficaram presentes no passa banda incorporaram sempre um certo nível de ruído aleatório que esta filtragem não conseguiu remover.

O filtro *background removal* soma todas as amplitudes de reflexão registadas ao longo de um perfil, sendo posteriormente divididas pelo número de traços, do qual resulta uma onda composta pela média de todo ruído e o sinal presente nos dados, sendo possível posteriormente remover o ruído. Com esta possibilidade, de eliminação do ruído, este tratamento verificou-se mais eficaz para o processamento dos radargrama com linhas de aquisição mais curtas.

O filtro *subtracting average*, também designado por *sliding background removal*, aplica uma média subtrativa, que tem em linha de conta a seleção de um determinado número de traços.

Para o processamento dos perfis de georadar H (5), M, O, U, V, W (1) e AB foi utilizada uma média subtrativa de 500 traços, enquanto para o processamento dos perfis N, R e T foi utilizada uma média subtrativa de 250 traços. O filtro em causa multiplica o número de traços que são inseridos no *software* de processamento pelo valor da amostragem espacial (10 cm) e aplica o mesmo procedimento do filtro *background removal* lateralmente para a distância obtida. Deste modo, nos perfis H (5), M, O, U, V, W (1) e AB foi aplicada uma média subtrativa do ruído lateralmente de 50 em 50 metros ao longo das linhas de aquisição de cada perfil. Por sua vez, nos perfis N, R e T a média subtrativa do ruído foi aplicada lateralmente de 25 em 25 metros.

A aplicação do filtro da média subtrativa permitiu corrigir as variações energéticas horizontais e colapsar difrações, verificando-se ser mais adequado para o tratamento dos radargramas com linhas de aquisição mais longas.

A última etapa de processamento de todos os radargramas consistiu na correção dos dados topográficos de maneira a dispô-los na sua correta posição espacial.

Antes de serem efetuadas as respetivas correções estáticas, foi necessário analisar a velocidade média de propagação do impulso EM ao longo dos radargramas. Para isso recorreu-se ao ajuste dos valores das velocidades das várias hipérboles de difração para cada radargrama, sendo que o valor médio obtido foi assumido como sendo o valor da velocidade de propagação do impulso EM em cada perfil.

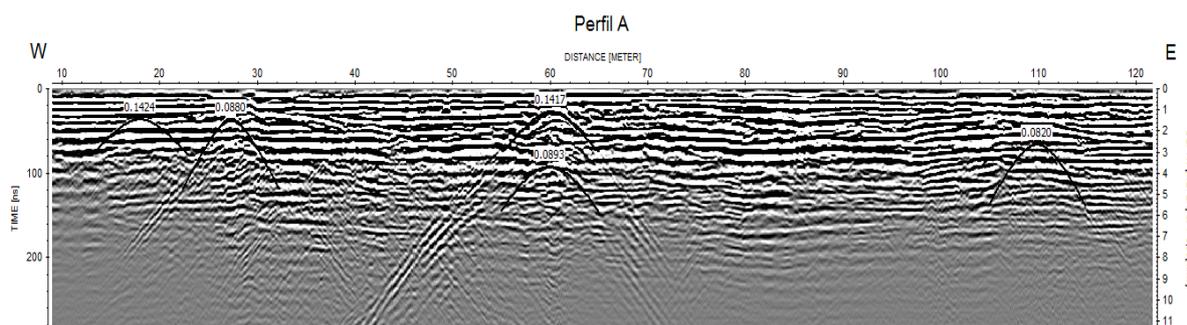


Figura 3.5 - Determinação das hipérboles de difração numa determinada área do radargrama do perfil A.

A Figura 3.5 representa um exemplo de medição de várias velocidades das hipérboles de difração num determinado setor da linha de amostragem do perfil A. Neste radargrama, o valor da velocidade média de propagação do impulso EM obtido foi igual a $0,084 \text{ m.ns}^{-1}$.

Em alguns radargramas, a saber, os que compreendem todo o perfil H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R e T houve uma grande dificuldade para a observação de hipérboles de difração, tendo-se adaptado uma velocidade média de propagação igual a $0,08 \text{ m.ns}^{-1}$.

As correções estáticas foram efetuadas individualmente para cada radargrama. Numa primeira fase introduziu-se um ficheiro no *software* Reflexwin no qual constavam os dados de localização e a altitude dos pontos amostrados, medidos com o auxílio do GPS diferencial Leica GS-15 no terreno (após a recolha dos dados geofísicos). Numa segunda fase, foram introduzidas as velocidades de propagação médias calculadas e que permitiram ajustar a topografia nos radargramas. Face ao exposto, o eixo vertical foi convertido de uma escala de profundidades para uma escala de altitudes.

3.3.4- Resultado do processamento dos dados geofísicos

Para uma melhor visualização e interpretação dos dados utilizou-se uma escala de cinzentos para a distinção dos diferentes valores de amplitude de cada traço, que no seu conjunto definem os radargramas, tendo-se aplicado sempre um fator de multiplicação (*plotscale*) igual a 1.

Os radargramas finais apresentam-se sob a forma gráfica através de um eixo horizontal que traduz a localização das observações em função de dois eixos verticais. O eixo vertical localizado do lado esquerdo representa o tempo de ida-e-volta do impulso EM em nanosegundos, por sua vez, o eixo vertical localizado no lado direito incorpora uma escala de altitude do terreno em metros, além de ter presente o valor de velocidade média de propagação do impulso EM empregue para os ajustes dos dados.

Os resultados finais das sequências de processamento de todos os radargramas encontram-se agrupados em quatro setores de acordo com a sua localização geográfica: setor A` (Anexo II), setor B` (Anexo III), setor C` (Anexo IV) e setor D` (Anexo V), os quais irão ser abordados mais à frente aquando da etapa de interpretação. Nos referidos setores, os radargramas estão ordenados por ordem alfabética.

Importa referir que os perfis D (Figura II.5 do Anexo II), H (1) (Figura III.1 do Anexo III), H (2) (Figura III.2 do Anexo III), H (3) (Figura III.3 do Anexo III), H (6) (Figura III.6 do Anexo III), H (7) (Figura III.7 do Anexo III), J (Figura IV.2 do Anexo IV), M (Figura IV.4 do Anexo IV), N (Figura III.9 do Anexo III), O (Figura III.10 do Anexo III), Q (1) (Figura III.12 do Anexo III), Q (2) (Figura III.13 do Anexo III), R (Figura III.14 do Anexo III), T (Figura III.15 do Anexo III), U (Figura II.10 do Anexo II), V (1) (Figura V.3 do Anexo V), Y (Figura V.8 do Anexo V) e Z (Figura V.9 do Anexo V), estão representados com o eixo dos xx invertido de forma a estarem orientados segundo os quadrantes N-S e W-E para uma maior facilidade de leitura e interpretação dos dados.

3.4. Interpretação dos resultados obtidos

Após o processamento dos dados de georadar, passou-se à interpretação dos radargramas. Numa primeira fase será descrita a metodologia utilizada para a marcação dos níveis piezométricos e que permitiu elaborar um mapa relativo à superfície piezométrica da área de estudo. Numa segunda fase irá ser feita a correspondência dos dados geofísicos com formações geológicas, tendo sido utilizado para esse efeito sondagens mecânicas realizadas na área de estudo por várias empresas. Por último, irá ser apresentada a correlação do mapa eletromagnético realizado por Ordens (2007) nos perfis de georadar, de forma a avaliar a atenuação do sinal e respetiva contaminação nos radargramas.

3.4.1. Piezometria

Para auxiliar a interpretação da piezometria nos radargramas utilizaram-se dados de três campanhas de recolha de águas realizadas nos meses de julho dos anos de 2012, 2013 e 2014, pela Doutora Carla Patinha, investigadora do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Os dados, correspondendo a um total de 37 pontos de amostragem, encontram-se no Anexo I e a suas localizações geográficas na Figura 3.6. Foram ainda utilizados dez pontos de amostragem de água subterrânea da campanha realizada por Ordens (2007), tendo sido numerados de 38 a 47. Os dados obtidos são apresentados no Anexo I. A localização geográfica dos pontos anteriormente referidos encontra-se na Figura 3.6.

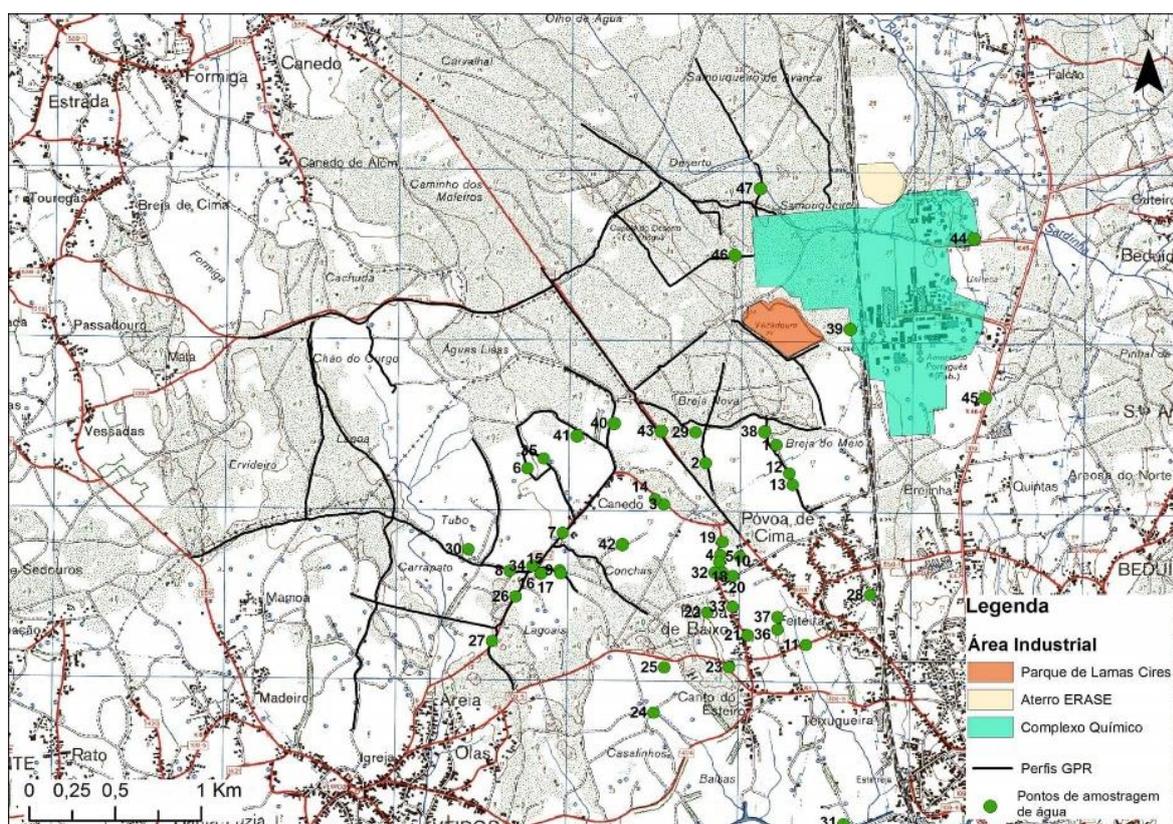


Figura 3.6 - Localização dos pontos de amostragem de águas e dos perfis de georadar na folha 163 da Carta Militar de Portugal, série M888, à escala 1:25.000, publicadas pelo IGeoE.

Para a marcação do nível freático nos perfis de georadar, foi necessário numa primeira fase localizar os pontos de amostragem de água subterrânea nos radargramas. Os poços foram projetados de acordo com a maior proximidade possível com os radargramas, uma vez que ambos os dados não eram coincidentes.

Para isso recorreu-se ao *software* ArcMap 10.0 para medir a interseção dos dados pontuais (amostras de água subterrânea) nos perfis de georadar, uma vez que ambos os dados não são coincidentes no terreno. Posteriormente, a marcação dos poços foi efetuada através de uma linha vertical a preto, até ao limite máximo de perfuração. A posição do nível freático foi marcada nos poços com uma linha horizontal azul.

O perfil G vai ser usado para exemplificar a metodologia da marcação dos níveis piezométricos. Esta metodologia foi estendida a todos os outros perfis. O perfil G inicia-se aos 560 metros da linha de aquisição do perfil F e prolonga-se para sul até ao ponto G2, cruzando ainda uma das principais valas presentes na área de estudo (vala de S. Filipe) aos 357 metros a sul do ponto de aquisição G1 (Figura 3.4).

Para auxiliar a marcação da superfície piezométrica ao longo do perfil utilizaram-se os dados de medição da profundidade do nível freático em quatro poços: 38, 1, 12 e 13 (Figura 3.6).

Partindo de G1 para sul (Figura II8.1 do Anexo II), o primeiro poço (38) está localizado a 132 metros da origem e o nível freático está a uma profundidade de 0,9 metros. O poço 1, a 180 metros da origem G1 tem o nível freático a 1,35 metros de profundidade. O poço 12, a 359 metros de G1 tem o nível freático a 1,4 metros de profundidade. O nível freático no poço 13 está aos 1,35 metros de profundidade. Este poço está a 465 metros de G1.

A marcação dos dados de profundidade do nível freático dos quatro poços no radargrama coincide com a localização de um refletor mais intenso marcado ao longo de todo o perfil (Figura II8.1 do Anexo II).

Da interpretação resulta que, na extremidade norte do perfil, a superfície piezométrica se situa à altitude 13 metros. Por sua vez, no ponto localizado a 480 metros a sul de G1, a superfície piezométrica está à cota dos 12 metros. Na extremidade sul do mesmo perfil (ponto de aquisição G2), a superfície piezométrica encontra-se à cota dos 11,75 metros. Deste modo conclui-se que ao longo do perfil há uma variação contínua da altitude piezométrica desde a extremidade norte até à extremidade sul do mesmo.

Nos perfis onde não há dados relativos à medição da profundidade do nível freático em pontos de amostragem de água subterrânea, a interpretação foi realizada segundo o nível que correspondente a um evento de reflexão muito intenso, definindo uma interface horizontal plana a inclinada ao longo dos radargramas.

O resultado desta metodologia encontra-se nos Anexo II (Figura II1.1 a II10.1), III (Figura III1.1 a III.15.1), IV (Figura IV1.1 a IV4.1) e V (Figura V1.1 a V10.1).

A interpretação da piezometria ao longo dos vários radargramas permitiu elaborar um mapa piezométrico, estando as linhas piezométricas marcadas a laranja (Figura 3.7).

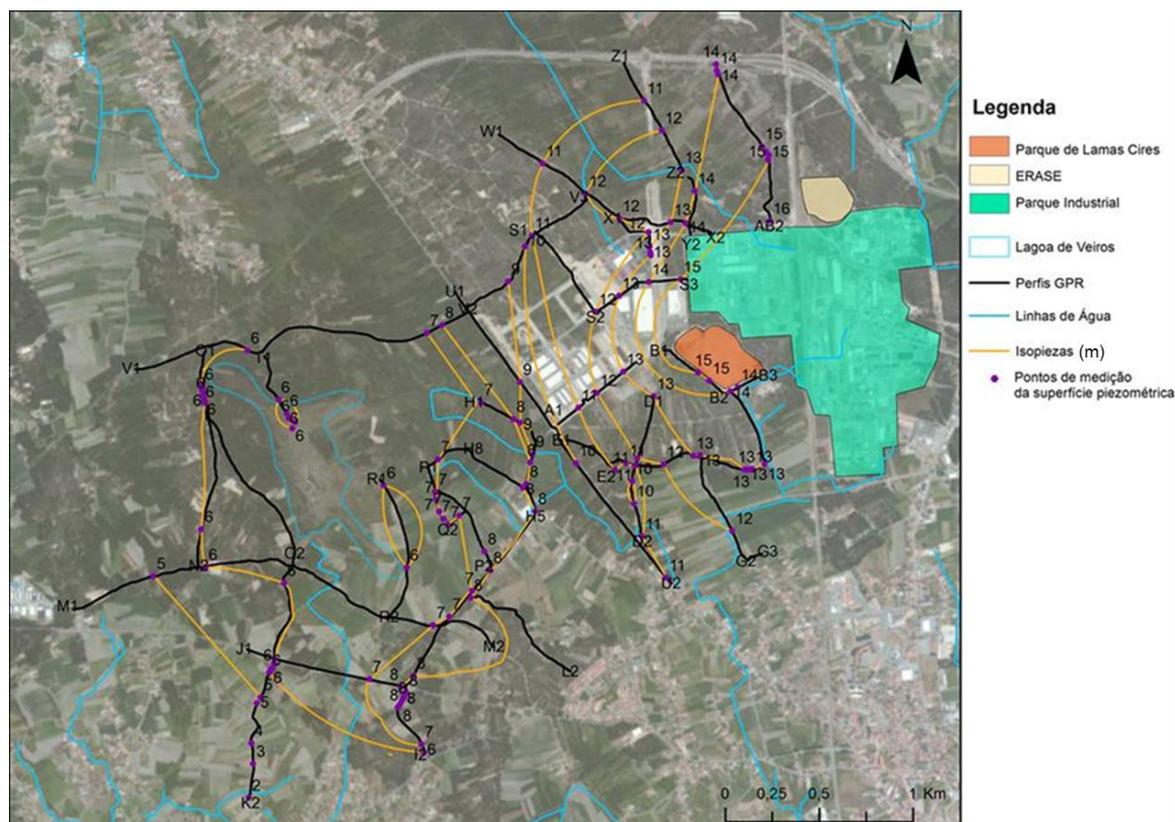


Figura 3.7 - Mapa piezométrico da área de estudo realizado pela interpretação dos perfis de georadar.

A Figura 3.7 foi elaborada em ambiente ArcGis com o auxílio das subaplicações principais ArcCatalog e ArcMap, tendo-se seguido o seguinte procedimento:

- 1) Localização dos pontos de amostragem de georadar, através da marcação dos múltiplos de metro referente às cotas piezométricas;
- 2) Criação de uma shapefile na subaplicação ArcCatalog para a implementação dos pontos de amostragem onde ocorrem variações de cota de valor unitário (1 metro) na subaplicação ArcMap;
- 3) Criação de shapefiles de linhas na subaplicação ArcCatalog para a interpolação manual dos pontos com igual cota da superfície piezométrica em ambiente ArcMap e que no fundo representam isopiezas (ou linhas de variação do nível piezométrico).

Após esta compilação de dados foi possível verificar pela Figura 3.7:

- a superfície piezométrica do aquífero superior está à cota mais elevada (16 metros) no ponto de aquisição localizado na extremidade sul do perfil AB;
- a cota mais baixa (2 metros) a que se encontra a superfície piezométrica localiza-se no ponto de aquisição localizado na extremidade sul do perfil K;
- há uma variação genérica com direção predominante E-W ao longo de toda a área estudada através do método de georadar;

- há uma variação de fluxo local, com direção predominante SE-NW na extremidade NW do CQE;
- no setor sul há uma variação de fluxo predominante NE-SW;
- o gradiente hidráulico é mais elevado no setor central.

A superfície freática traçada a partir dos dados de georadar (novembro de 2012) foi comparada com o mapa piezométrico realizado por Ordens (2007), através da medição dos níveis piezométricos em poços de grande diâmetro de 20 de fevereiro a 1 de março de 2006 (Figura 3.8).

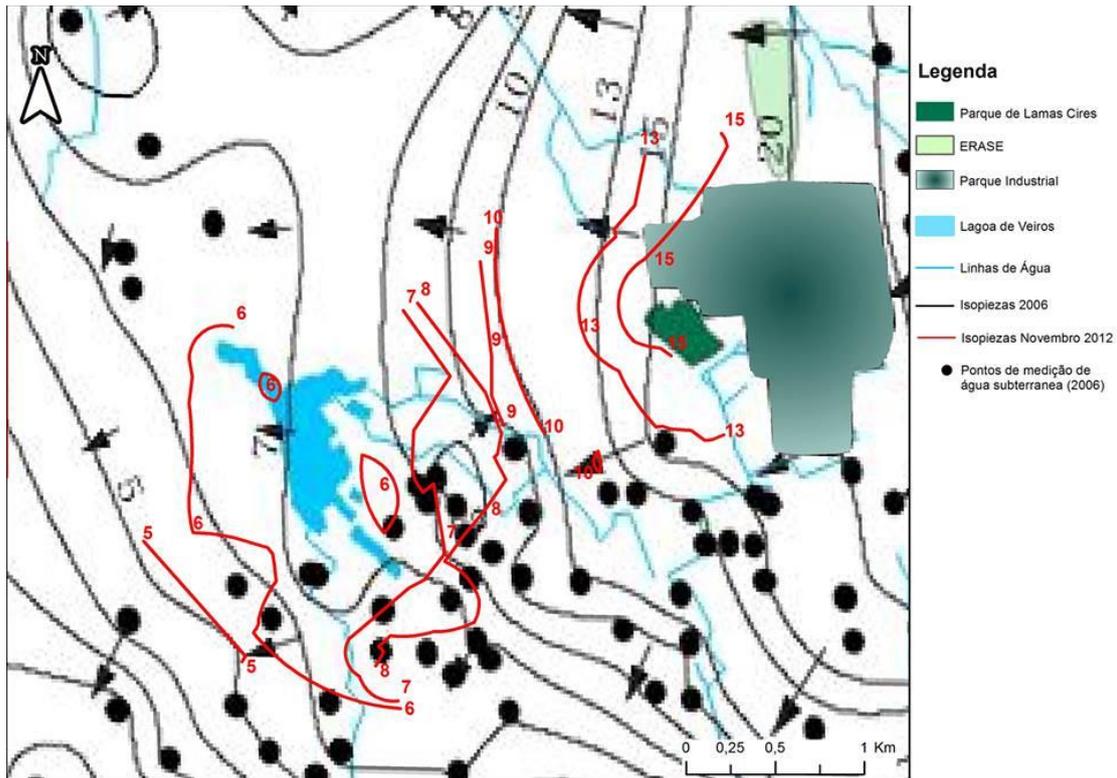


Figura 3.8 - Comparação dos mapas potenciométricos realizados na área de estudo: a vermelho as isopiezas interpretadas pelo método de georadar em novembro de 2012; a preto as isopiezas obtidas por Ordens (2007) da medição dos níveis piezométricos de 20 de fevereiro a 1 de março de 2006.

A comparação da Figura 3.8 permite concluir:

- o fluxo a oeste do CQE tem direção predominantemente E-W;
- o fluxo no setor SW da área de estudo e a sul do parque de lamias da empresa CIRES tem uma direção predominantemente NE-SW;

A interpretação dos dados de georadar fornece estimativas da superfície piezométrica a cotas inferiores às observadas nos poços por Ordens (2007), em particular nas seguintes áreas (Figura 3.8):

- a norte do CQE e neste caso a orientação do fluxo também é diferente nos dois mapas, no georadar tem direção SE-NW e em Ordens (2007) tem direção E-W, podendo estas diferenças serem devidas à diferença de escala entre os mapas ou a falta de dados de georadar a N do CQE;

- b) na transição do parque de lamas da empresa CIRES para sul, em direção à vala de S. Filipe;
- c) na zona envolvente da vala do Canedo;
- d) na zona envolvente à lagoa de Veiros.

Os mapas da Figura 3.8 são de maneira geral parecidos e eventuais diferenças podem resultar do facto dos dados de georadar serem contínuos enquanto os dados dos poços são discretos, ou porque a campanha de georadar foi realizada em novembro, enquanto as medidas piezométricas foram feitas entre fevereiro e março, tendo-se confirmado uma variação sazonal com base nos dados das tabelas 2.6 e 2.7.

3.4.2. Litoestratigrafia

Com o intuito de correlacionar as características geofísicas presentes nos radargramas com as formações geológicas superficiais, recorreu-se à informação da nota explicativa da Carta Geológica 13-C (Figura 3.9).

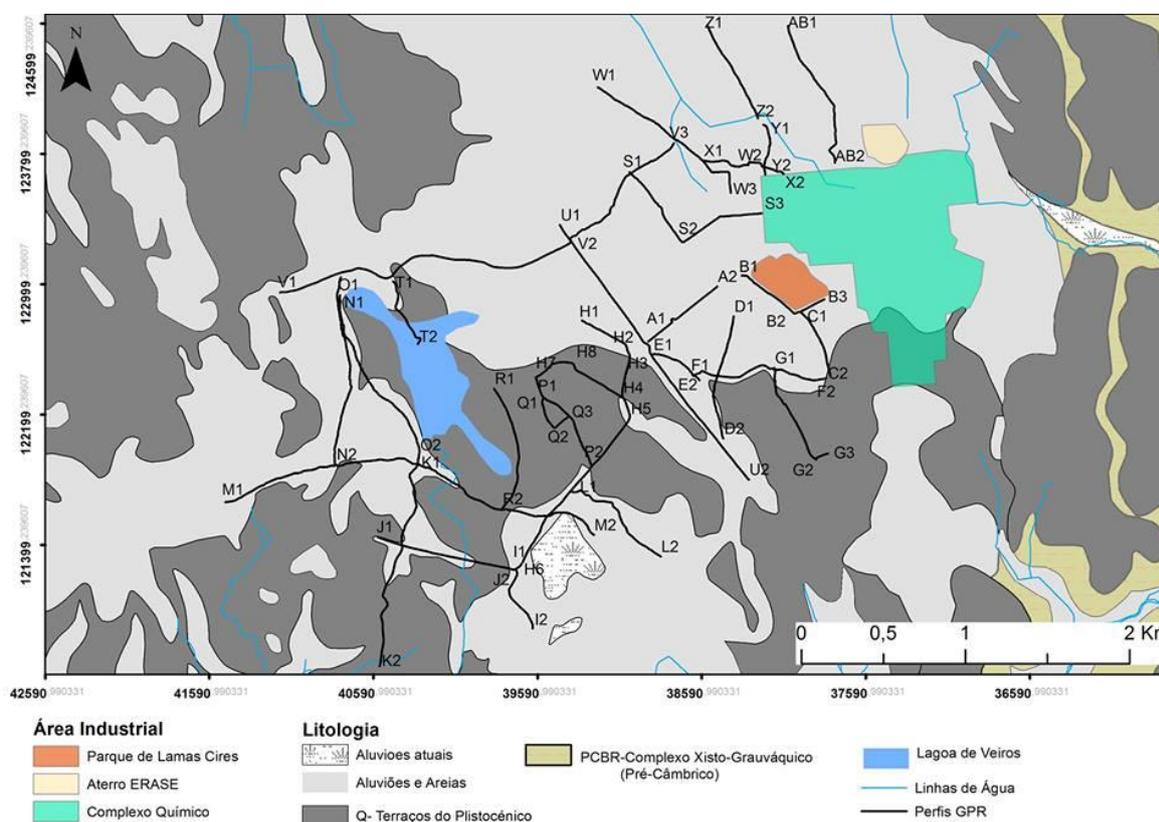


Figura 3.9 - Localização dos perfis de georadar (sistema de coordenadas ETRS1989 (m)) tendo em conta as unidades geológicas que afloram à superfície na área de estudo (adaptado da folha 13-C (Ovar), da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 (Teixeira, 1962)).

Dessa análise concluiu-se que os perfis A, B, E, I, N, S, U, W, X, Y, Z, AB foram realizados em terrenos do Holocénico, constituídos por areias superficiais de dunas ou de praia de granulometria fina a muito fina. Por sua vez, os perfis P, Q e R foram realizados em terrenos do Plistocénico podendo ser

caracterizados por depósitos de areia fina a grosseira com intercalações de lodos e areia argilosa. Os restantes perfis assentam em terrenos de ambas as idades.

De forma a fazer uma correspondência dos dados geofísicos presentes nos radargramas com as formações geológicas, utilizaram-se os dados de sondagens mecânicas, realizadas por várias empresas na área de estudo.

Grande parte da informação utilizada para o auxílio da interpretação dos radargramas foi adaptada dos dados das sondagens utilizados por Ordens (2007) na elaboração dos perfis litoestratigráficos da região de Estarreja, com exceção dos dados das sondagens mecânicas AC-14 e AC-21 que foram adquiridos do *website* do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) e da sondagem mecânica DP-32, extraída do inventário hidrológico número 163-34 realizado por ACAVACO (1976). A localização das sondagens mecânicas está representada na Figura 3.10.

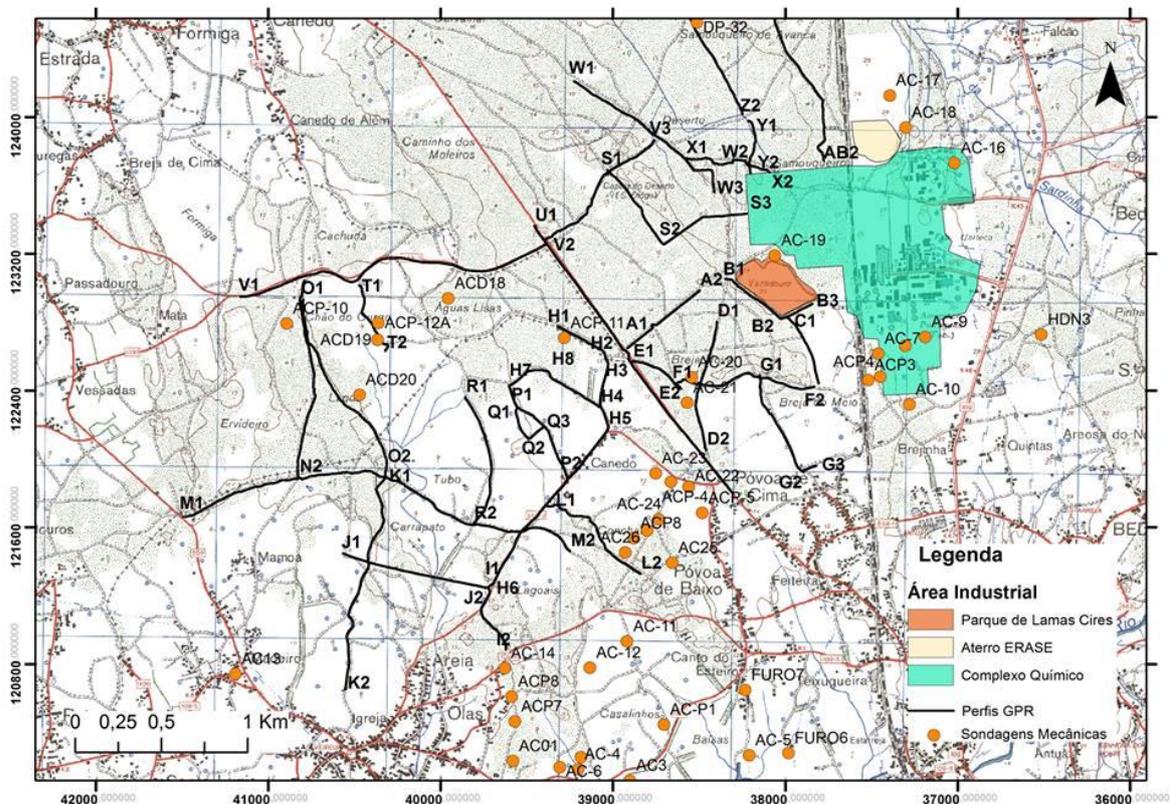


Figura 3.10 - Localização das sondagens mecânicas (sistema de coordenadas ETRS89 (m)) realizadas na área de estudo, na folha 163 da Carta Militar de Portugal, série M888, à escala 1:25.000, publicadas pelo IGeoE (adaptado de Ordens, 2007).

A posição de cada sondagem foi marcada na linha do radargrama, de acordo com a sua localização geográfica através do *software* ArcMap 10.0. Cada sondagem é representada por uma coluna estratigráfica até ao limite interpretado do radargrama, embora as sondagens se prolonguem para além destes limites. As colunas de areias finas encontram-se representadas a amarelo, as areias lodosas a laranja, as cascalheiras a bege, os lodos arenosos a violeta, os lodos acinzentados a roxo e os xistos do Pré-Câmbrico a verde

Os dados obtidos pelas sondagens mecânicas presentes no trabalho realizado por Ordens (2007) não se revelaram exaustivos, uma vez que o autor não referiu a existência de variações granulométricas no interior das camadas geológicas (quer nas areias superficiais, quer nos níveis de lodos).

A nota explicativa da sondagem AC-21 confirmou que as espessuras das formações geológicas são coincidentes às que Ordens (2007) utilizou na elaboração dos perfis litoestratigráficos. Sendo assim, as camadas de areias superficiais (camada 9) e as camadas de areias finas (7 e 7a) definidas por Ordens (2007) serão assumidas neste trabalho como areias finas e representadas com cor amarela nas colunas estratigráficas, as formações de lodos com restos de vegetais (camada 7b) serão apresentadas como uma formação de lodos arenosos (violeta) e por último as camadas designadas em Ordens (2007) como pertencentes ao complexo 6 (lodos e lodos arenosos com restos de vegetais e lamelibrânquios) serão assumidas como uma camada de lodos acinzentados (roxo).

A correlação litoestratigráfica nos radargramas está presente nos Anexo II (Figura II1.1 a II10.1), III (Figura III1.1 a III15.1), IV (Figura IV1.1 a IV4.1) e V (Figura V1.1 a V10.1) e irá ser apresentada por grupos de acordo com as suas localizações nas áreas de estudo.

Partindo deste pressuposto, serão apresentadas ordenadamente as interpretações do primeiro grupo de radargramas localizados na zona central da área estudada (Setor A`): perfil B, perfil C, perfil A, perfil U, perfil E, perfil F, perfil D e perfil G (Figura 3.4).

Observando detalhadamente os radargramas, verifica-se que no perfil B (1) (Figura II2.1 do Anexo II) há uma atenuação muito forte do sinal, o que impossibilita a interpretação dos dados em profundidade. Essa forte atenuação prolonga-se ao longo do perfil B (2) (Figura II3.1 do Anexo II). A atenuação ao longo deste perfil poderá ser provocada em profundidade pela presença de formações lodosas.

No perfil C (Figura II4.1 do Anexo II) há o desenvolvimento para sul da atenuação já referenciada no perfil B, impossibilitando também a interpretação geofísica.

Atendendo ao perfil A (Figura II1.1 do Anexo II), também se verifica uma forte atenuação em profundidade mas no entanto é possível distinguir três horizontes geofísicos, cujos refletores são muito intensos e que poderão corresponder a três horizontes geológicos distintos: um primeiro nível (amarelo), um segundo nível (laranja) e o terceiro nível (vermelho).

No perfil U (Figura II10.1 do Anexo II) há uma atenuação forte do sinal abaixo do nível freático do ponto de aquisição U2 até aos 580 metros para norte, podendo este efeito (atenuação) ser provocada pela presença de formações lodosas. No entanto, a partir desta distância e até U1, a atenuação torna-se menos acentuada e permite interpretar estruturas geológicas. Tal como no perfil A distinguem-se pelo menos três camadas distintas, representadas com horizontes de cores diferentes no radargrama. Importa referir a existência de uma reflexão muito energética que permite interpretar um quarto horizonte (violeta), aproximadamente aos 11,5 metros de profundidade entre o ponto de aquisição localizado aos 1520 metros da linha de aquisição até à extremidade noroeste do perfil (ponto de aquisição U1).

Para a interpretação do perfil E (Figura II6.1 do Anexo II) utilizaram-se os dados da sondagem mecânica AC-21, apesar da sondagem se localizar a 85 metros a sul do ponto E2. A nota informativa da sondagem refere que nas imediações do ponto de aquisição E2, se está perante areias finas (amarelo) com uma espessura de 12 metros, com intercalações de três horizontes arenosos com granulometrias distintas e ainda por um nível de lodos arenosos (violeta). A coluna de areias finas (amarelo) assenta sobre lodos arenosos com coloração acinzentada (roxo) até ao limite interpretado do radargrama. No radargrama verifica-se que as unidades lodosas provocam uma atenuação muito forte do sinal em profundidade.

Quanto ao perfil F (Figura II7.1 do Anexo II), a sondagem AC-20 indica que o terreno é constituído por uma camada de areias finas (amarelo), interrompida aos 4 metros de profundidade por uma intercalação de um nível de lodos arenosos (violeta). Após este nível, as formações arenosas continuam até 14 metros, e assentam sobre lodos arenosos com coloração acinzentada (roxo). O radargrama mostra refletores que permitem distinguir dois horizontes possivelmente formações arenosas (amarelo e laranja), apesar da nota informativa da sondagem não referir a existência destas unidades e ainda um horizonte que pode ser interpretado como lodos arenosos (violeta) intercalado entre os dois horizontes anteriores.

As sondagens AC-20 e AC-21 permitiram auxiliar a interpretação do radargrama do perfil D (Figura II5.1 do Anexo II). Ao longo da linha de aquisição há uma variação lateral da espessura da camada de areias finas (amarelo) da sondagem AC-20 (cerca de 14 metros) para a sondagem AC-21 (12 metros), sendo que a informação relativa de ambas as sondagens já foram mencionadas anteriormente. A reflexão a violeta no radargrama coincide com a posição dos lodos arenosos (violeta) nas sondagens. Abaixo deste nível, a atenuação do sinal não permite interpretações.

O perfil G (1) (Figura II8.1 do Anexo II) apresenta refletores praticamente horizontais, até ao ponto de aquisição dos 300 metros. É possível interpretar dois horizontes (amarelo e laranja), mas abaixo do horizonte mais profundo a atenuação do sinal não permite mais interpretações. É possível que aqueles dois horizontes correspondam a dois horizontes arenosos porque a atenuação do sinal é pequena.

Do ponto 339 metros até G2 a penetração do sinal aumenta, atingindo uma profundidade próxima dos 6 metros. Assim, é possível verificar o desenvolvimento lateral das duas unidades anteriores e interpretar uma terceira camada (vermelho).

No perfil G (2) (Figura II9.1 do Anexo II) a penetração do sinal do radar permite obter dados até cerca dos 7 metros de profundidade. Interpretam-se três camadas (amarelo, laranja e vermelho) que podem corresponder ao prolongamento para nascente dos horizontes interpretados no perfil G (1) (Figura II9.1 do Anexo II). No entanto a segunda camada (laranja) só é visível em profundidade desde o ponto de aquisição localizado aos 28 metros até à extremidade nascente do perfil.

O segundo grupo de radargramas foi realizado na zona entre a vala do Canedo e a lagoa de Veiros (Setor B'), tendo sido ainda considerados os radargramas localizados a ocidente da lagoa, nomeadamente, o perfil O e o perfil N (Figura 3.4).

A identificação de reflexões na maior parte dos radargramas desta zona é difícil devido à forte atenuação do sinal. Nos perfis H (3) (Figura III3.1 do Anexo III), H (4) (Figura III4.1 do Anexo III), H (6) (Figura III6.1 do Anexo III), H (7) (Figura III7.1 do Anexo III), P (Figura III11.1 do Anexo III), Q (1) (Figura III12.1 do Anexo III), Q (2) (Figura III13.1 do Anexo III) e R (Figura III14.1 do Anexo III) não foi possível qualquer interpretação, mas os restantes vão ser apresentados pela seguinte ordem: perfil H (1) (Figura III1.1 do Anexo III), perfil H (2) (Figura III2.1 do Anexo III), perfil H (5) (Figura III5.1 do Anexo III), perfil L (Figura III8.1 do Anexo III), perfil N (Figura III9.1 do Anexo III), perfil O (Figura III10.1 do Anexo III) e perfil T (Figura III15.1 do Anexo III).

No perfil H (1) (Figura III1.1 do Anexo III) verifica-se uma forte atenuação do sinal em profundidade. No entanto a sondagem mecânica ACP-11, projetada no radargrama, mostra que a geologia neste local é constituída por uma camada de areias finas (amarelo) com 12,1 metros de espessura, havendo intercalação de lodos arenosos (rosa) naquela camada. O radargrama permite distinguir três horizontes: um primeiro nível (amarelo), um segundo nível (laranja) e um terceiro nível (vermelho). No entanto, o terceiro horizonte (vermelho) só é visível em profundidade desde a extremidade norte do perfil até ao local onde se encontra projetada a sondagem mecânica. Os três horizontes devem corresponder a diferentes tipos de areias da sondagem ACP-11, sendo que os dois primeiros (amarelo e laranja) parecem prolongar-se para sul no perfil H (2) (Figura III2.1 do Anexo III).

No perfil H (5) (Figura III5.1 do Anexo III) observa-se uma atenuação muito forte do sinal em profundidade até ao ponto de amostragem 810. Para sul deste ponto, a atenuação é menos acentuada e possibilita a identificação de dois refletores (amarelo e laranja), que podem corresponder a dois horizontes de areia.

O perfil L (Figura III8.1 do Anexo III), também mostra uma atenuação muito forte do sinal ao longo de toda a linha de aquisição. No entanto a projeção dos dados da sondagem mecânica AC-26 no radargrama permite verificar que neste local a geologia consiste em areias finas (amarelo) intercaladas por uma camada de lodos arenosos (violeta) aos 5,4 metros de profundidade. O aumento da profundidade de penetração do sinal (5,4 metros) entre o ponto 520 e o ponto L2 permite a interpretação de um refletor que poderá corresponder a um nível de lodos arenosos (violeta).

O perfil N (Figura III9.1 do Anexo III), localiza-se a oeste da lagoa de Veiros e apresenta atenuação muito forte do sinal desde o ponto N1 até aos 820 metros, podendo ser devida à proximidade com a lagoa de Veiros. No entanto é possível diferenciar dois horizontes (amarelo e laranja). A projeção no radargrama da informação da sondagem mecânica ACP-10 indica a existência de uma camada de areias finas (amarelo) com uma espessura de 7,1 metros que assenta sobre uma camada pouco espessa de lodos arenosos (violeta). Por sua vez esta camada assenta sobre uma camada de lodos de cor acinzentada (roxo) que se prolonga até à profundidade máxima de aquisição. Entre o ponto de aquisição N1 e o local onde está localizada a sondagem, é possível diferenciar em profundidade dois níveis distintos que por informação das sondagens podem corresponder a lodos arenosos (violeta) e lodos acinzentados (roxo).

As sondagens ACP-10 e ACD 20 permitem indicar a natureza das formações geológicas em profundidade no perfil O (Figura III10.1 do Anexo III). Pela análise de ambas as sondagens, verifica-se que há um aumento da espessura da camada de areias finas (amarelo) (8 metros) para sul até à sondagem ACD 20 (11 metros). Na primeira sondagem a camada de areias (amarelo) assenta sobre uma camada de lodos arenosos (violeta) e estes diretamente sobre os lodos acinzentados (roxo). No entanto, a informação da sondagem ACD 20 indica a presença de um nível de lodos arenosos (violeta) intercalado na formação arenosa (amarelo), podendo ser correlacionável com a camada de lodos arenosos (violeta) da sondagem ACP-10. Esta por sua vez assenta sobre os lodos acinzentados (roxo), há pois uma variação lateral da estratigrafia. Apesar da forte atenuação do sinal, é possível interpretar um horizonte que poderá corresponder aos lodos arenosos (violeta) desde O1 até à sondagem ACP-10, podendo o referido horizonte ser responsável pela atenuação do sinal em profundidade.

O perfil T (Figura III15.1 do Anexo III) localiza-se nas proximidades da lagoa de Veiros e verifica-se que o sinal pouco ou nada penetra. A única informação provém das sondagens ACP 12-A e ACD19 e indica que o terreno é constituído por areias finas (amarelo) com uma espessura de 12,2 metros, com intercalação de uma camada de lodos arenosos (violeta). As areias finas assentam sobre lodos acinzentados (roxo) até à profundidade máxima de aquisição.

O terceiro grupo de radargrama corresponde à área a sul da lagoa de Veiros (Setor C) e dele fazem parte os perfis I, J, M e K (Figura 3.4).

O perfil I está no prolongamento para sul do perfil H (5) (Figura 3.4). A sondagem AC-14 situa-se a 100 metros a sul e poderá indicar que em I2 (Figura IV1.1 do Anexo IV) o terreno seja constituído por areias finas (amarelo) com uma espessura de 11,3 metros, com intercalações de níveis arenosos com características distintas. No radargrama interpretam-se três horizontes (amarelo, laranja e vermelho) que podem corresponder àquela sequência estratigráfica, isto é, o primeiro horizonte a areias finas (amarelo) com uma coloração castanha escura a uma profundidade de 1,4 metros; o segundo horizonte a areias finas (laranja) de coloração amarela aos 5 metros de profundidade e o terceiro horizonte a areias finas (vermelho) com coloração amarela clara aos 8 metros de profundidade.

As unidades arenosas assentam sobre uma camada de lodos arenosos (violeta) com 40 centímetros de espessura que, por sua vez, assentam sobre uma camada de areia lodosa (laranja).

De I1 até aos 230 metros, a atenuação do sinal é mais acentuada. Os dois primeiros horizontes (amarelo e laranja) prolongam-se desde I1 até à extremidade sul do perfil (I2). No entanto, a forte atenuação do sinal apenas permite verificar o prolongamento do terceiro horizonte (vermelho) desde os 330 metros até I2.

No perfil J (Figura IV2.1 do Anexo IV) observa-se igualmente uma atenuação acentuada do sinal, podendo estar relacionada com o facto de o perfil cruzar a vala de Veiros. No entanto, é ainda possível interpretar dois horizontes (amarelo e laranja).

No perfil M (Figura IV4.1 do Anexo IV) a atenuação do sinal não permite interpretações abaixo do nível freático.

O mesmo comportamento do sinal se verifica no perfil K (Figura IV3.1 do Anexo IV).

Os restantes perfis, S, V, W, X, Y, Z e AB localizam-se no setor norte da área de estudo (Setor D`), Figura 3.4.

A interpretação das estruturas geológicas no perfil V (1) (Figura V3.1 do Anexo V) pode ser realizada com o auxílio das sondagens mecânicas ACP-10 (230 metros a sul do perfil) e ACD 18 (198 metros a sul do perfil). A primeira sondagem situa-se a 230 metros a sul do perfil e mostra uma camada de areias finas (amarelo) que assenta sobre duas camadas de lodos com características distintas (violeta e roxo).

A camada de areias sofre uma variação lateral de espessura (7,1 metros) desde a sondagem ACP-10 até à sondagem ACD 18 (15 metros). Na sondagem ACP-10 a camada de areias assenta sobre uma camada de lodos arenosos (violeta), que por sua vez assenta sobre uma camada de lodos acinzentados (roxo). A sondagem ACD 18 mostra uma camada de areias com uma intercalação de lodos arenosos (violeta), não havendo registo da presença dos lodos acinzentados (roxo).

Pela interpretação do radargrama distinguem-se três horizontes (amarelo, laranja e vermelho), todos dentro da camada arenosa e um quarto horizonte (violeta) que corresponde à posição da camada de lodos (violeta).

O perfil V (2) (Figura V4.1 do Anexo V), no prolongamento do perfil V1 para nordeste em direção a V3, mostra uma forte atenuação do sinal, o que condiciona a interpretação do radargrama. No entanto é ainda possível distinguir dois horizontes (amarelo e laranja) que podem ser continuidade lateral dos dois primeiros horizontes arenosos identificados no perfil V (1).

O perfil S (1) (Figura V1.1 do Anexo V), com uma forte atenuação do sinal, mostra dois refletores (amarelo e laranja). No perfil S (2) (Figura V2.1 do Anexo V), apesar da forte atenuação, é possível interpretar um horizonte (amarelo).

No perfil W (1) (Figura V5.1 do Anexo V) regista-se uma forte atenuação do sinal, em particular entre o ponto 220 metros e a extremidade sul (W2), o que pode estar relacionado com a proximidade à vala de Breja. No entanto é possível distinguir três horizontes (amarelo, laranja e vermelho).

No perfil W (2) (Figura V6.1 do Anexo V) diferenciam-se dos horizontes (amarelo e laranja) que podem corresponder ao prolongamento para sul dos dois primeiros horizontes interpretados no perfil W (1). Nas proximidades do ponto de aquisição 10 metros, verifica-se a presença de hipérbolos de difração em profundidade, podendo estar associadas à presença de estruturas antrópicas. Este fenómeno verificou-se em vários perfis localizados em zonas arborizadas. No entanto, estas estruturas não foram interpretadas, uma vez que não eram objeto de estudo.

O perfil X (Figura V7.1 do Anexo V), igualmente com uma atenuação acentuada do sinal, distingue três níveis (amarelo, laranja e vermelho), que não podem ser associados à estratigrafia devido à inexistência de sondagens na zona.

No perfil Y (Figura V8.1 do Anexo V), não é possível identificar horizontes devido à grande atenuação do sinal.

No perfil Z (Figura V9.1 do Anexo V) a sondagem mecânica DP-32 mostra uma camada de areias finas (amarelo), com 12 metros de espessura, que assenta sobre uma camada de cascalho (bege) com 5 metros de espessura. Por sua vez, estas formações assentam sobre o xisto do Pré-Câmbrico (verde). O radargrama permite a interpretação de três horizontes (amarelo, laranja e vermelho) correspondente à camada de areias finas e, um quarto horizonte (bege) que corresponde à posição do nível de cascalheira.

No perfil AB (Figura V10.1 do Anexo V) é possível distinguir dois horizontes geofísicos correspondentes a dois horizontes geológicos distintos: um primeiro nível (amarelo) e um segundo nível (laranja).

A partir das sondagens mecânicas é possível concluir que, no setor norte da área de estudo, as camadas de areia variam em granulometria, desde areias finas a cascalheira e assentam sobre xistos do Pré- Câmbrico, como se pode observar no radargrama do perfil Z (Figura V9.1 do Anexo V).

No entanto nos setores oeste e sul da área de estudo, as camadas arenosas poderão assentar diretamente sobre camadas de lodos, surgindo ainda intercalações de níveis de lodos arenosos como se pode verificar por exemplo pela análise do perfil D (Figura II5.1 do Anexo II) (setor central da área de estudo), perfil I (Figura IV1.1 do Anexo IV) (setor sul da área de estudo), perfis N (Figura II9.1 do Anexo II), O (Figura II10.1 do Anexo II) (proximidade oeste da lagoa de Veiros) e V (1) (Figura V3.1 do Anexo V) (norte da lagoa de Veiros).

3.4.3. Correlação entre os radargramas e o mapeamento eletromagnético de Ordens (2007)

Neste subcapítulo pretende-se estudar a atenuação do sinal devido à contaminação nos radargramas através da correlação com o mapeamento eletromagnético realizado por Ordens (2007), pela implementação dos perfis de georadar no mapa produzido pelo referido autor (Figura 3.11).

Ordens (2007) utilizou o equipamento Geonics EM34-3, tendo efetuado medidas de condutividade elétrica aparente de 20 em 20 metros, estando as bobines orientadas na horizontal, a uma distância de 20 metros entre elas, tendo sido empregue uma frequência de 1600 MHz. Esta geometria correspondeu à profundidade teórica de investigação de 25,3 metros (Ordens, 2007).

Os valores de condutividade elétrica inferiores a 5 mS.m^{-1} correspondem a zonas não contaminadas, sendo pouco contaminadas as áreas compreendidas no intervalo entre os 5 mS.m^{-1} e os 20 mS.m^{-1} e contaminadas as áreas de condutividades superiores a 20 mS.m^{-1} (Ordens, 2007).

No mapa de Ordens (2007) verifica-se a existência de uma pluma de contaminação de acordo com a direção de fluxo das águas subterrâneas da região, havendo zonas pontuais de elevada condutividade elétrica nas proximidades da vala do Canedo.

Para comparar a atenuação com os dados obtidos por Ordens (2007), marcou-se nos radargramas o limite das curvas de condutividades elétricas.

Deste modo, nos radargramas, as áreas compreendidas no intervalo de valores entre 0 a 5 mS.m⁻¹ encontram-se a rosa claro, 5 a 10 mS.m⁻¹ a rosa, 10 a 20 mS.m⁻¹ a violeta, 20 a 40 mS.m⁻¹ a azul-escuro, 40 a 60 mS.m⁻¹ a azul-claro, 60 a 80 mS.m⁻¹ a verde turmalina, 80 a 100 mS.m⁻¹ a verde-claro, 100 a 120 mS.m⁻¹ a verde azeitona, 120 a 140 mS.m⁻¹ a amarelo.

O perfil B (1), radargrama do ponto B1 ao ponto B2, (Figura 3.4) vai ser usado para exemplificar a metodologia da marcação das áreas com diferentes valores de condutividade elétrica, sendo que esta metodologia foi estendida a todos os outros perfis. Os resultados obtidos encontram-se radargrama a radargrama nos Anexos II (Figura II.2 a II10.2), III (Figura III.2 a III15.2), IV (Figura IV.2 a IV4.2) e V (Figura V.2 a V10.2).

O perfil mencionado localiza-se a oeste do parque de lamas da empresa CIRES e intersecta zonas de condutividades elétricas bastante elevadas, que segundo Ordens (2007) são indicadoras de elevados teores de contaminação. Partindo de B1 para sudeste tem-se que:

- até aos 42 metros intersecta áreas de condutividade elétrica compreendidas entre os 60 e 80 mS.m⁻¹ (verde turmalina);
- do ponto 42 metros até aos 97 metros há um aumento dos valores de condutividade elétrica para os 80 a 100 mS.m⁻¹ (verde-claro);
- dos 97 metros aos 264 metros há uma diminuição dos valores de condutividade elétrica (60 a 80 mS.m⁻¹) (verde turmalina);
- do ponto 264 metros até aos 379 metros há um aumento progressivo dos valores de condutividade elétrica, sendo que dos 302 metros aos 379 intersecta as áreas com valores de condutividade elétrica mais elevadas da região (120 a 140 mS.m⁻¹) (amarelo);
- até à extremidade sul do perfil (B2) intersecta áreas de condutividade entre os 100 e 120 mS.m⁻¹ (verde azeitona).

Neste perfil, à medida que se dá aumento dos valores de condutividade elétrica, a atenuação do sinal torna-se mais forte, (Figura II.2 do Anexo II). Para as áreas compreendidas entre o intervalo 100 a 140 mS.m⁻¹ (amarelo), a atenuação do sinal é muito forte abaixo do nível freático (3 metros de profundidade). No entanto, esta regra não se verifica na área compreendida entre o ponto 302 e o ponto 322 metros (100 a 120 mS.m⁻¹), podendo admitir-se uma variação dos valores de condutividade elétrica. Para os restantes intervalos, a atenuação do sinal é menos intensa e ocorre a partir dos 4,5 metros de profundidade. Ao longo do perfil, a atenuação não ocorre acima do nível freático.

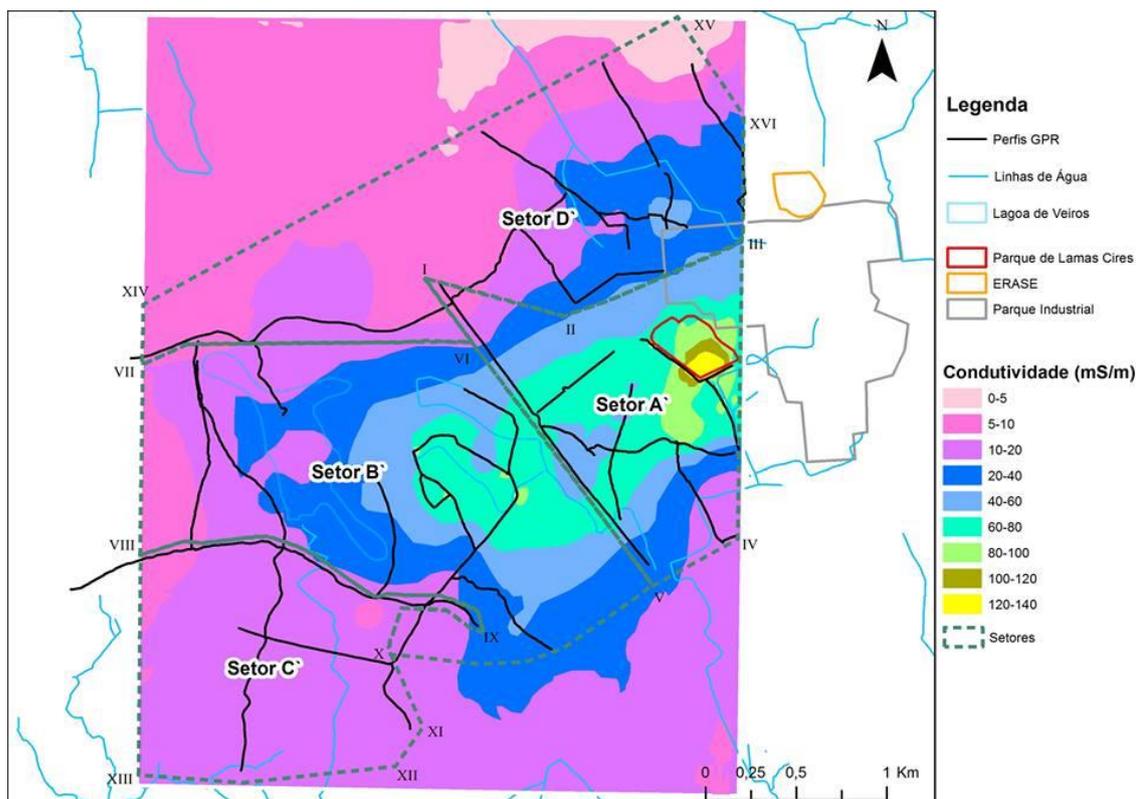


Figura 3.11 – Projeção dos perfis de georadar no mapa de condutividades elétricas aparentes (adaptado de Ordens, 2007).

A interpretação da correlação do mapeamento eletromagnético com os dados de georadar, irá ser feita ordenadamente de acordo com quatro setores: o setor A, o setor B, o setor C e o setor D (Figura 3.11).

Os quatro setores mencionados foram definidos com base na localização geográfica dos perfis de georadar e nas áreas de condutividade elétrica onde os perfis se encontram projetados no mapeamento eletromagnético de Ordens (2007).

3.4.3.1. Setor A

O setor A compreende a zona central da área de estudo e nele estão situados os perfis A, B, C, D, E, F, G e U, a parte NW do CQE, o parque de lamas da empresa CIRES, a zona norte da vala de S. Filipe, a zona oeste da vala do Canedo e os pontos de amostragem de água subterrânea 1, 2, 12, 13, 29, 38 e 43 (Figura 3.12). Neste setor, todos os perfis de georadar situam-se em áreas com condutividade elétrica superior a 20 mS.m^{-1} , que segundo Ordens (2007) correspondem a zonas contaminadas. No entanto, as áreas situadas do ponto 332 até à extremidade sul do perfil G (ponto G1), do ponto G2 ao ponto G3 e do ponto 1520 até ao ponto U1 do perfil U, localizam-se em áreas de condutividade inferiores a 20 mS.m^{-1} , ou seja zonas de baixa contaminação segundo Ordens (2007).

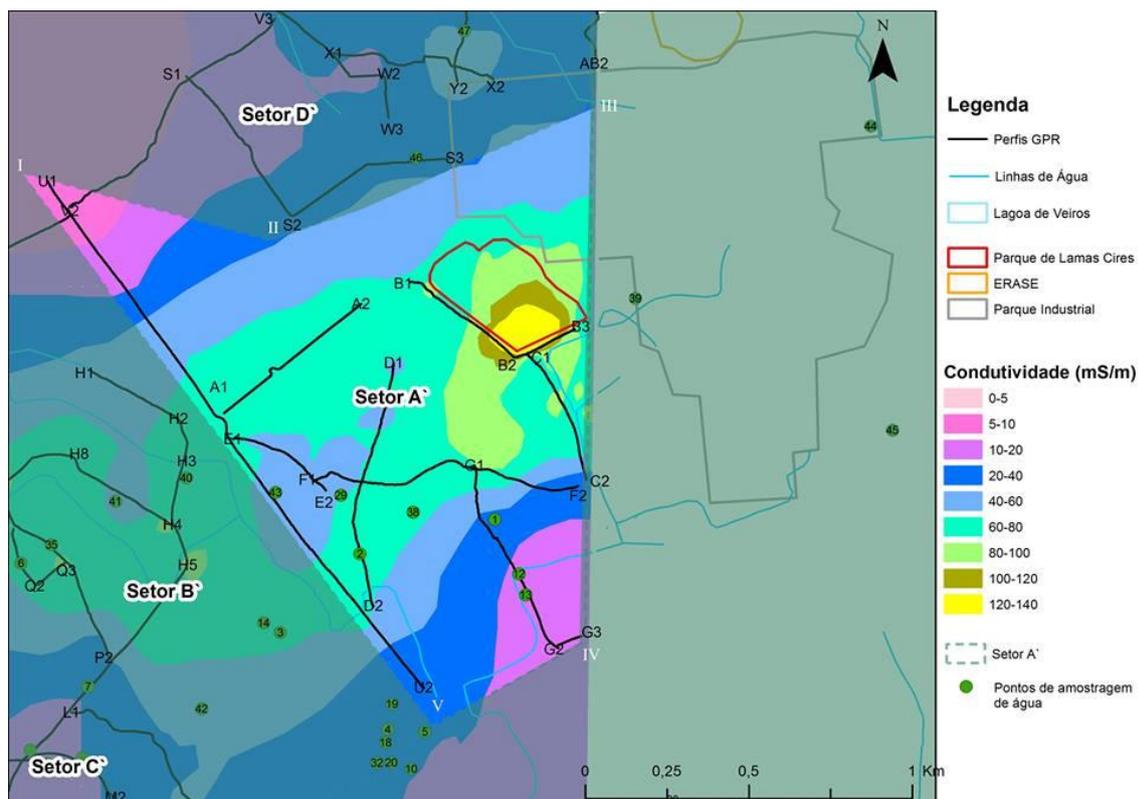


Figura 3.12 - Localização pormenorizada do setor A` (polígono definido pelos vértices I-II-III-IV-V) (adaptado de Ordens, 2007).

Pela interpretação das áreas de condutividade elétrica marcadas nos radargramas referentes ao perfil B (Figura II.2.2 e II.3.2 do Anexo II), verifica-se que a atenuação do sinal do radar é mais intensa em áreas cujos valores de condutividade elétrica são superiores a 80 mS.m^{-1} , com exceção da área compreendida entre os pontos 302 e 322 metros do perfil B (1).

Nos restantes perfis do setor A`, os valores de condutividade são mais baixos, exceto no perfil F do ponto 556 metros ao ponto 618 metros (Figura II.2.7 do Anexo II) e no perfil C do ponto C1 ao ponto 16 metros e do ponto 150 metros ao ponto 198 metros (Figura II.4.2 do Anexo II). Contudo, em todos os perfis, até aos 20 mS.m^{-1} não há atenuação, o que corresponde às observações de Ordens (2007).

Há perfis onde a atenuação é pouco acentuada para valores de condutividade elétrica até 80 mS.m^{-1} , o perfil A (Figura II.1.2 do Anexo II), perfil C (Figura II.4.2 do Anexo II), perfil D (Figura II.5.2 do Anexo II), perfil E (Figura II.6.2 do Anexo II) e perfil F (Figura II.7.2 do Anexo II), de um modo semelhante ao perfil B (Figuras II.2.2 e II.3.2 do Anexo II).

3.4.3.2. Setor B`

No setor B` situam-se os perfis H, L, N, O, P, Q, R e T, parte da vala do Canedo, a zona norte da vala de Veiros, a lagoa de Veiros e os pontos de amostragem de água subterrânea 3, 4, 6, 7, 14, 19, 35, 40, 41 e 42 (Figura 3.13). Neste setor da área de estudo, ocorrem pontualmente valores de condutividade elétrica mais elevados compreendidos no intervalo entre os 80 mS.m^{-1} e os 100 mS.m^{-1} .

A atenuação do sinal na maior parte dos radargramas é acentuada e ocorre abaixo do nível freático.

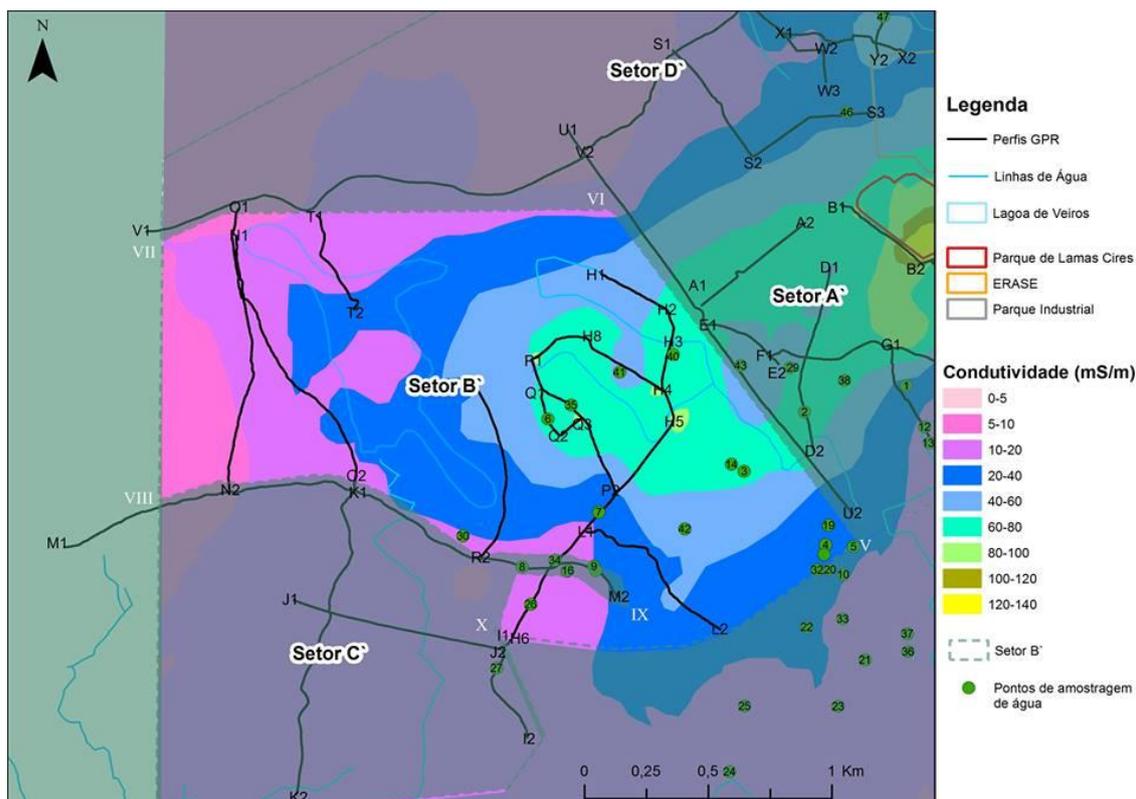


Figura 3.13 - Localização pormenorizada do setor B` (polígono definido pelos vértices V-VI-VII-VIII-IX-X) (adaptado de Ordens, 2007).

Nos radargramas geograficamente próximos da vala do Canedo e da lagoa de Veiros ((perfil H (3) (Figura III3.2 do Anexo III), perfil H (4) (Figura III4.2 do Anexo III), perfil H (6) (Figura III6.2 do Anexo III), perfil H (7) (Figura III7.2 do Anexo III), perfil P (Figura III11.2 do Anexo III), Perfil Q (Figura III12.2 e Figura III13.2 do Anexo III), perfil R (Figura III14.2 do Anexo III) e perfil T (Figura III15.2 do Anexo III), a atenuação abrange todo o radargrama porque a água está praticamente à superfície. No perfil O (Figura III10.2 do Anexo III) só é possível interpretar dados de georadar para valores de condutividade inferiores a 10 mS.m^{-1} .

Nos outros perfis (perfil H (5) (Figura III5.2 do Anexo III), perfil L (Figura III8.2 do Anexo III), perfil N (Figura III9.2 do Anexo III), a atenuação é pequena até aos 20 mS.m^{-1} , embora haja casos (perfil H (1) (Figura III1.2 do Anexo III) e perfil H (2) (Figura III2.2 do Anexo III)) em que ainda é possível interpretar sinal até aos 80 mS.m^{-1} .

3.4.3.3. Setor C`

No setor C` localizam-se os perfis M, I, J e K, a vala de Veiros e os pontos de amostragem de água subterrânea 8, 9, 15, 16, 17, 27 e 34 (Figura.3.14).

Neste setor, embora a condutividade seja mais baixa, ainda existe a atenuação do sinal que está relacionada com uma condutividade muito elevada das águas subterrâneas como no perfil M (Figura IV.4.2 do Anexo IV) pelos valores medidos nos poços 8, 15, 16 e 9 (Anexo 3.1).

Apesar dos perfis J (Figura IV.2.2 do Anexo IV) e K (Figura IV.3.2 do Anexo IV) se localizarem em áreas de condutividade compreendidas entre o intervalo 10 a 20 mS.m⁻¹, portanto indicadoras de baixa contaminação segundo Ordens (2007), a atenuação do sinal é muito intensa abaixo do nível freático (aproximadamente 2,5 metros de profundidade). Ou seja, esta atenuação é devida a outros fatores que não a contaminação, como a possível presença de camadas de lodos

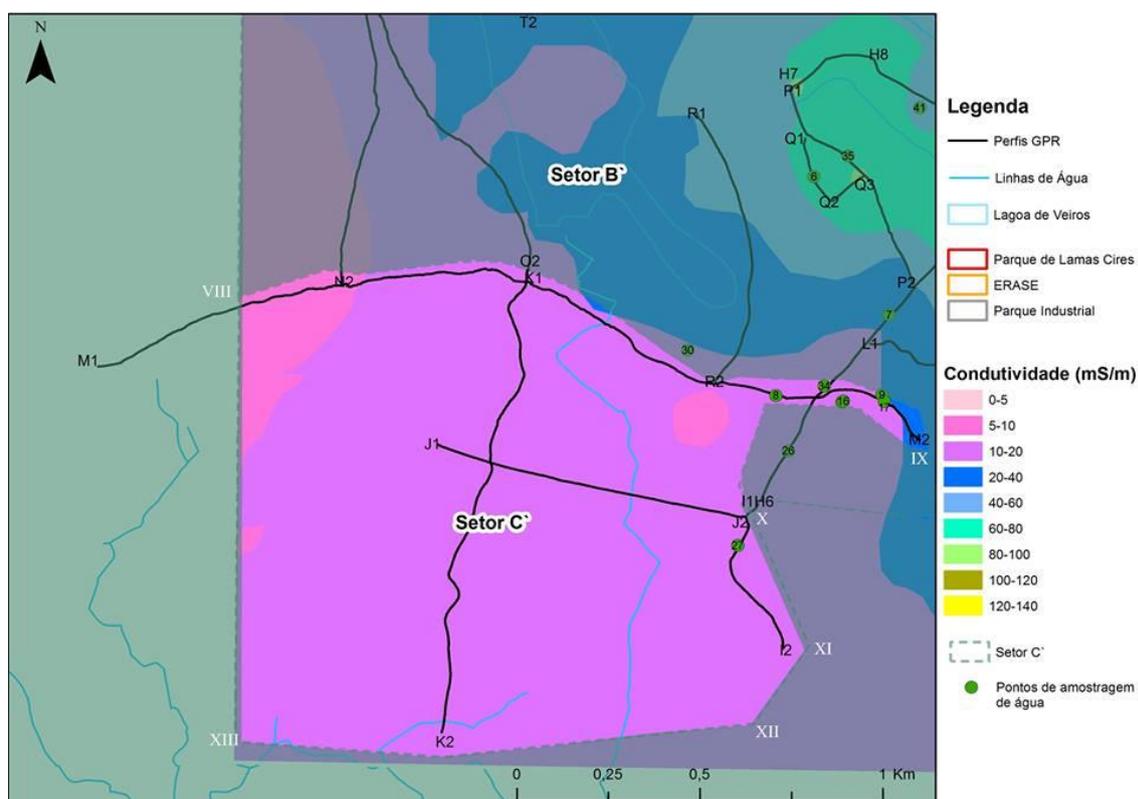


Figura 3.14 - Localização pormenorizada do setor C` (polígono definido pelos vértices VIII-IX-X-XI-XII-XIII) (adaptado de Ordens, 2007).

3.4.3.4. Setor D`

O setor D` compreende os perfis S, V, W, X, Y, Z e AB. Incorpora ainda parte do CQE, o confinamento ERASE, a vala de Breja e os pontos de amostragem de água subterrânea 46 e 47 (Figura 3.15).

Nos perfis não se regista a atenuação para valores de condutividade elétrica inferiores a 20 mS.m⁻¹.

Para valores de condutividade até 60 mS.m⁻¹, como no perfil X (Figura V7.2 do Anexo V) e no perfil Y (Figura V8.2 do Anexo V), a atenuação do sinal é maior, mas ainda permite realizar interpretações.

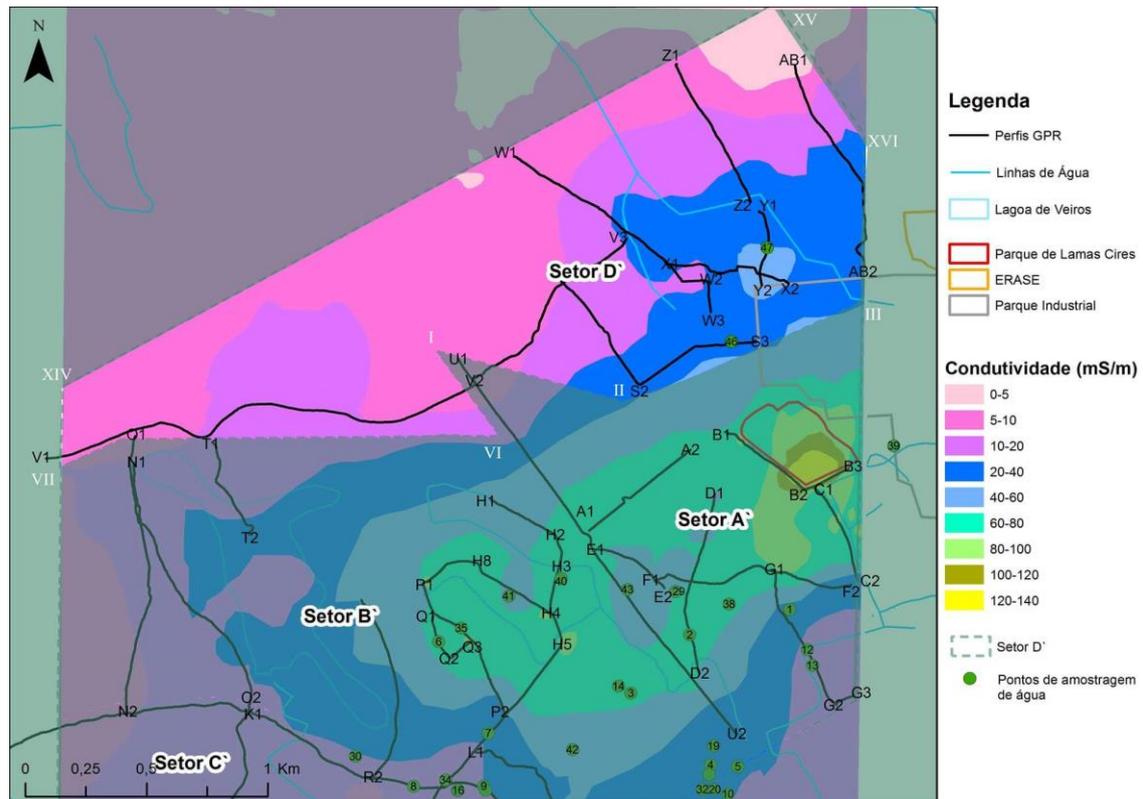


Figura 3.15 - Localização pormenorizada do setor D` (polígono definido pelos vértices I-II-III-XVI-XV-XIV-XII-VI, adaptado de Ordens, 2007).

3.5. Síntese conclusiva

A técnica de georadar confirmou ser adequada para avaliar a pluma de contaminação. Esta ferramenta possui vantagens em relação aos restantes métodos geofísicos já que possibilitou a aquisição de dados numa grande área de amostragem de uma forma rápida e precisa, tendo sido realizada a interpretação dos dados.

A interpretação da piezometria ao longo dos vários radargramas permitiu elaborar um mapa relativo à superfície piezométrica. Esse mapa apresenta globalmente semelhanças com o mapa piezométrico definido por Ordens em 2007. As diferenças observadas podem resultar do facto dos dados de georadar serem contínuos enquanto os dados dos poços utilizados por Ordens (2007) serem discretos, além de se ter em consideração as variações temporais entre as leituras realizadas.

A análise dos dados dos relatórios das sondagens mecânicas permitiu estabelecer a correspondência dos dados geofísicos nos radargramas com a informação das litologias atravessadas. Com a informação disponível nas sondagens mecânicas foi possível delinear horizontes estratigráficos eventualmente correspondentes a formações Plio-Plistocénicas de características diferentes (areias finas, areias grosseiras, cascalheira, lodos).

A sobreposição dos dados de condutividade elétrica de Ordens (2007) com os perfis de georadar permite verificar que a atenuação do sinal de georadar aumenta com a condutividade elétrica. A partir da análise dos dados de georadar, estimou-se a profundidade do nível freático, verificando-se a existência de zonas onde a atenuação do sinal ocorre na interface interpretada do nível freático associando-se este efeito (atenuação do sinal) à contaminação da água subterrânea.

Contudo, há zonas onde a atenuação do sinal ocorre abaixo do nível freático, podendo esta atenuação ser devida à influência de outros fatores como por exemplo, a existência de formações geológicas muito condutoras (camadas de lodos), que não a contaminação.

Quando o nível freático é bastante superficial, a atenuação do sinal é imediata, fazendo-se notar principalmente nos radargramas localizados nas proximidades da lagoa de Veiros e da vala do Canedo.

CAPÍTULO 4. HIDROGEOQUÍMICA

O presente capítulo aborda o estudo hidrogeoquímico realizado na área de estudo com os objetivos de caracterizar a qualidade das águas na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja (CQE), e de que modo a influência das atividades antrópicas afetam a qualidade das águas. Deste modo apresenta-se em seguida a metodologia que serviu de base para a recolha e tratamento dos dados obtidos.

4.1. Amostragem de águas e métodos de análise

A campanha de amostragem de águas para a análise química foi realizada no mês de julho de 2014 pela Doutora Carla Patinha, investigadora do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, no âmbito de um projeto do Labex DRIIHM denominado *"Combining geochemistry, geophysics and geostatistics to assess the spatial and temporal evolution of the organic contamination plume in the aquifers of the Estarreja region: repercussions on biodiversity, agricultural practices, human and animal dietary habits"*.

Os pontos de amostragem, num total de 18 (Figura 4.1), foram selecionados tendo em conta as informações recolhidas em campanhas anteriores realizadas na área estudada, nomeadamente por Leitão (1996), Condesso de Melo *et al.* (2002), Condesso de Melo, Marques da Silva (2007) e Ordens (2007), assim como na campanha de georadar realizada neste trabalho e de informações recolhidas da população local.

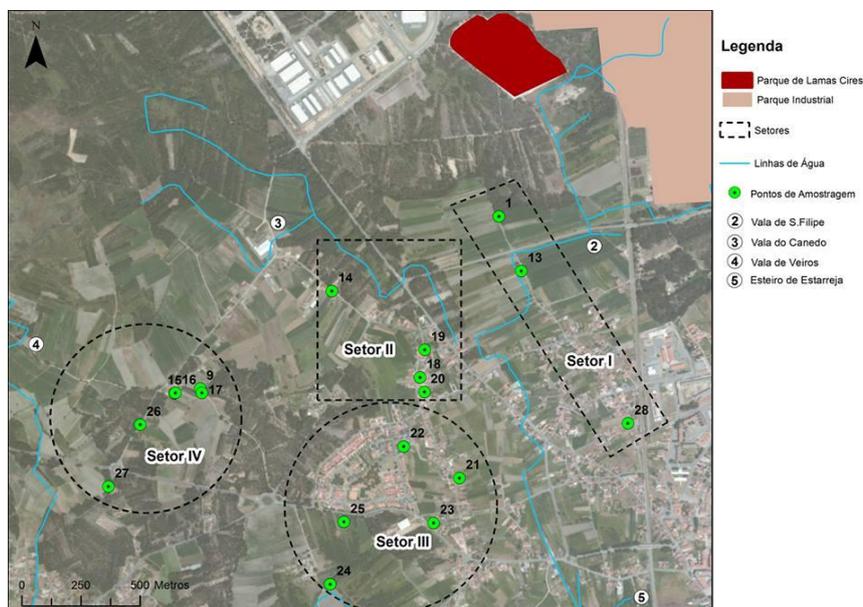


Figura 4.1 – Localização dos pontos de amostragem de águas subterrâneas representativas do aquífero superior.

Das amostras recolhidas, apenas uma delas tem natureza superficial (amostra 24), tendo sido recolhida numa linha de água. As restantes foram obtidas em poços de grande diâmetro (amostras 1, 9, 13, 14, 15, 17, 22, 26 e 27) e em furos de captação para fornecimento doméstico (16, 18, 19, 20, 21, 23, 25 e 28). Todos os pontos de amostragem intersetavam a formação representativa do aquífero superior.

A recolha das amostras de água nos poços de grande diâmetro foi realizada com o auxílio de um balde, enquanto que as amostras de águas provenientes dos furos de captação foram obtidas por bombagem, com a permissão dos proprietários dos mesmos. Durante a amostragem foram determinados no campo os parâmetros pH e condutividade elétrica.

As amostras destinadas à análise dos teores de componentes inorgânicos foram armazenadas em frascos de polietileno previamente lavados, enquanto que para a análise dos compostos orgânicos, as amostras foram conservadas em frascos de vidro escuro.

Em laboratório, as amostras foram filtradas com um filtro de 0,45 μm . Uma parte da amostra foi usada para a análise dos cloretos (Cl^-), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), nitritos (NO_2^-) e amónio (NH_4^+), a restante foi preservada com ácido HNO_3 ($\text{pH} < 2$), em garrafas de polietileno, para análise dos catiões. Até serem enviadas para o laboratório, as amostras foram mantidas em meio refrigerado e escuro.

Os elementos: sódio (Na), o cálcio (Ca), o potássio (K), o Magnésio (Mg), arsénio (As), o alumínio (Al), o antimónio (Sb), o bário (Ba), o berílio (Be), o bismuto (Bi), o cádmio (Cd), o cério (Ce), o chumbo (Pb) o cobalto (Co), o crómio (Cr), o cobre (Cu), o estanho (Sn), o estrôncio (Sr), o ferro (Fe), o enxofre (S), o ítrio (Y), o lítio (Li), o fósforo (P), o molibdénio (Mo), o manganês (Mn), o níquel (Ni), a prata (Ag), o selénio (Se), o silício (Si), o tálio (Tl), o telúrio (Te), o titânio (Ti), o tungsténio (W) o urânio (U), o vanádio (V) e o zinco (Zn) foram analisados no ACTLABS Laboratories (Canadá) por espectrometria de emissão ótica por fonte induzida de plasma (ICP-OES). No laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro foram analisados os aniões maiores (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) por Cromatografia Iónica, enquanto os nitritos (NO_2^-) e o amónio (NH_4^+) foram analisados por espectrofotometria. Os compostos orgânicos (cloreto de vinilo, 1,1-dicloroeteno, trans-1,2-dicloroeteno, cis-1,2-dicloroeteno, tricloroeteno, MTBE, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, tetracloroeteno, bromodiclorometano, dibromoclorometano, benzeno, clorobenzeno, m-xileno, p-xileno e o-xileno) foram analisados por Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massa no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Os parâmetros físico-químicos, pH e condutividade elétrica, foram determinados através de eletrodos HANNA®.

Os valores dos parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica) assim como as concentrações dos elementos maiores e vestigiais são apresentados no Anexo VI. As concentrações dos compostos orgânicos encontram-se na Tabela 4.6.

4.2. Classificações químicas das amostras obtidas

Pelo fato do bicarbonato (HCO_3) não ter sido determinado, recorreu-se ao erro de balanço para se estimar o valor de concentração do respetivo composto. O método do erro de balanço tem em conta a expressão definida por Custodio, Llamas (1983) como:

$$Eb (\%) = \frac{r \sum \text{aniões} - r \sum \text{catiões}}{r \sum \text{aniões} + r \sum \text{catiões}} \times 200$$

em que $r \sum \text{aniões}$ representa o somatório dos aniões principais em meq.L^{-1} e $r \sum \text{catiões}$ o somatório dos catiões principais em meq.L^{-1} . O HCO_3 foi determinado considerando Eb máximo admitido inferior a 15%. A amostra 18 mostra grande diferença entre o somatório dos catiões e dos aniões, o que comparando com o valor elevado de condutividade elétrica poderá estar relacionado com um erro na determinação dos catiões, já que o valor do $r \sum \text{catiões}$ se desvia do valor da condutividade e pelo consequente, os dados relativos a esta amostra não serão considerados neste trabalho.

4.2.1. Diagramas de Piper e de Stiff

De forma a interpretar numa primeira fase a composição química das amostras recorreu-se ao *software* Qualigraf® para a projeção dos pontos amostrados nos diagramas de Piper e de Stiff, com a particularidade destes diagramas utilizarem os principais constituintes catiónicos e aniónicos, expressos em meq.L^{-1} .

O diagrama de Piper projeta os pontos amostrados em dois triângulos, um deles para representar os catiões principais e o outro para representar os aniões. A interseção entre os pontos projetados nos dois triângulos mencionados é feita num terceiro triângulo, definindo desta forma as características químicas das águas, permitindo agrupar, em termos visuais, águas quimicamente semelhantes.

As análises químicas projetadas no diagrama de Piper são apresentadas na Figura 4.2, verificando-se uma predominância da fácies cloretadas (sulfatadas) sódicas e de águas cloretadas sulfatadas cálcicas (sódicas). Algumas amostras apresentam composições mistas.

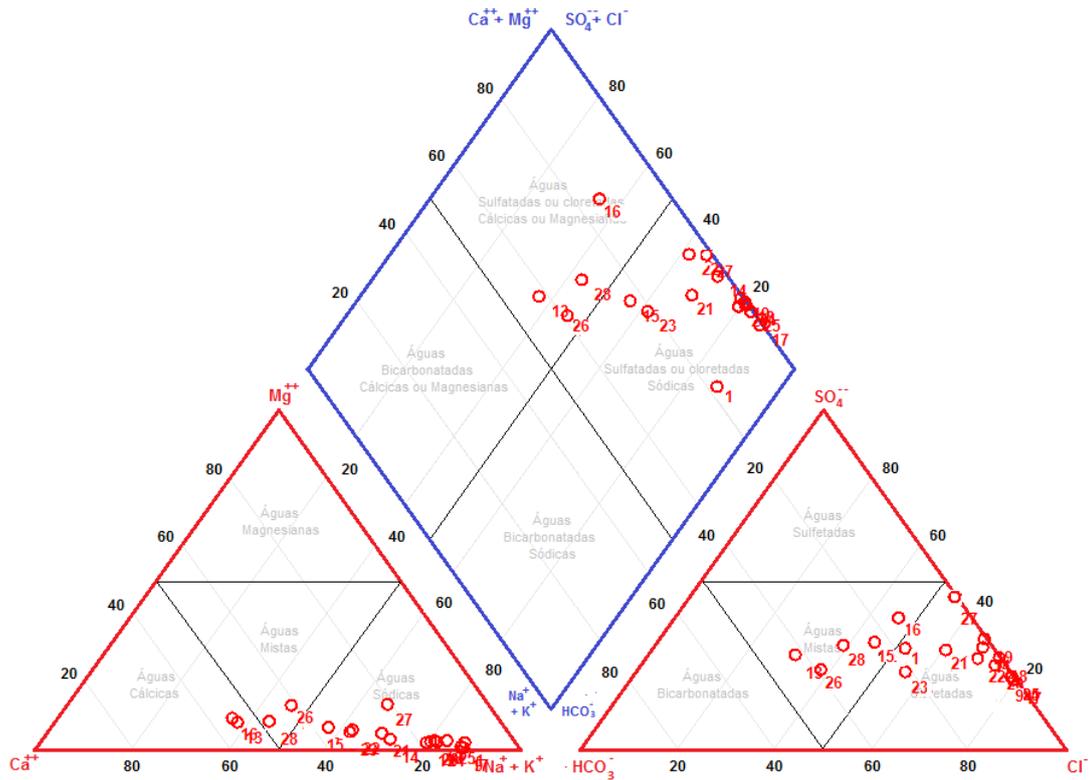


Figura 4.2 - Projeção da composição iônica das águas recolhidas na área de estudo no diagrama triangular de Piper.

Para complementar o estudo químico das águas, utilizou-se o diagrama de Stiff, estando cada amostra representada por um polígono que relaciona os iões principais e a mineralização total. Estes diagramas poligonais são úteis para se realizar uma análise espacial das diferentes tipologias de fácies hidroquímicas. Tendo em consideração que a malha de amostragem é muito apertada, não foi possível a sua projeção no mapa de amostragem. Deste modo apresentam-se nas figuras 4.3 e 4.4 as amostras agrupadas de acordo com a tipologia de fácies (a Figura 4.3 associa as amostras com uma fácies predominantemente cloretada sódica enquanto a Figura 4.4 agrupa as amostras com uma fácies hidroquímica mista).

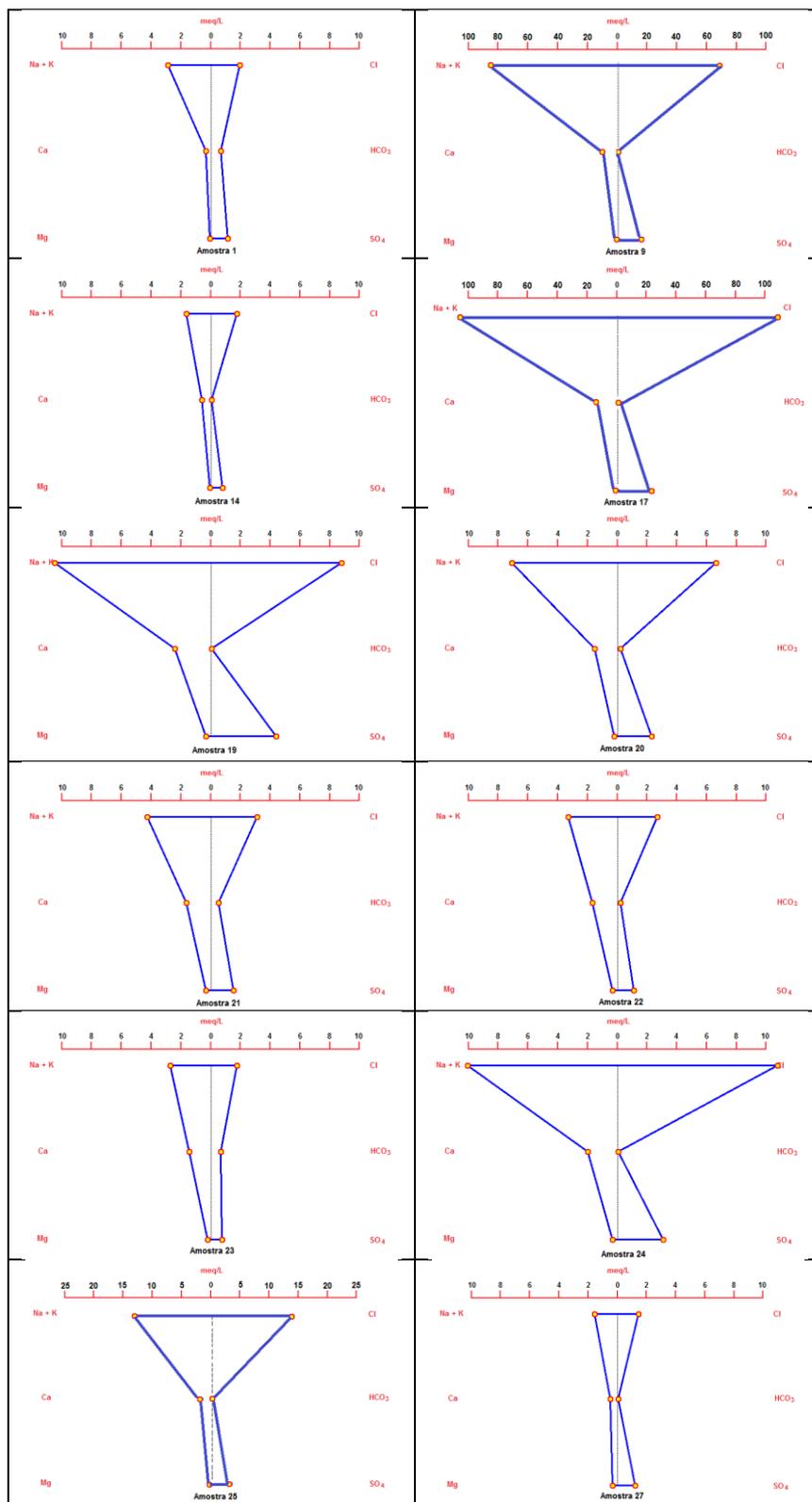


Figura 4.3 - Diagramas de Stiff correspondentes ao grupo de águas com fácies cloretadas sódicas.

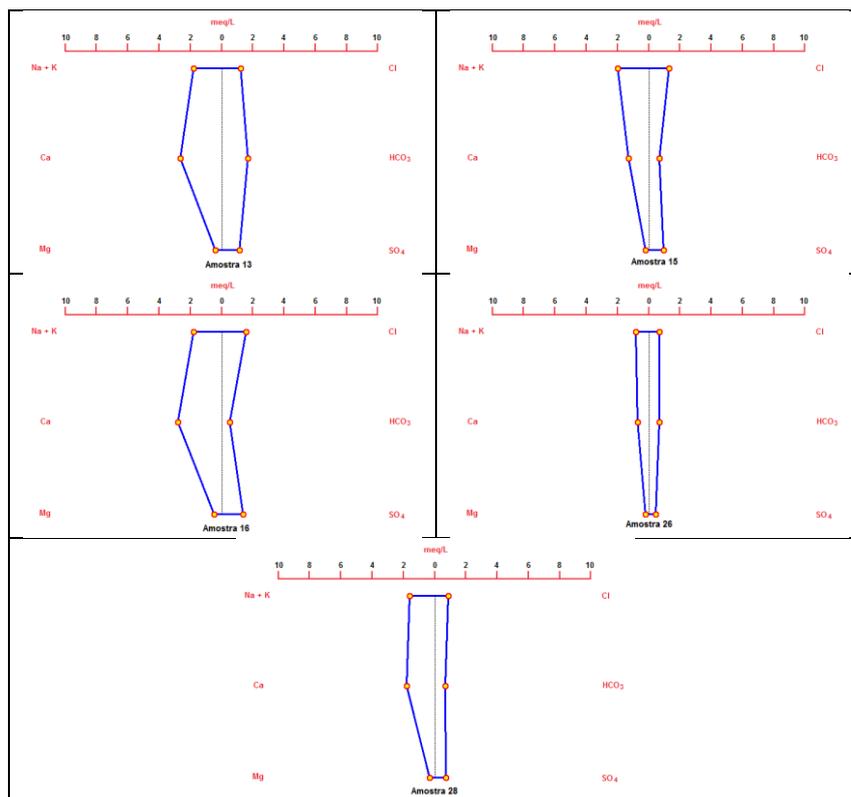


Figura 4.4 - Diagramas de Stiff correspondentes ao grupo de águas com fácies mistas.

Da análise dos diagramas de Piper (Figura 4.2) e de Stiff (figuras 4.3 e 4.4) verifica-se que as fácies hidrogeoquímicas das amostras de água 1, 9, 14, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 27 são bastante homogêneas e mineralizadas, predominando as águas do tipo cloretadas-sódicas. As restantes amostras têm natureza mista, designadamente: (a) amostra 13 com fácies hidrogeoquímica bicarbonatada cloretada calco sódica; (b) a amostra 16 com fácies hidrogeoquímica cloretada sulfatada calco sódica; (c) a amostra 15 com fácies hidrogeoquímica cloretada sulfatada sódico cálcica; (d) a amostra 26 com fácies hidrogeoquímica cloretada bicarbonatada sódico cálcica e (e) a amostra 28 com fácies hidrogeoquímica cloretada sulfatada calco sódica, sendo que geralmente as águas compreendidas neste segundo grupo são menos mineralizadas comparativamente com as de natureza calco sódicas.

4.2.2. Qualidade da água para consumo agrícola e humano

Para classificar a qualidade das águas para irrigação optou-se pela utilização do método de Riverside (Figura 4.5) que representa a taxa de adsorção de sódio (SAR) em função dos valores de condutividade elétrica. Da análise do diagrama e de acordo com as classes propostas pela USSL em 1954, é possível afirmar que as águas subterrâneas estão agrupadas da seguinte forma:

- **Classe C2-S1:** 50% do total das amostras apresentam baixo perigo de alcalinização e perigo médio de salinização;
- **Classe C3-S1:** uma amostra (21) com baixo perigo de alcalinização e perigo elevado de salinização.
- **Classe C3-S2:** três amostras (19, 20 e 24) com risco médio de alcalinização e risco elevado de salinização.
- **Classe C3-S3:** uma amostra (25) com riscos elevados de alcalinização e salinização.

A amostra 16 encontra-se no limite das classes C2-S1 e C3-S1, apresentando baixo risco de alcalinização e perigo médio a alto de salinização. Por sua vez, as amostras 9 e 17 excedem os limites da área gráfica, não tendo sido possível projetar as mesmas no diagrama de Riverside.

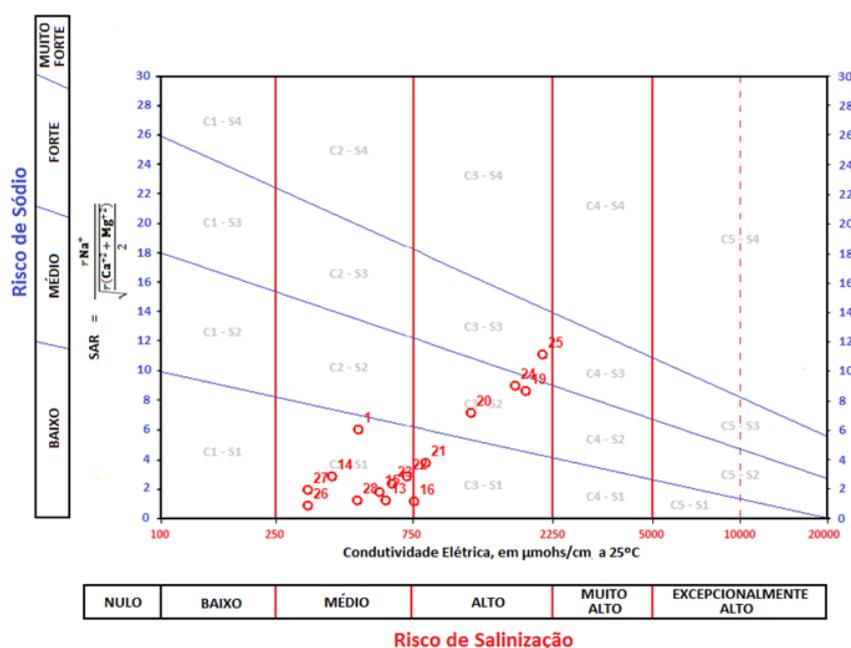


Figura 4.5 - Diagrama Riverside (qualidade da água para fins agrícolas), adaptado de Richards (1954).

De acordo com o *software* Qualigraf pode-se afirmar que para o presente caso de estudo grande parte das águas tem uma qualidade razoável para fins agrícolas. No entanto, há que ter atenção especial às águas localizadas nas classes C3-S3 e C3-S2, pois só podem ser utilizados em solos bem drenados e com boa permeabilidade, devendo-se optar pelo cultivo de espécies vegetais com alta tolerância salina. No entanto, a classificação de Riverside não considera os valores nacionais de referência para aplicabilidade das águas para rega. Para esse efeito recorreu-se ao anexo XVI do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto, estando os limites legais admitidos para determinados componentes presentes na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Qualidade da água destinada a rega (adaptado do Anexo XVI do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto).

Parâmetros		VMR	VMA	Amostras obtidas que não cumprem os requisitos
pH		6,5- 8,4	4,5- 9,0	9, 14, 17
Cl	mg L ⁻¹	70	-	9, 17, 19, 20, 21, 22, 24, 25
NO ₃	mg L ⁻¹	50	-	13, 15, 16, 21, 22, 23, 27, 28
SO ₄	mg L ⁻¹	575	-	9, 17
Al	mg L ⁻¹	5,0	20	(a)
As	mg L ⁻¹	0,1	10	(a)
Ba	mg L ⁻¹	1	-	(a)
Cd	mg L ⁻¹	0,01	0,05	(a)
Co	mg L ⁻¹	0,05	10	(a)
Cr	mg L ⁻¹	0,1	20	(a)
Cu	mg L ⁻¹	0,20	5	(a)
Fe	mg L ⁻¹	5,0	-	17
Mn	mg L ⁻¹	0,20	20	(a)
Pb	mg L ⁻¹	5,0	20	(a)
Zn	mg L ⁻¹	2,0	10	(a)

VMR- Valor máximo recomendado; VMA- Valor máximo admissível; (a)- Todas as amostras cumprem os requisitos de VMA

Analisando a Tabela 4.1 confirma-se que as amostras 9 e 17 são impróprias para rega, tal como foi concluído no diagrama de Riverside (Figura 4.5). No entanto, pela análise da tabela constata-se que a tal como as amostras 9 e 17, a amostra 14 é imprópria para rega, uma vez que não cumpre os limites dos valores máximos admissíveis (VMA) e dos valores máximos recomendados (VMR) de pH. As restantes amostras poderão ser utilizadas para irrigação, embora se tenha de ter em atenção os teores de cloretos que excedem o VMR nas amostras 19, 20, 21 e 22 e os teores de nitratos que estão acima do VMR nas amostras 13, 15, 16, 21, 22, 23 e 28. Além disso, é ainda necessário considerar os elevados riscos de alcalinização e de salinização da amostra 25, como se verifica no diagrama de Riverside (Figura 4.5).

Quanto à classificação das águas subterrâneas para consumo humano, recorreu-se aos limites descritos no Anexo I do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Qualidade das águas subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano (adaptado do Anexo I do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto)

	Unidade	VMR	VMA	Amostras que não cumprem os requisitos
pH	-	6,5- 8,5	-	(a)
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1000	-	9, 17, 19, 20, 24, 25
Cl	mg L^{-1}	200	-	9, 17, 19, 20, 24, 25
NO ₃	mg L^{-1}	25	50	13, 15, 16, 21, 22, 23, 28
SO ₄	mg L^{-1}	150	250	9, 17
As	mg L^{-1}	0,01	0,05	13
Ba	mg L^{-1}	-	0,1	(b)
Cd	mg L^{-1}	0,001	0,005	(b)
Cr	mg L^{-1}	-	0,05	(b)
Cu	mg L^{-1}	0,02	0,05	25
Fe	mg L^{-1}	0,1	0,3	1, 9, 17, 24, 25, 27
Mn	mg L^{-1}	0,05	-	1, 9, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 24, 25
Pb	mg L^{-1}	-	0,05	(b)
Zn	mg L^{-1}	0,5	3,0	(b)

VMR- Valor máximo recomendado; VMA- Valor máximo admissível; (a)- Nenhuma amostra cumpre os requisitos de VMA e VMR; (b)- Todas as amostras cumprem os requisitos de VMA

Pela análise da Tabela 4.2 verifica-se que relativamente ao parâmetro pH nenhuma amostra cumpre os requisitos estabelecidos da qualidade para consumo humano. Por sua vez, os parâmetros condutividade elétrica e cloreto não cumprem os requisitos do VMR para 35 % do total das amostras (9, 17, 19, 20, 24, 25).

Relativamente aos elementos Ba, Cd, Cr, Pb e Zn, verifica-se que todas as amostras cumprem os limites do VMR e VMA. No entanto, é necessária uma atenção especial às concentrações de As na amostra 13, de Cu na amostra 25 e de SO₄ nas amostras 9 e 17.

O Mn é o elemento que não cumpre os limites do VMR e VMA para um maior número de amostras (10). Segundo a OMS (2011), este elemento químico é neurotóxico e põe em risco a saúde humana. De destacar que a concentração deste elemento excede na 12 e 17 vezes vezes o VMR nas amostras 9 e 17 respetivamente.

O nitrato também é importante, uma vez que 7 amostras não cumprem os requisitos do VMR e VMA. De acordo com a OMS (2008), os nitratos são tóxicos e provocam meta-hemoglobinemia (efeito que impossibilita a respiração celular). A meta-hemoglobinemia poderá provocar cianose (alteração da cor da pele) e asfixia. De destacar a amostra 16 em que o teor de NO₃ excede 5,6 vezes o VMR.

Os teores em Fe excedem os valores VMA e VMR em 6 amostras, no entanto segundo a OMS (2008), não existe um limiar de toxicidade associado a este elemento químico.

4.3. Avaliação do grau de contaminação

Os diagramas de Piper e de Stiff são úteis para a classificação das características químicas das águas. No entanto estes diagramas não permitem avaliar o grau de contaminação, uma vez que não têm em conta os teores de metais como por exemplo o Fe e o Mn. Deste modo, surge a necessidade de recorrer ao tratamento estatístico dos dados de forma a caracterizar as diferentes variáveis e a sua correlação, bem como de efetuar uma distribuição espacial dos parâmetros mais importantes de forma a definir a dispersão das concentrações dos elementos.

4.3.1. Análise univariada e bivariada dos dados

Para a análise estatística univariada e bivariada dos dados procedeu-se ao cálculo dos principais parâmetros estatísticos (Mínimo, 1º Quartil, Média, Mediana, 3º Quartil, Máximo, assim como a variância), da matriz de correlação e a definição dos diagramas de extremos e quartis. Para o referido estudo estatístico não foram consideradas as variáveis cujos valores de concentração se encontravam abaixo do valor limite de deteção do método ICP-OES (Ag, Bi, Cr, Li, Sb, Se, Sr, Sn, Ti, Ta, U, V e W).

Optou-se ainda por não incluir o As, Be, Cd, Ce, Mo, Ni, Pb, Te e Y, uma vez que em mais de 60% do total de amostras, estes elementos se encontravam abaixo do valor limite de deteção. Na Tabela 4.3 apresentam-se os parâmetros estatísticos dos restantes elementos.

Tabela 4.3 - Dados estatísticos dos parâmetros físico-químicos, elementos maiores e vestigiais.

	Unidade	Mín	Q1	Média	Mediana	Q3	Máx	Variância	Assim	Curt
pH	-	1,8	4,7	5,1	5,6	5,9	6,0	1,39	-1,84	2,67
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	322,0	482,3	2276,0	731,5	1889,5	14300,0	14715064,00	2,66	6,17
HCO₃	mg L^{-1}	10,0	25,0	38,0	40,0	40,0	100,0	556,00	1,75	1,75
Cl	mg L^{-1}	23,5	48,5	490,2	68,0	346,2	3830,6	1003035,00	2,80	7,47
SO₄	mg L^{-1}	20,9	41,5	201,7	57,7	170,0	1379,8	123164,40	2,81	7,62
NO₃	mg L^{-1}	2,5	15,5	43,4	18,3	67,9	140,2	1448,97	1,13	0,67
NO₂	mg L^{-1}	0,007	0,011	0,123	0,037	0,114	0,879	0,05	2,66	7,39
NH₄	mg L^{-1}	0,027	0,104	1,315	0,885	2,924	3,649	1,82	0,76	-1,14
Na	mg L^{-1}	14,7	35,7	338,5	65,8	228,5	2410,0	462877,10	3,77	5,78
K	mg L^{-1}	1,4	11,5	17,1	13,5	20,2	49,7	149,37	1,69	2,89
Mg	mg L^{-1}	1,2	3,2	5,4	4,4	6,2	18,9	16,67	2,40	6,61
Ca	mg L^{-1}	7,7	21,3	58,8	34,9	51,2	291,0	5614,78	-	5,79
Al	mg L^{-1}	0,10	0,20	2,89	0,50	5,60	12,40	17,78	1,69	1,74
Ba	mg L^{-1}	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,07	0,00	0,56	0,32
Co	mg L^{-1}	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	72,40	-	1,14
Cu	mg L^{-1}	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,17	1686,94	1,41	13,19
Fe	mg L^{-1}	0,02	0,03	1,62	0,09	0,99	18,40	18,63	-	14,78
Mn	mg L^{-1}	0,01	0,03	0,17	0,07	0,18	0,88	0,06	2,14	4,13
P	mg L^{-1}	0,02	0,04	0,17	0,05	0,16	0,71	0,05	-	5,74
Si	mg L^{-1}	2,30	4,95	5,89	5,80	7,00	9,30	2,70	-0,30	0,51
Sr	mg L^{-1}	0,02	0,06	0,26	0,11	0,18	1,64	0,19	2,61	6,31
Zn	mg L^{-1}	0,01	0,01	0,27	0,14	0,39	1,20	0,14	-	2,55

Min – Mínimo; Q1 – 1º quartil; Q3 – 3º Quartil; Máx – Máximo; Assim. – Assimetria; Curt. – Curtose

Da análise da Tabela 4.3 verifica-se que os parâmetros CE, Cl, SO₄, NO₃, NO₂, NH₄, Na, Ca, Al, Fe, Mn, P, Sr e Zn apresentam valores da média mais elevados que os valores da mediana, apontando para a presença de valores anómalos no conjunto de dados em análise. Os compostos Cl (3830,6 mg.L⁻¹), Na (2410 mg.L⁻¹) e SO₄ (1379,8 mg.L⁻¹) são os que apresentam valores de concentração mais elevados. As variáveis CE, HCO₃, Cl, SO₄, NO₂, Na, K, Mg, Al, Cu, Mn, Sr apresentam distribuições do tipo assimétricas positivas, enquanto a variável pH apresenta uma distribuição do tipo assimétrica negativa. A maioria das distribuições são do tipo leptocúrtica (curtose>3).

De forma a avaliar o comportamento dessas variáveis, estas foram representadas graficamente nos diagramas de extremos e quartis segundo dois grupos: os elementos maiores (Figura 4.6) e os elementos menores (Figura 4.7).

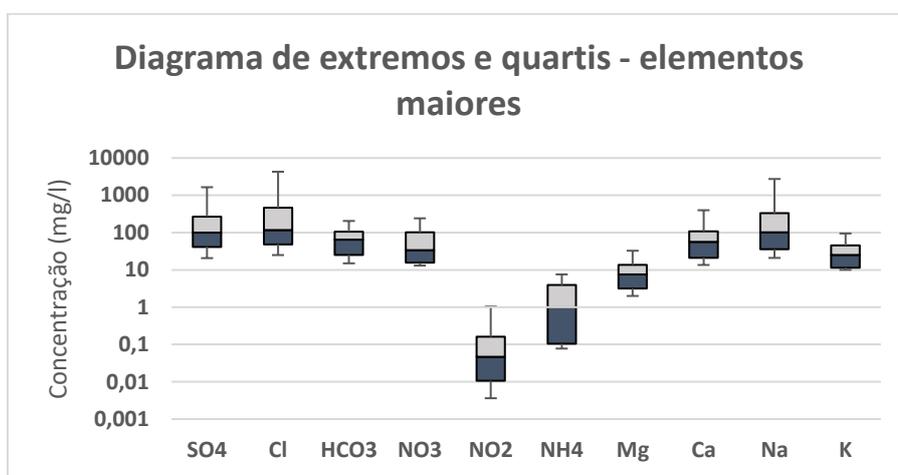


Figura 4.6 - Diagramas de extremos e quartis relativos às variáveis SO₄, Cl, HCO₃, NO₃, NO₂, NH₄, Mg, Ca, Na e K.

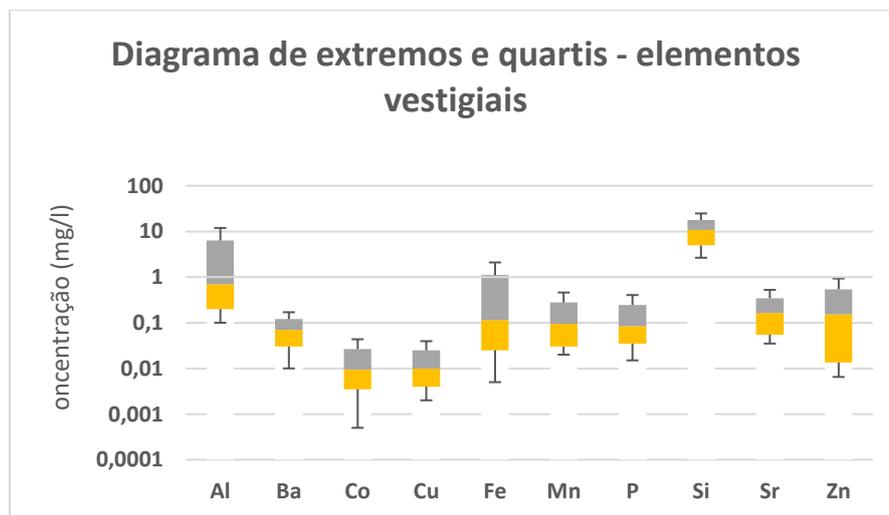


Figura 4.7 - Diagramas de extremos e quartis relativos às variáveis Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mn, P, Si, Sr e Zn.

Para uma análise bivariada dos dados recorreu-se à elaboração da matriz de correlação das variáveis em estudo (Tabela 4.7) segundo o coeficiente de Pearson. Este coeficiente é uma medida estatística que mede o grau de correlação entre um par de variáveis e cujos valores estão compreendidos num intervalo entre -1 e 1. Os valores positivos indicam uma correlação linear positiva, isto é, à medida que o valor de uma variável aumenta, o valor da segunda também aumenta. Para valores negativos acontece o inverso, ou seja, à medida que se dá o aumento do valor de uma variável, a outra tem tendência a diminuir. Quanto mais próximo o coeficiente de correlação de 1 ou -1, mais forte será o valor de correlação.

Segundo Evans (1996), para intervalos de valores positivos e negativos tem-se que:

- 0 - 0,19, uma correlação muito fraca;
- 0,2- 0,39, uma correlação fraca;
- 0,4-0,59, uma correlação moderada;
- 0,6-0,79, uma correlação forte;
- 0,8- 1,0, uma correlação muito forte.

Tabela 4.4 - Matriz de correlação das variáveis estudadas para as amostras de água.

	pH	CE	HCO ₃	Al	Ba	Ca	Cl	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	NH ₄	NO ₂	NO ₃	P	Si	SO ₄	Sr	Zn	
pH	1,00																						
σ	-0,87	1,00																					
HCO ₃	0,39	-0,37	1,00																				
Al	-0,94	0,97	-0,49	1,00																			
Ba	0,34	-0,52	0,18	-0,56	1,00																		
Ca	-0,87	0,99	-0,27	0,97	-0,49	1,00																	
Cl	-0,87	0,99	-0,37	0,98	-0,52	0,98	1,00																
Co	-0,87	0,94	-0,47	0,94	-0,68	0,93	0,95	1,00															
Cu	0,11	-0,08	-0,22	-0,27	-0,34	-0,13	-0,06	0,06	1,00														
Fe	-0,76	0,88	-0,30	0,89	-0,47	0,88	0,93	0,89	-0,02	1,00													
K	-0,73	0,91	-0,27	0,92	-0,51	0,92	0,89	0,87	-0,11	0,77	1,00												
Mg	-0,79	0,93	-0,26	0,90	-0,50	0,96	0,94	0,94	-0,01	0,91	0,88	1,00											
Mn	-0,81	0,96	-0,41	0,92	-0,61	0,93	0,96	0,96	0,16	0,89	0,85	0,92	1,00										
Na	-0,88	1,00	-0,37	0,98	-0,53	0,98	0,99	0,94	-0,08	0,88	0,90	0,92	0,96	1,00									
NH ₄	-0,10	0,22	-0,22	0,26	-0,38	0,20	0,28	0,28	0,46	0,38	0,23	0,24	0,36	0,22	1,00								
NO ₂	0,03	0,14	0,51	0,91	-0,10	0,21	0,15	0,36	-0,09	0,18	0,12	0,25	0,10	0,13	0,08	1,00							
NO ₃	0,17	-0,29	0,43	-0,20	0,25	-0,15	-0,30	-0,25	-0,26	-0,27	-0,08	-0,09	-0,33	-0,30	-0,14	0,02	1,00						
P	0,05	-0,06	0,13	0,94	-0,67	-0,07	-0,07	0,88	-0,16	-0,05	0,15	-0,15	-0,17	-0,06	0,38	-0,36	0,17	1,00					
Si	-0,08	0,18	-0,03	0,00	-0,31	0,14	0,18	0,32	-0,08	0,17	0,27	0,16	0,06	0,19	0,10	-0,06	-0,26	0,61	1,00				
SO ₄	-0,86	0,99	-0,37	0,98	-0,51	0,98	1,00	0,94	-0,07	0,93	0,89	0,95	0,96	0,99	0,26	0,15	-0,30	-0,07	0,17	1,00			
Sr	-0,88	0,99	-0,30	0,98	-0,51	1,00	0,99	0,94	-0,11	0,89	0,90	0,95	0,94	0,99	0,22	0,21	-0,22	-0,07	0,18	0,99	1,00		
Zn	-0,84	0,91	-0,50	0,90	-0,46	0,87	0,90	0,88	-0,04	0,74	0,75	0,76	0,87	0,92	0,22	0,09	-0,40	-0,14	0,15	0,89	0,89	1,00	

Da análise da Tabela 4.4 confirma-se que as variáveis Na, Cl, Ca, Mg, K, e SO₄ estão fortemente correlacionadas entre si. Este grupo não possui uma correlação significativa com as variáveis NH₄, NO₃, HCO₃ e NO₂.

Relativamente aos elementos menores verifica-se, no geral, uma forte correlação positiva entre as variáveis Co, Fe, Mn, Sr, Zn. Este grupo de variáveis possui também uma correlação positiva muito forte com o primeiro grupo de elementos maiores, mencionado anteriormente, embora a variável Zn possua, comparativamente às restantes, uma correlação positiva moderada com as variáveis Fe, K e Mg.

Importa ainda referir que as variáveis HCO₃ e NO₂ apresentam uma correlação positiva moderada entre si, tal como acontece entre os elementos Si e P.

A variável condutividade elétrica possui uma correlação positiva muito forte com o Al, Ca, Cl, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, SO₄ e Sr, podendo-se afirmar que para valores elevados de condutividade elétrica está associado o aumento de teores dos elementos químicos referidos.

De salientar ainda o facto de o pH possuir uma correlação negativa muito forte com a condutividade elétrica e com as variáveis Al, Ca, Cl, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, SO₄ e Sr, significando que os valores de concentrações mais elevados ocorrem em meio mais ácido, favorecendo a sua mobilidade e dispersão.

4.3.2. Aplicação da análise estatística multivariada

4.3.2.1. Classificação Hierárquica Ascendente

Para além da análise da matriz de correlação (Tabela 4.4), foi também elaborado um estudo de Análise de Classificação Hierárquica Ascendente (CHA), com o intuito de identificar a existência de uma estrutura nos dados. Na elaboração da análise de Classificação Hierárquica Ascendente utilizou-se como regra de agrupamento, a medida de distância o coeficiente de correlação "1-r Pearson". A Figura 4.8 mostra os resultados do tratamento estatístico com o objetivo de caracterizar similaridades entre os diferentes parâmetros determinados (Modo R).

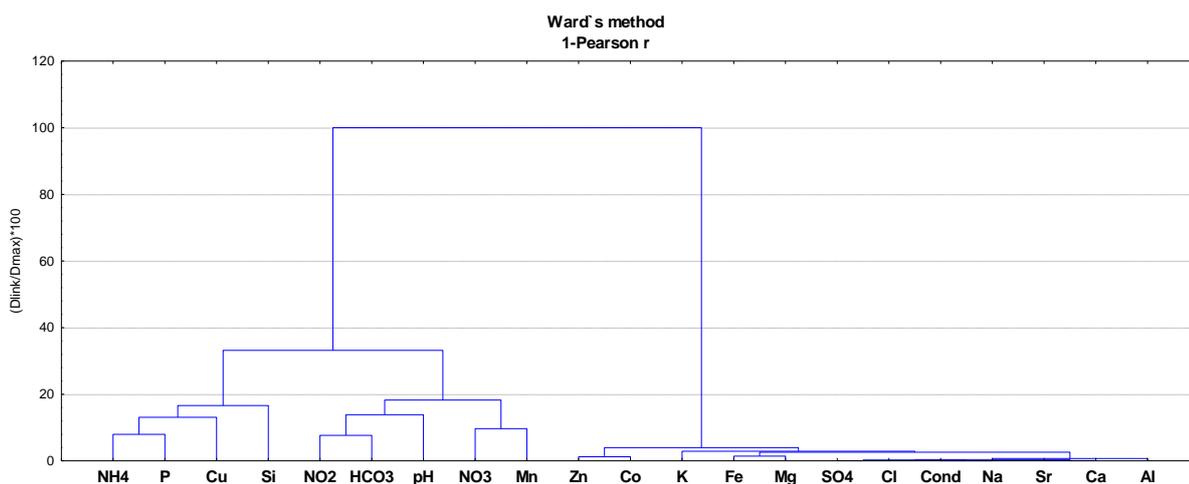


Figura 4.8 - Dendrograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo R.

Os resultados em Modo R permitem identificar dois grandes “clusters” (ou grupos):

- O primeiro grupo (Grupo 1) é constituído pelas variáveis (NH₄, P, Cu, Si), (NO₂, HCO₃, pH, NO₃ e Mn), marcando claramente a importância da atividade agrícola;
- O segundo grupo (Grupo 2) - composto pelas variáveis Zn, Co, K, Fe, Mg, SO₄, Cl, Condutividade, Na, Sr, Ca e Al), está relacionado com a contaminação associada à indústria;

Relativamente aos resultados em Modo Q (Figura 4.9) é possível separar claramente dois grandes grupos:

- o primeiro grupo (grupo A) destaca claramente as amostras (14), (28, 22, 21, 26, 23, 15, 16, 13).
- o segundo grupo (grupo B) destaca as amostras 27, 19, 24, 25, 17, 9, (20, 1).

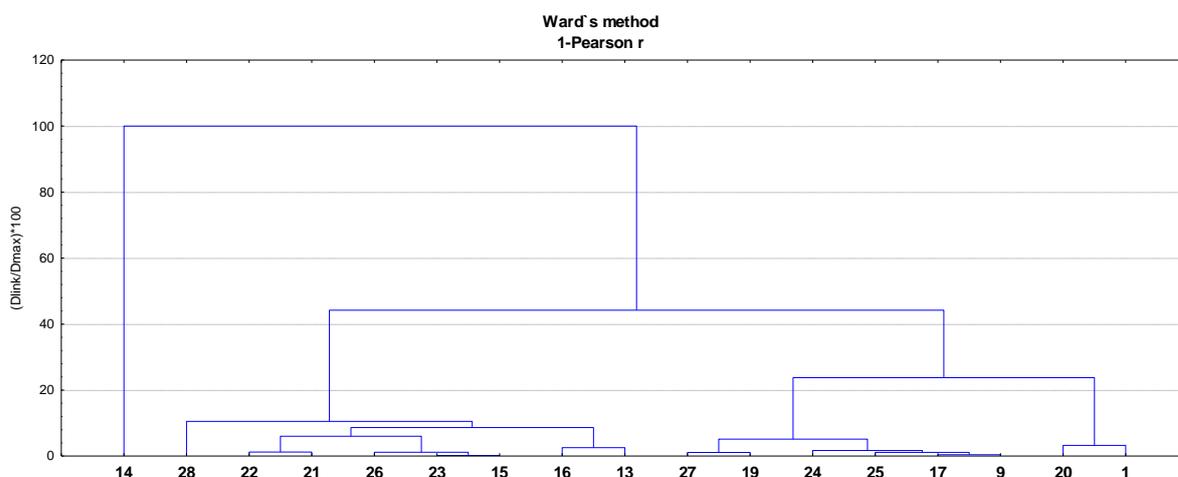


Figura 4.9 – Dendrograma resultante da aplicação da Classificação Hierárquica Ascendente em Modo Q.

Na Tabela 4.5 apresentam-se os dados estatísticos das variáveis pH, condutividade e dos elementos maiores e vestigiais referentes aos dois grupos identificados na Figura 4.9.

Da análise da Tabela 4.5 conclui-se que o grupo B está relacionado com a contaminação associada aos processos industriais, uma vez que apresenta elevados teores médios de CE (4176,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), Cl (975,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO₄ (376,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na (669,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K (20,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Mg (7,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Ca (87,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Al (3,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Co (0,01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Cu (0,03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe (3,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Sr (0,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Zn (0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). As restantes variáveis traduzem contaminação de origem agrícola, embora com menor relevância.

Relativamente ao grupo A, verifica-se um conjunto de amostras com teores médios de contaminação de origem industrial mais baixos, comparativamente ao grupo B. No entanto, os teores médios de pH (5,3), HCO₃ (32,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO₃ (67,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO₂ (0,14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Mn (0,04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e P (0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) destacam-se, indicando assim, uma maior contribuição da contaminação de origem agrícola comparativamente ao grupo B.

Tabela 4.5 - Dados estatísticos dos parâmetros físico-químicos, elementos maiores e vestigiais dos grupos identificados pelo Modo Q.

Variável	Grupo A			Grupo B		
	Média	Variância	Desvio Padrão	Média	Variância	Desvio Padrão
pH	5,3	0,5	0,7	4,8	2,4	1,6
CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	587,1	24437	156,3	4176,7	26259658	5124,4
HCO₃ (mg.L⁻¹)	32,2	817,3	28,6	6,25	173	13,2
Cl (mg.L⁻¹)	58,5	703,4	26,5	975,5	1684885	1298,0
SO₄ (mg.L⁻¹)	46,0	233,2	15,3	376,3	203786	451,4
NO₃ (mg.L⁻¹)	67,2	1408,4	37,5	16	92,4	9,6
NO₂ (mg.L⁻¹)	0,14	0,08	0,3	0,11	0,02	0,16
NH₄ (mg.L⁻¹)	0,86	1,16	1,01	1,82	2,06	1,4
Na (mg.L⁻¹)	44,0	398,2	20,0	669,8	775802	880,8
K (mg.L⁻¹)	13,7	37,4	6,1	20,5	252	15,9
Mg (mg.L⁻¹)	3,9	2,3	1,5	7,1	28,2	5,3
Ca (mg.L⁻¹)	33,3	192,5	13,9	87,6	10145	100,7
Al (mg.L⁻¹)	1,13	1,24	1,1	3,8	23,7	4,9
Co (mg.L⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Cu (mg.L⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06
Fe (mg.L⁻¹)	0,07	0,00	0,06	3,3	32,36	5,7
Mn (mg.L⁻¹)	0,04	0,00	0,02	0,03	0,17	0,3
P (mg.L⁻¹)	0,5	0,20	0,5	0,3	0,08	0,06
Si (mg.L⁻¹)	5,6	2,3	4,9	6,2	2,9	1,7
Sr (mg.L⁻¹)	0,1	0,00	0,05	0,4	0,3	0,6
Zn (mg.L⁻¹)	0,09	0,01	0,13	0,5	0,2	0,4

Da análise comparativa da Tabela 4.5 com as figuras 4.8 e 4.9 conclui-se que o Grupo B (Modo Q), constituído pelas amostras 1, 9, 17, 19, 20, 24, 25 e 27 corresponde ao grupo 2 (Modo R), definido pelas variáveis Zn, Co, K, Fe, Mg, SO₄, Cl e CE e que estão relacionados com contaminação de origem industrial.

Por outro lado, o Grupo A (Modo Q) é constituído pelas amostras 13, 14, 15, 16, 21, 22, 23, 26 e 28, correspondendo por sua vez ao grupo 1 (Modo R). Este grupo de amostras traduz contaminação de origem agrícola, uma vez que agrupa as variáveis NH₄, P, Cu, NO₂, HCO₃, pH, NO₃, e Mn.

4.4. Distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos analisados

4.4.1. Contaminação inorgânica

Os dados estatísticos univariados e bivariados apenas forneceram dados sobre a forma de correlação entre as variáveis em estudo e informações sobre possíveis processos hidroquímicos que afetam as águas estudadas. A cartografia pontual das variáveis em estudo permite avaliar a distribuição espacial das variáveis e avaliar a extensão da contaminação na área em estudo.

De forma a proceder à cartografia, os dados de amostragem dos elementos analisados foram agrupados em oito classes de acordo com os percentis P_5 , P_{25} , P_{50} , P_{75} , P_{90} , P_{95} , P_{97} e o valor máximo amostrado (Figura. 4.10 à Figura. 4.21). Para as variáveis pH, HCO_3 , NO_2 e Mn, os dados foram agrupados em cinco classes, uma vez que os valores dos percentis P_5 , P_{25} , P_{50} e P_{75} eram idênticos.

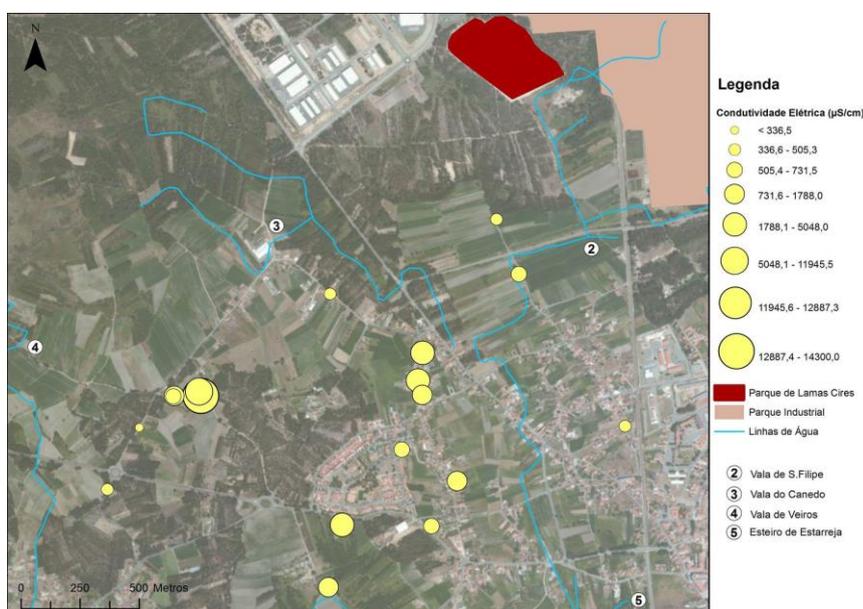


Figura 4.10 - Cartografia pontual dos valores da variável condutividade elétrica (CE).

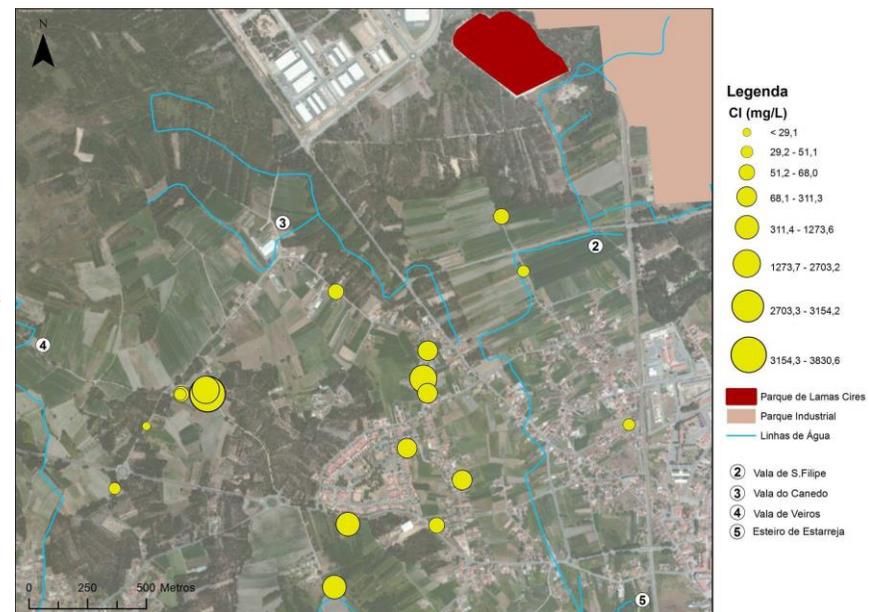
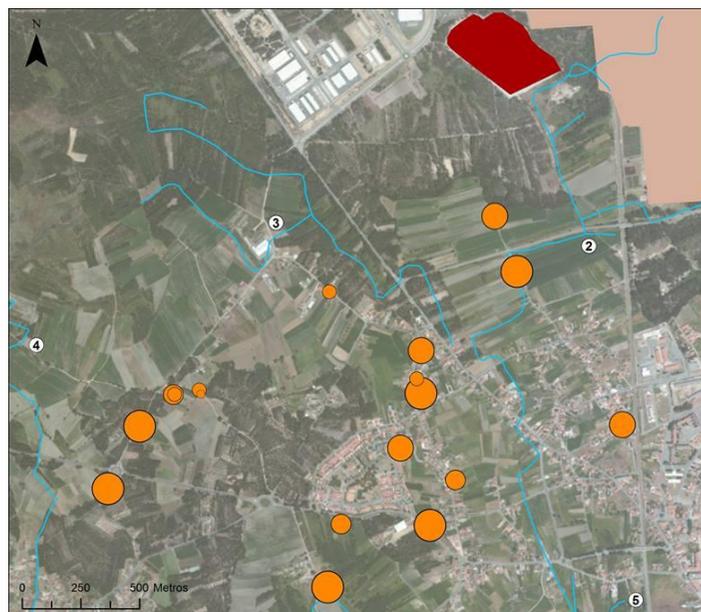


Figura 4.11 - Cartografia pontual dos valores das variáveis pH e Cl.

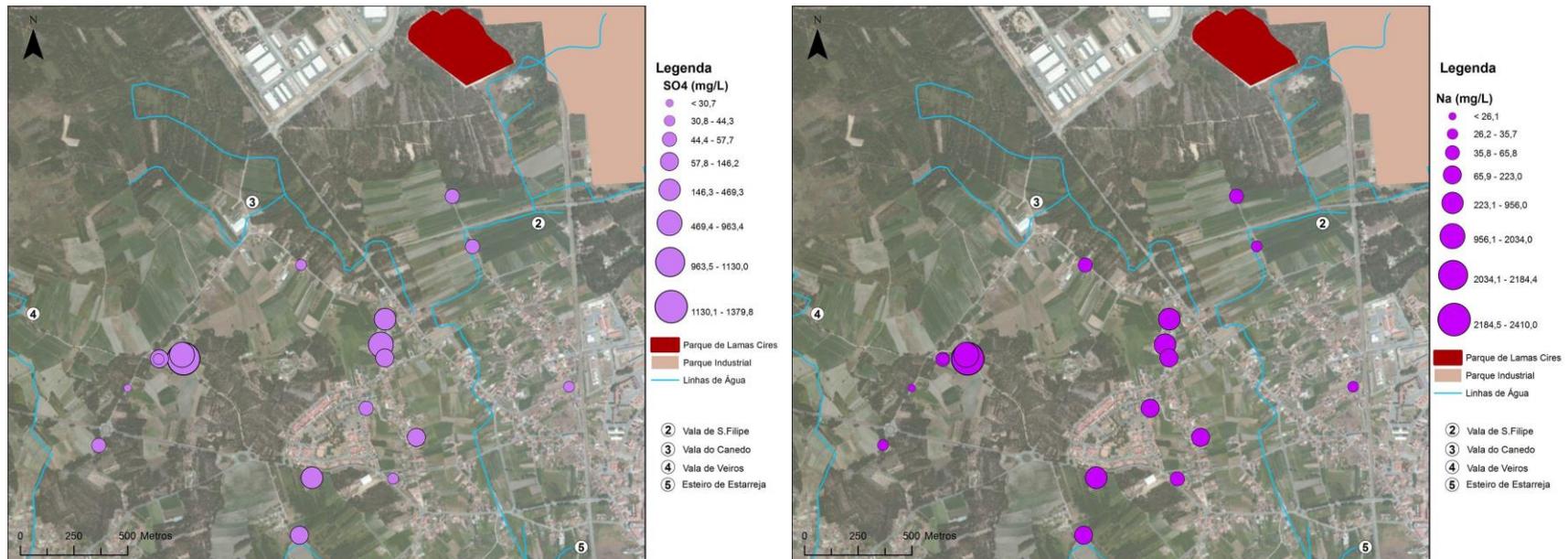


Figura 4.12 - Cartografia pontual dos valores das variáveis SO₄ e Na.

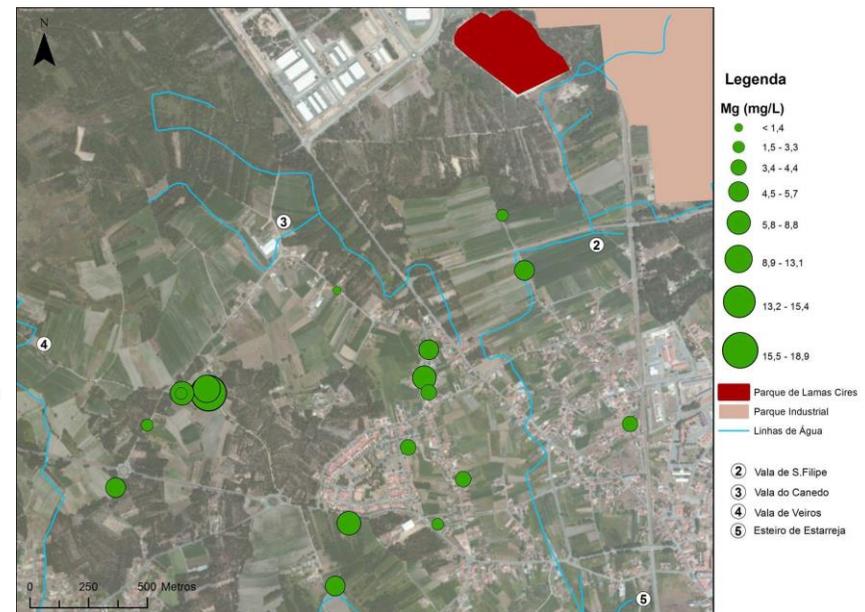
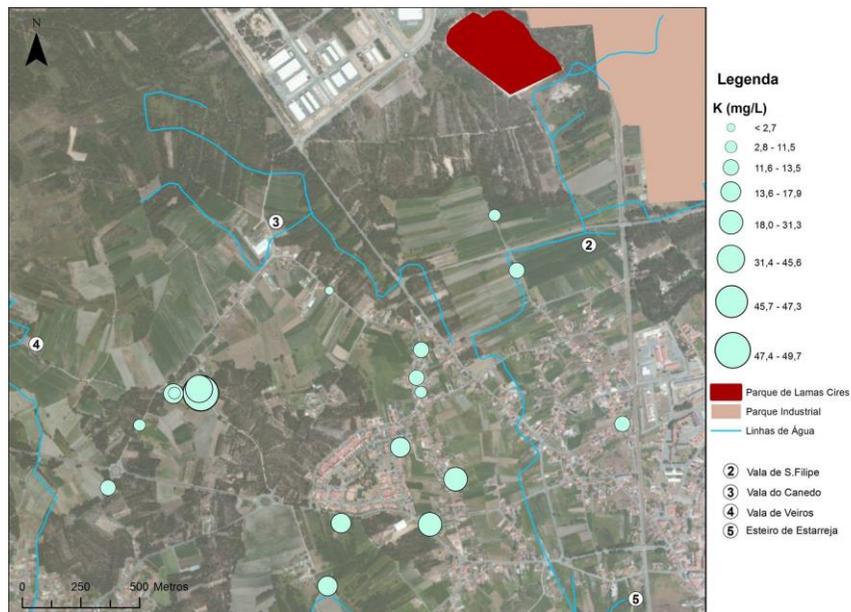


Figura 4.13 - Cartografia pontual dos valores das variáveis K e Mg

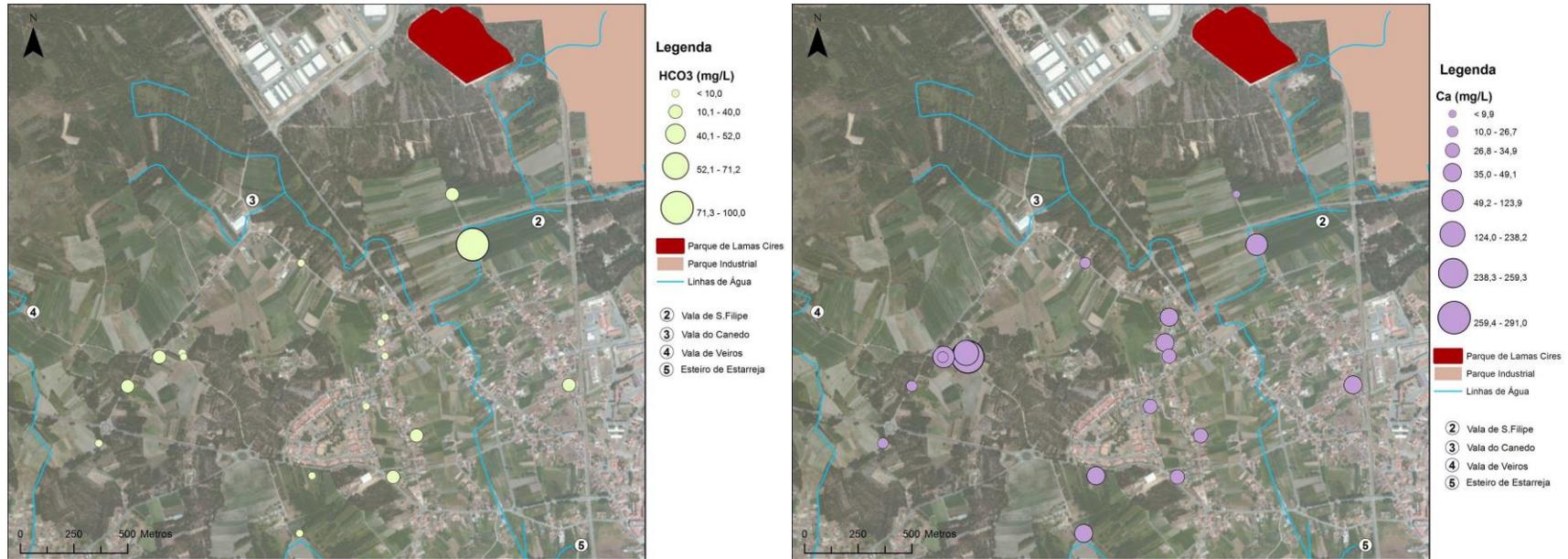


Figura 4.14 - Cartografia pontual dos valores das variáveis HCO₃ e Ca.

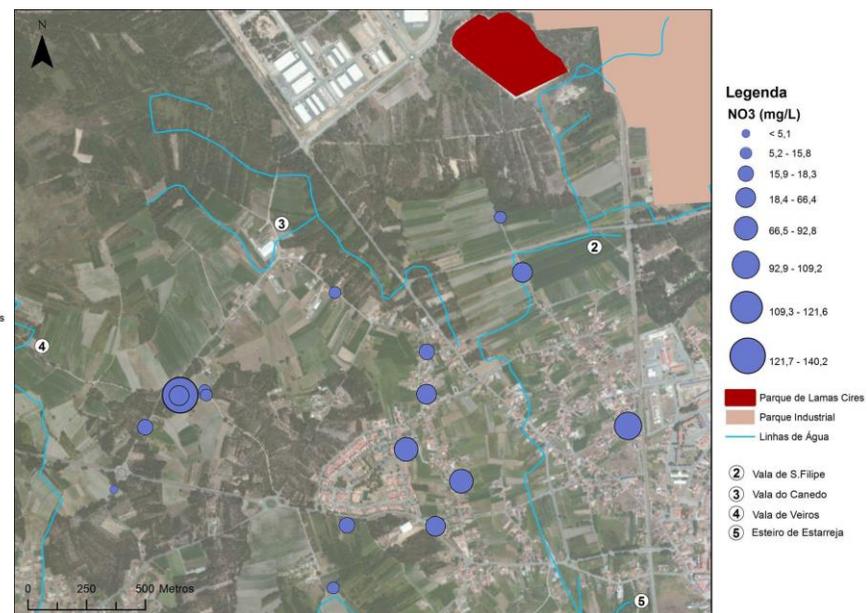
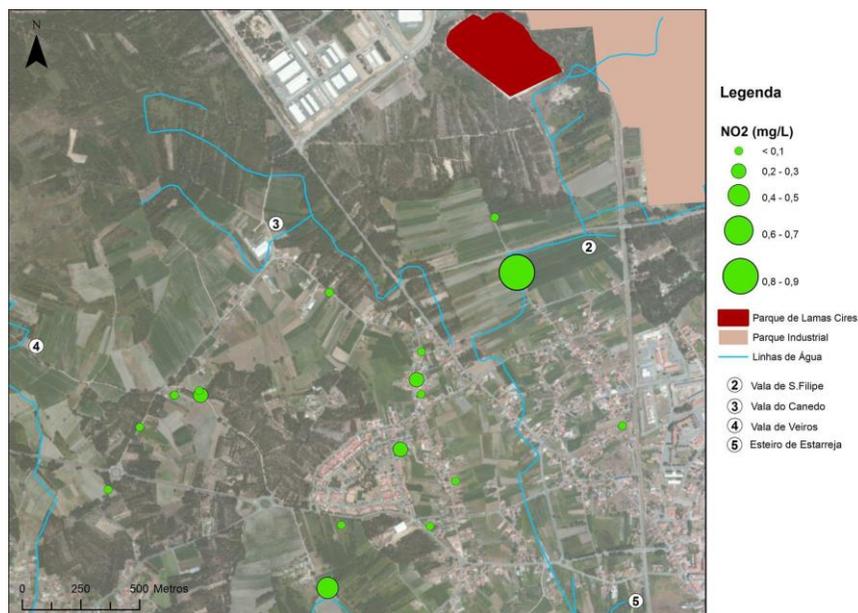


Figura 4.15 - Cartografia pontual dos valores das variáveis NO₂ e NO₃.

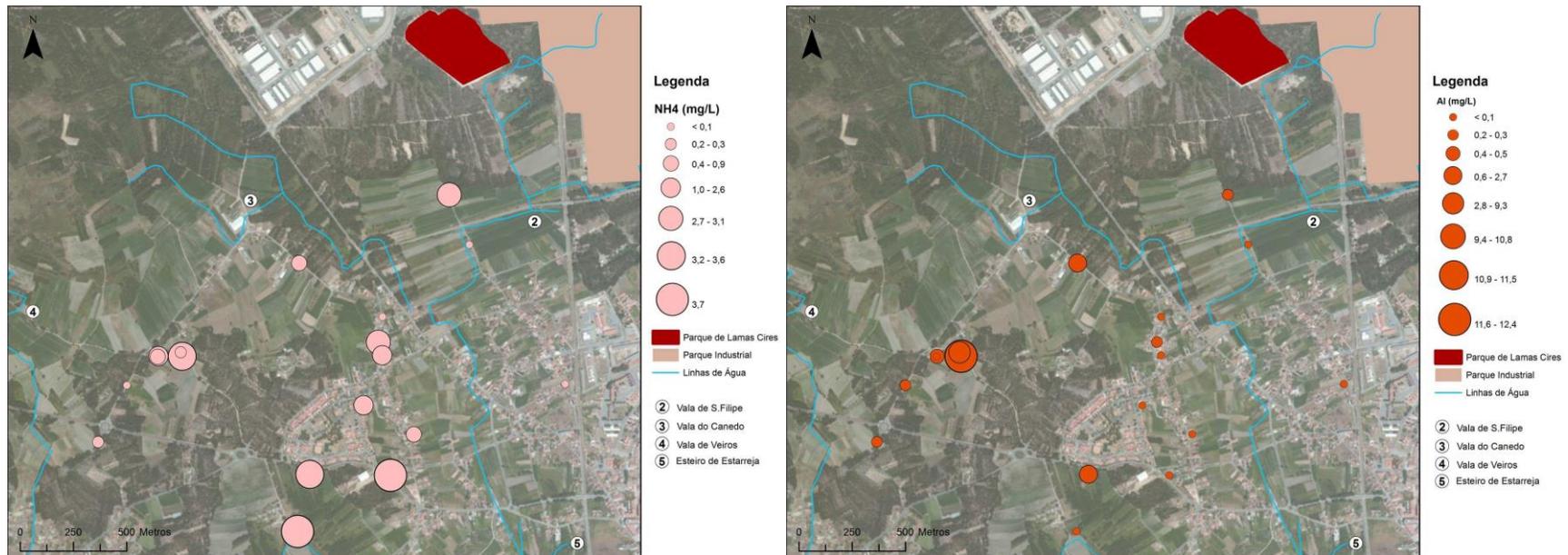


Figura 4.16 - Cartografia pontual dos valores das variáveis NH₄ e Al.

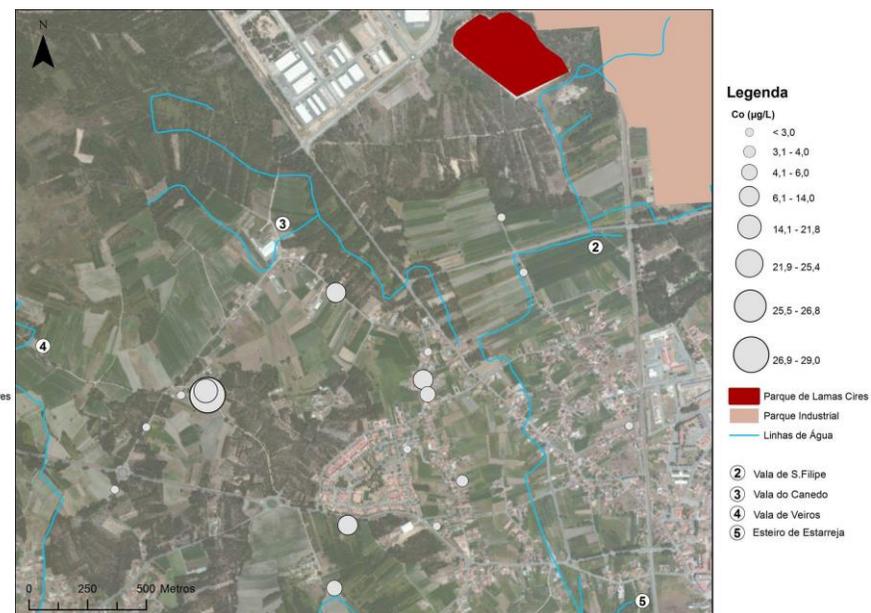
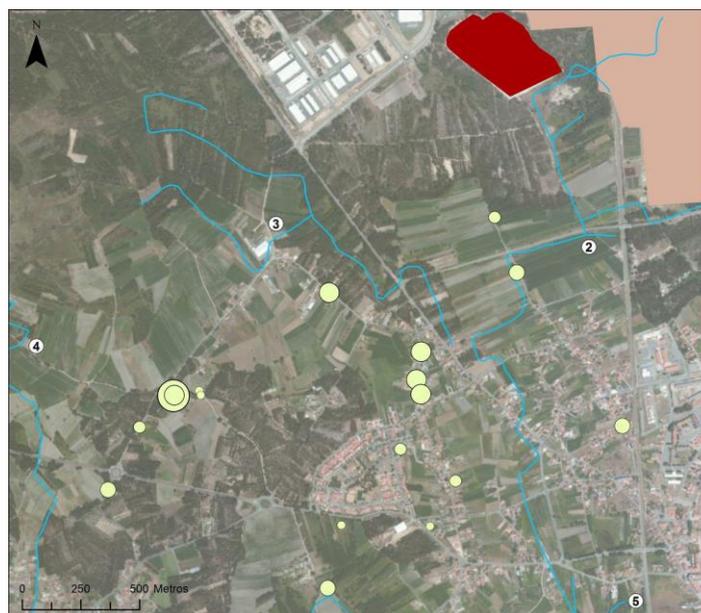


Figura 4.17 - Cartografia pontual dos valores das variáveis Ba e Co.

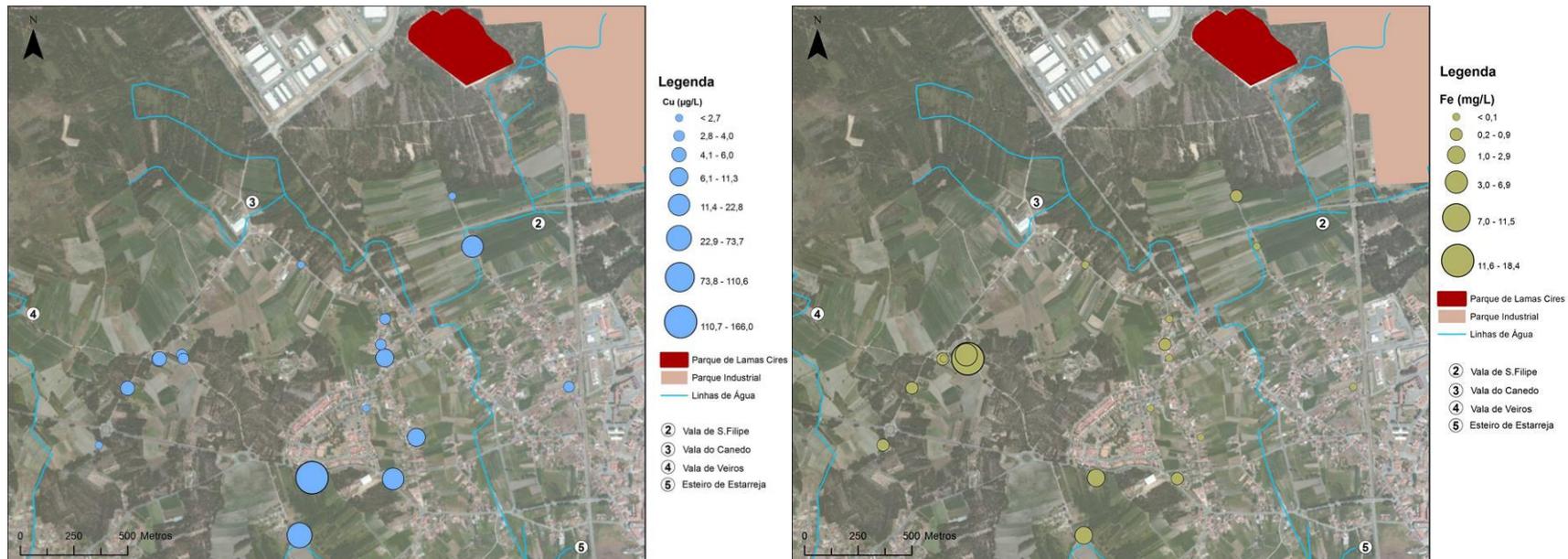


Figura 4.18 - Cartografia pontual dos valores das variáveis Cu e Fe.

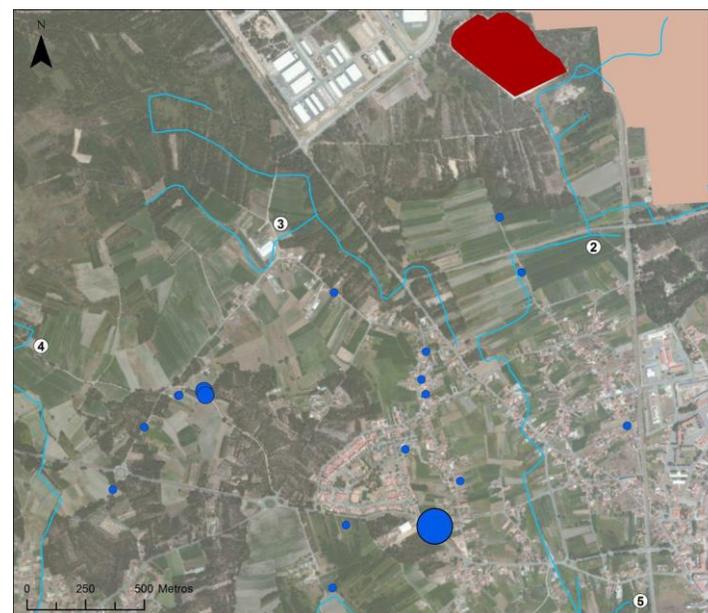
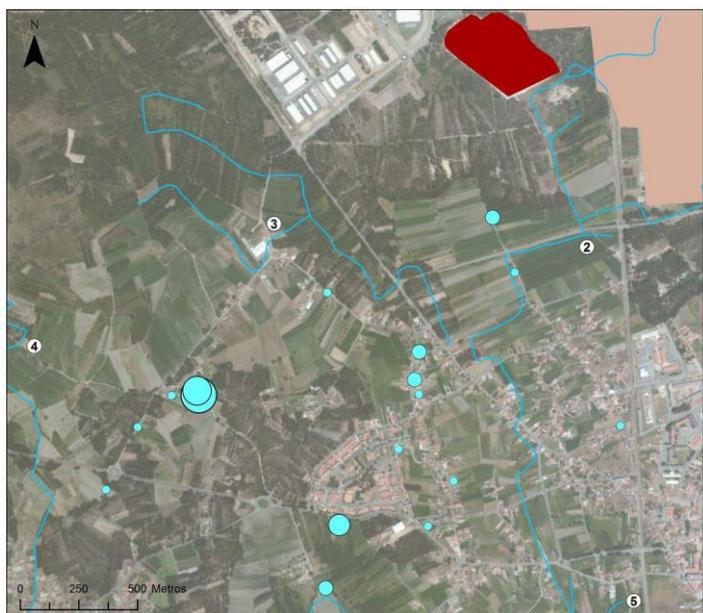


Figura 4.19 - Cartografia pontual dos valores das variáveis Mn e P.

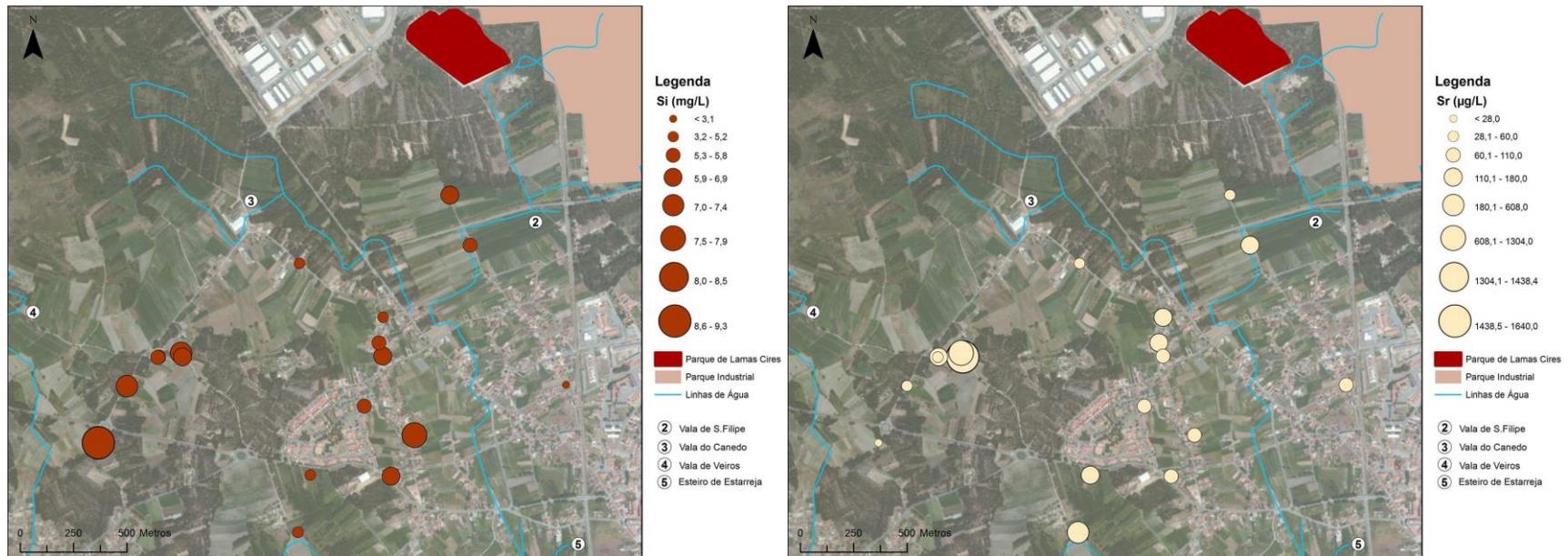


Figura 4.20 - Cartografia pontual dos valores da variáveis Si e Sr.

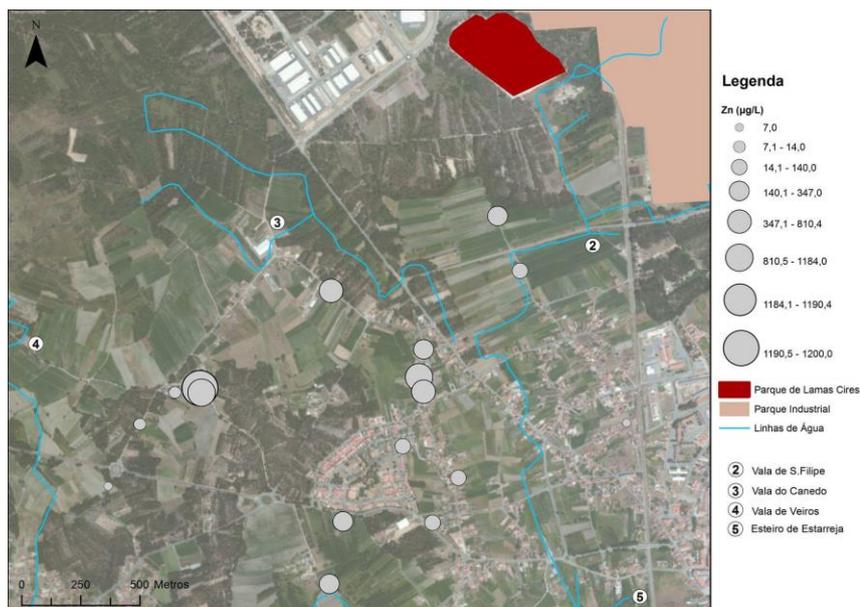


Figura 4.21 - Cartografia pontual dos valores da variável Zn.

Analisando as Figuras 4.10 à 4.21 é possível afirmar que todas as amostras são influenciadas quer pela contaminação industrial, quer pela contaminação agrícola, sendo que o comportamento dos valores está controlado pela direção da rede de fluxo local.

As amostras 9 e 17 situam-se em zonas pontuais de elevada contaminação, de onde se destacam os valores baixos de pH (Figura 4.11a) e altas concentrações de Cl (Figura 4.11b), SO_4 (Figura 4.12a), Na (Figura 4.12b), K (Figura 4.13a), Mg (Figura 4.13b), Ca (Figura 4.14b), de metais pesados como o Al (Figura 4.16b), Co (Figura 4.17b), Fe (Figura 4.18b), Mn (Figura 4.19a), Sr (Figura 4.20b) e Zn (Figura 4.21), além dos elevados valores de CE (Figura 4.10) pelo que se justifica uma análise detalhada sobre os possíveis focos de contaminação que afetam estas águas.

Constata-se também que teores em NO_3 (Figura 4.15b) e K (Figura 4.13a), estão associados a terrenos com intensa atividade agrícola. As amostras 15, 16, 28, 21 e 22 destacam-se das restantes, uma vez que apresentam os teores mais elevados de NO_3 . Relativamente ao K, as maiores concentrações apresentam-se nas amostras 9 e 17, sendo ainda de destacar as amostras 21 e 23.

As amostras 23, 24 e 25 apresentam os teores mais elevados de NH_4 (Figura 4.16) e Cu (Figura 4.18a). A primeira amostra mencionada possui ainda a concentração mais elevada de P (Figura 4.19b) de toda a campanha de amostragem. Estas três amostras refletem igualmente contaminação de origem agrícola.

Neste trabalho a análise da distribuição dos elementos químicos inorgânicos nas amostras de água, será realizada tendo em consideração a divisão em quatro setores de acordo com a sua localização geográfica e do tipo e grau de contaminação (Figura 4.1), sendo eles: (Setor I) zona sul e sudeste do parque de lamas da empresa CIRES; (Setor II) zona proximal entre a vala do Canedo e a vala de S. Filipe; (Setor III) zona de transição entre a vala do Canedo, a vala de Veiros e o esteiro de Estarreja; (Setor IV) zona de transição entre a vala do Canedo e a vala de Veiros.

4.4.1.1. Zona sul e sudeste do parque de lamas da empresa CIRES (Setor I)

Para deduzir os principais focos de contaminação neste setor serão consideradas as amostras 1, 13 e 28. As duas primeiras amostras foram recolhidas em poços de grande diâmetro localizados em zonas agrícolas, enquanto a amostra 28 foi recolhida num furo, em ambiente urbano. A amostra 1 localiza-se a 580 metros a sul do parque de lamas da empresa CIRES e a 355 metros a oeste da vala de S. Filipe. Da análise química verificou-se que esta água possui uma fácies hidroquímica cloretada sódica, apresentando um valor de condutividade $483 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A amostra 13 foi recolhida 75 metros a sul da vala de S. Filipe e possui valor de condutividade $602 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Verifica-se que é a amostra que apresenta o valor de pH mais elevado (6,0). Comparativamente à amostra 1, verifica-se que este ponto de amostragem possui concentrações mais elevadas em As, Ba, Ca, Cu, K, Mg, NO_3 , NO_2 , e Sr, destacando-se o As por apresentar uma concentração elevada ($0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), no entanto, verificam-se concentrações inferiores de Al, Cl, Co, Fe, Mn, Si, SO_4 e Zn.

A diminuição dos teores de Cl e Na e o aumento da concentração de Ca permitem classificar a fácies hidroquímica desta água como bicarbonatada cloretada calco sódica.

A composição química de ambas as amostras traduz a influência dos efluentes das unidades industriais QUIMIGAL e UNITECA, sendo que a vala de S. Filipe, que drena esta zona, foi usada durante anos como recetor direto dos efluentes líquidos de ambas as unidades industriais.

A influência das lamas do parque da CIRES, constituídas essencialmente por hidróxido de cálcio, também se faz sentir pelo aumento das concentrações de Ca e de HCO_3 e do valor de pH.

As concentrações de NH_4 , NO_3 , NO_2 , SO_4 e K em ambas as amostras poderão estar relacionadas com os processos industriais associados à produção de adubos, não sendo de descartar a possibilidade de contaminação agrícola, derivada ao uso de fertilizantes.

A amostra 28 foi recolhida a 53 metros a oeste do caminho-de-ferro e encontra-se afastada do CQE e da vala de S. Filipe. Esta amostra apresenta valores de condutividade elétrica e de pH semelhantes aos medidos na amostra 1, no entanto apresenta uma fácies hidroquímica cloretada sulfatada calco sódica. Do conjunto de amostras analisadas é a que possui teores mais baixos de NH_4 ($0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Cl ($30,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($33,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($30,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe ($0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Zn ($0,007 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sendo indicativo de uma menor contaminação de natureza industrial. Esta amostra apresenta o segundo teor mais elevado de NO_3 ($102 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de todo o conjunto de amostragem, o que pode estar associado à influência da contaminação agrícola.

4.4.1.2. Zona proximal entre a vala do Canedo e a vala de S. Filipe (Setor II)

Este setor compreende as amostras 14, 19 e 20 que, tal como foi referido anteriormente, possuem fácies cloretadas sódicas.

A amostra 14 localiza-se nas proximidades da vala do Canedo, numa área agrícola. É a terceira amostra com condutividade elétrica mais baixa ($391 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), possui um nível de contaminação não muito elevado, sendo o valor de pH o principal condicionante da aplicabilidade desta água para fins domésticos e agrícolas. Dos resultados obtidos destacam-se as concentrações em Cl ($63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe ($0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO_3 ($12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Sr ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Zn ($0,431 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A amostra 19 situa-se numa zona urbanizada, a sudeste da amostra 14, a sul da vala do Canedo e a oeste da vala de S. Filipe, tendo sido recolhida num furo de captação de água subterrânea. Caracteriza-se por ser uma água com elevada mineralização ($1826 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e com um valor de pH de 5,6. Aparenta sofrer influência direta do CQE, através da dispersão dos contaminantes segundo a direção de fluxo das valas do Canedo e de S. Filipe. Os valores elevados de condutividade refletem as concentrações elevadas em Cl ($311 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($234 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($209 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Sr ($0,13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). As concentrações de K ($13,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e NO_3 ($66,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) podem ser indicativas de contaminação agrícola.

A amostra 20 localiza-se a sul da amostra 19 numa zona urbana e tal como esta, possui elevada mineralização ($1182 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Comparativamente à amostra 19, possui um valor de pH ligeiramente superior (5,9). Os valores registados refletem igualmente uma possível influência de contaminação proveniente do CQE, apresentando igualmente valores elevados de Cl ($234 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($157 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($111 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Sr ($0,11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) mas ligeiramente inferiores aos da amostra 19. Os resultados obtidos sugerem uma atenuação dos teores de contaminação industrial em direção a sul. Em contrapartida, verifica-se um aumento das concentrações de NH_4 ($1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO_2 ($0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO_3 ($37,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) que podem estar associados a uma fonte de contaminação de origem agrícola. Por outro lado, verifica-se igualmente um aumento dos teores de Fe e Zn, que por sua vez, podem estar relacionados com uma área de maior tráfego automóvel.

4.4.1.3. Zona de transição entre as valas do Canedo e de S. Filipe e o Esteiro de Estarreja

(Setor III)

Neste setor localizam-se os pontos de amostragem 21, 22, 23, 24 e 25. Estas amostras foram recolhidas a sul das amostras 19 e 20 e a oeste da vala de S. Filipe, representando este setor uma zona de transição entre a vala do Canedo e de S. Filipe e o Esteiro de Estarreja. Todas as amostras possuem fácies hidroquímicas cloretadas sódicas.

A amostra 22 localiza-se a sudoeste do ponto de amostragem 20 e foi recolhida em zona urbana com presença de alguns campos agrícolas. Trata-se de uma água menos mineralizada que a amostra 20 ($712 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), possuindo um valor de pH de 5, 6. Esta amostra traduz uma diminuição da contaminação com origem provável do CQE associada à dispersão dos contaminantes da vala do Canedo em direção a sudoeste, onde se denota a diminuição das concentrações de Cl ($95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe ($0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Sr ($0,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Zn ($0,14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Comparativamente à amostra 20 há um aumento de teores de K ($4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e NO_3 ($87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) refletindo uma possível contaminação com origem nas atividades agrícolas.

As amostras 21 e 23 foram recolhidas em locais com características semelhantes às da amostra 22 (ambiente urbano com presença de campos de cultivo).

A amostra 21 localiza-se a nordeste da amostra 23, apresentando um cariz mais ácido e uma maior mineralização. Comparativamente à amostra 23 possui teores mais elevados de Ca ($33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Cl ($110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Co ($0,004 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Mn ($0,07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO_3 ($69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Si ($7,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Sr ($0,11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Zn ($0,123 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Por sua vez, a amostra 23 apresenta concentrações mais elevadas de Cu ($0,02 \mu\text{g}/\text{L}$), Fe ($0,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e NH_4 ($3,61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sendo aquela que apresenta a concentração mais elevada de P ($0,71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de todos os pontos amostrados.

A amostra 25 localiza-se a sudoeste da amostra 22 e foi recolhida de um furo numa área agrícola. Apresenta um valor de pH de 5,3 e possui elevada mineralização, sendo a terceira amostra com maior valor de condutividade elétrica ($2080 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). O aumento do teor de mineralização é traduzido por um aumento das concentrações de Cl ($508 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe ($2,11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Mn ($0,38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Zn ($0,271 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta amostra possui ainda a maior concentração de Cu ($0,166 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de entre as amostras analisadas.

A amostra 24 foi recolhida numa linha de água, a sudoeste do ponto de amostragem 25 e apresenta uma mineralização inferior ($1674 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ao desta e um valor de pH de 5,9. É a amostra de água que possui o maior teor de NH_4 ($3,65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e a segunda com maior concentração em NO_2 ($0,44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Estes parâmetros, em conjugação com os teores de NO_3 ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e K ($14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), poderá indicar a influência da atividade agrícola. Esta amostra possui ainda concentrações significativas de Cl ($381 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($223 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e SO_4 ($146,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

4.4.1.4. Zona de transição entre a vala do Canedo e a vala de Veiros (Setor IV)

Este setor compreende as amostras 9, 15, 16, 17, 26 e 27. Todas elas estão localizadas em áreas com atividade agrícola. Excetuando a amostra 16, recolhida num furo de captação, todas as restantes foram recolhidas em poços de grande diâmetro. As amostras 9, 17 e 27 possuem maioritariamente uma fácies cloretada sódica, sendo que as amostras 15, 16 e 26 são águas de natureza mista.

A amostra 17 é caracterizada por ser a água com o maior teor de mineralização ($14300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e por possuir a maior acidez (1,7). Trata-se de uma água extremamente contaminada, possuindo os teores mais elevados de Al ($12,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Ca ($291 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Cl ($3831 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Co ($0,029 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe ($18,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K ($49,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Mg ($19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Mn ($0,88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na ($2410 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SO_4 ($1380 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Sr ($1,64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Y ($0,06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de toda a campanha de amostragem. É ainda a segunda com o teor mais elevado de Zn ($1,18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e possui também um dos teores mais elevados de NH_4 ($3,27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de toda a amostragem.

A amostra 9 foi recolhida a 7 m a oeste da amostra 17, sendo igualmente uma água bastante mineralizada, apesar do decréscimo do valor de condutividade elétrica ($11530 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) apresentando também um cariz bastante ácido (pH= 2,5).

À semelhança da amostra 17 apresenta um grau de contaminação elevado, no entanto com exceção do teor em zinco ($1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), todos os elementos possuem concentrações inferiores aos obtidos na amostra 17. De referir que estas duas amostras são as únicas em toda a amostragem que apresentam teores de Be e Ce acima do limite de deteção.

Por sua vez, a amostra 16 foi recolhida a 106 metros a oeste do ponto de amostragem 9, possuindo características hidroquímicas totalmente distintas. Apresenta um teor de mineralização bastante inferior à amostra 9 (CE= $751 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e um pH mais elevado (4,6).

A amostra 16 apresenta teores superiores de NH_4 ($1,51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e NO_3 ($140 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), podendo indicar uma maior influência de contaminação agrícola, no entanto, esta apresenta concentrações muito inferiores de aniões e catiões principais e ainda de metais pesados, comparativamente à amostra 9.

A amostra 15 foi recolhida a 7 metros a oeste da amostra 16, sendo que ambas as águas possuem características hidroquímicas semelhantes. Apesar dos dois pontos de amostragem se encontrarem bastante próximos, a amostra 15 possui uma mineralização inferior ($CE = 572 \mu S.cm^{-1}$) e um pH mais elevado (5,3). O facto de possuir concentrações inferiores de NH_4 ($0,39 mg.L^{-1}$), NO_3 ($52 mg.L^{-1}$), Cl ($46 mg.L^{-1}$), SO_4 ($44 mg.L^{-1}$), Ca ($27 mg.L^{-1}$) e Sr ($0,06 mg.L^{-1}$), poderá indicar uma influência de contaminação agrícola e industrial inferior à da amostra 16.

A amostra 26 possui o teor mais baixo de mineralização de toda a amostragem ($322 \mu S.cm^{-1}$), sendo uma das amostras com o pH mais elevado (5,92), localizando-se a sudoeste das amostras 15 e 16.

Por sua vez a amostra 27 situa-se 295 m a sudoeste da amostra 26, tendo as duas águas características hidroquímicas distintas. A primeira possui um teor de mineralização ligeiramente superior ($339 \mu S.cm^{-1}$) e um valor de pH ligeiramente inferior (5,9). Apresenta ainda teores mais elevados de Ba ($0,04 mg.L^{-1}$), Cl ($51 mg.L^{-1}$), K ($12 mg.L^{-1}$), Mg ($5 mg.L^{-1}$), Na ($29 mg.L^{-1}$), NH_4 ($0,13 mg.L^{-1}$) e SO_4 ($58 mg.L^{-1}$). Por outro lado, possui concentrações mais baixas em NO_3 ($2,4 mg.L^{-1}$), podendo mostrar uma menor influência da atividade agrícola neste setor.

4.4.2. Contaminação orgânica

Os processos industriais utilizados num passado recente produziram também compostos orgânicos. Partindo deste pressuposto analisou-se neste estudo um conjunto de compostos orgânicos voláteis (VOC's) nas 18 amostras de água recolhidas. Optou-se também por excluir da discussão os resultados da amostra 18, uma vez que não foi feita a interpretação dos teores dos compostos inorgânicos, pelos motivos já referenciados anteriormente.

A Tabela 4.6 apresenta as concentrações dos compostos orgânicos analisados para as restantes amostras.

Tabela 4.6 - Valores das concentrações de VOC's nas amostras analisadas (valores em $\mu g.L^{-1}$).

VOC's / Refª da Amostra	9	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	25
cloreto de vinilo	0,878	<ld	<ld	<ld	0,101	0,557	<ld	<ld	<ld	<ld	0,119	<ld
1,1-dicloroetano	0,520	<ld										
methyl tert-butyl ether	<ld	0,092	0,125	<ld	<ld	<ld	<ld	0,101	<ld	<ld	0,151	<ld
trans-1,2-dicloroetano	0,147	<ld										
1,1-dicloroetano	2,584	<ld	<ld	<ld	0,183	0,947	<ld	<ld	<ld	<ld	0,184	0,062
cis-1,2-dicloroetano	0,137	0,053	<ld	<ld	<ld	<ld	0,176	<ld	<ld	<ld	<ld	0,091
benzeno	0,315	<ld	<ld	<ld	<ld	0,058	709,4	0,037	0,049	<ld	<ld	1,436
1,2-dicloroetano	0,090	<ld	0,073									
tricloroetano	0,520	0,165	<ld	<ld	<ld	0,104	1,073	0,126	0,081	0,176	0,139	1,025
bromodiclorometano	<ld	<ld	<ld	0,628	<ld							
tetracloroetano	0,074	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,687	0,095	0,050	0,152	0,103	0,256
dibromoclorometano	<ld	<ld	<ld	0,188	<ld							
clorobenzeno	0,175	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,710	0,044	0,048	<ld	<ld	<ld
m-xileno+p-xileno	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,080	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
o-xileno	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,065	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Total VOC's	5,44	0,309	0,125	0,816	0,284	1,667	712,1	0,404	0,229	0,327	0,695	2,943

ld – limite de deteção do método

Da análise da Tabela 4.7 é possível afirmar que as amostras 1, 21, 23, 26, 27 e 28 apresentam todos os valores abaixo do limite de deteção do método. Das onze amostras, a amostra 9 é a que apresenta a maior concentração total de compostos orgânicos voláteis ($5,44 \mu\text{g.L}^{-1}$), seguindo-se a amostra 25 ($2,943 \mu\text{g.L}^{-1}$) e a amostra 17 ($1,667 \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo as únicas que apresentam concentração total acima de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em contrapartida, a amostra 14 é a menos contaminada ($0,125 \mu\text{g.L}^{-1}$). Os resultados obtidos para os VOC's têm um comportamento idêntico aos resultados obtidos a partir da análise da contaminação inorgânica, embora a amostra 17 seja a que apresenta concentração total mais elevada na componente inorgânica. A amostra 14 é igualmente a menos contaminada por compostos inorgânicos.

Uma análise mais detalhada dos resultados permite-nos referir que:

O 1,1- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) foi o composto que apresentou o valor mais elevado ($3,96 \mu\text{g.L}^{-1}$) de entre os resultados obtidos, seguindo-se o tricloroetano (C_2HCl_3) ($3,408 \mu\text{g.L}^{-1}$) e o benzeno (C_6H_6) ($1,896 \mu\text{g.L}^{-1}$). Por sua vez o tricloroetano (C_2HCl_3) foi o elemento detetado num maior número de amostras (oito).

As amostras 9, 16 e 17 podem confirmar a presença de uma área restrita de contaminação, já mencionado anteriormente, aquando da análise dos resultados da componente inorgânica, uma vez que as três apresentam concentrações de cloreto de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) e 1-1-dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Estes dois compostos podem estar associados a uma fonte diferenciada de contaminação, já que o 1-1 dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) é utilizado para a produção de cloreto de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) (OMS, 1996; Lawrence, 2006).

A amostra 9 possui o segundo teor mais elevado de benzeno (C_6H_6) ($0,315 \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo indicador de contaminação por parte do efluente da QUIMIGAL e ainda o teor mais elevado de tricloroetano (C_2HCl_3) ($0,520 \mu\text{g.L}^{-1}$). Estes compostos foram detetados na amostra 17, mas em menor concentração. Lawrence (2006) refere que o tricloroetano (C_2HCl_3) é utilizado na produção de cloreto de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), indicando contaminação por parte da CIRES. A amostra 9 apresenta ainda as concentrações mais elevadas de clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$) ($0,175 \mu\text{g.L}^{-1}$), 1,2- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) ($0,090 \mu\text{g.L}^{-1}$) e cis-1,2-dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) ($0,137 \mu\text{g.L}^{-1}$). Apresenta a sexta maior concentração de tetracloroetano (C_2Cl_4) ($0,074 \mu\text{g.L}^{-1}$) e é ainda a única amostra em que se deteta a presença de 1-1- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) e trans- 1,2- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$). Alguns destes compostos são usados para a produção de cloreto de vinilo (Lawrence, 2006).

De salientar que não era exptável a contaminação neste setor por parte da empresa CIRES, uma vez que os efluentes líquidos desta empresa eram depositados diretamente na vala de Breja (setor N da área de estudo). No entanto, além da referida vala, há outros focos de contaminação orgânica, que refletem os produtos produzidos pela CIRES na região de Estarreja (Ordens, 2007)

A análise conjunta dos resultados permite-nos afirmar que os pontos de amostragem 9 e 17 poderão estar localizados nas proximidades de um foco pontual de contaminação devido à elevada concentração de compostos inorgânicos e por serem as amostras que apresentam maior concentração de compostos orgânicos. Tal como se verificou na interpretação dos compostos inorgânicos, parece haver igualmente uma diminuição dos teores de contaminação de compostos orgânicos em direção a oeste, evidenciada na amostra 16.

A amostra 15 é a única que apresenta concentrações de dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e bromodiclorometano (CHBrCl_2) acima do limite de detecção, podendo os referidos compostos orgânicos estar associados aos efluentes da atividade industrial. No entanto, estes compostos podem formar-se naturalmente em aquíferos através da reação entre o cloro e a matéria orgânica (por exemplo restos de vegetais), sendo que este processo provoca a diminuição do teor de Cl em solução (OMS, 2005).

A amostra 25 apresenta benzeno (C_6H_6), 1,1-dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), 1,2- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), cis-1,2-dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$), tricloroetano (C_2HCl_3) e tetracloroetano (C_2Cl_4) acima do limite de detecção, traduzindo de certa forma um possível foco de contaminação que também afeta a amostra 9, sendo ainda a segunda amostra com o teor mais elevado de benzeno ($1,436 \mu\text{g.L}^{-1}$). A presença dos restantes compostos demonstra, tal como na amostra 9, um foco de contaminação proveniente dos efluentes da empresa CIREs, embora haja uma atenuação da contaminação.

Por sua vez, a presença de cloreto de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) ($0,119 \mu\text{g.L}^{-1}$), 1,1- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) ($0,184 \mu\text{g.L}^{-1}$), tricloroetano (C_2HCl_3) ($0,139 \mu\text{g.L}^{-1}$), tetracloroetano (C_2Cl_4) ($0,103 \mu\text{g.L}^{-1}$), é igualmente indicadora de contaminação por parte dos efluentes da CIREs na amostra 24. Os três últimos compostos foram igualmente detetados na amostra 25, sendo que o 1,1- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) é o único que apresenta teores de concentração superiores na amostra 24, quando comparado com a amostra 25.

Verifica-se ainda que na amostra 24 foi detetada a concentração de MTBE ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) mais elevada de toda a amostragem ($0,151 \mu\text{g.L}^{-1}$). O composto orgânico mencionado é principalmente empregue como aditivo de combustíveis, nomeadamente da gasolina (Lawrence, 2006). Deste modo, a presença deste composto pode ser indicativo de contaminação, possivelmente associada a uma rotura de reservatórios de combustíveis utilizados como fonte energética das unidades fabris.

Os resultados da amostra 13 mostram que esta é a segunda com teor mais elevado de tricloroetano (C_2HCl_3) ($0,165 \mu\text{g.L}^{-1}$) e com uma concentração baixa de MTBE ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) ($0,092 \mu\text{g.L}^{-1}$).

As amostras 19 e 20 parecem ser afetadas pelo mesmo foco de contaminação, uma vez que em ambos os pontos de amostragem se detetaram benzeno (C_6H_6), o clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$), o tricloroetano (C_2HCl_3) e o tetracloroetano (C_2Cl_4). Na amostra 19 foi ainda detetada a presença de MTBE ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) ($0,101 \mu\text{g.L}^{-1}$). De referir que desde o ponto de amostragem 19 até à amostra 20, o MTBE deixa de ser detetado nas amostras de água e há uma diminuição das concentrações de tricloroetano (C_2HCl_3) e tetracloroetano (C_2Cl_4). Em contrapartida, observa-se um aumento dos teores de benzeno (C_6H_6) e clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$). Esta assinatura geoquímica pode estar associada à dispersão de poluentes que foram lançados para a vala do Canedo.

Por último, a amostra 22 poderá estar influenciada pelo mesmo foco de contaminação das amostras 19 e 20, uma vez que apenas apresenta concentrações detetáveis de tricloroetano (C_2HCl_3) ($0,176 \mu\text{g.L}^{-1}$) e tetracloroetano (C_2Cl_4) ($0,152 \mu\text{g.L}^{-1}$). Verifica-se ainda um aumento dos teores dos dois compostos comparativamente à amostra 19.

De salientar que o composto MTBE apenas foi detetado nas amostras 13 ($0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$), 14 ($0,125 \mu\text{g.L}^{-1}$), 19 ($0,101 \mu\text{g.L}^{-1}$) e 24 ($0,151 \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo que estas se encontram localizadas nas proximidades de valas de drenagem.

4.5. Evolução temporal da contaminação

Para complementar o estudo realizado anteriormente, optou-se também por avaliar a evolução temporal de contaminação em dois momentos distintos. No entanto houve várias condicionantes que dificultaram a comparação entre os dados tais como: (a) as amostragens foram realizadas em estações do ano distintas, uma vez que como já foi referido anteriormente, os dados utilizados no presente trabalho correspondem à campanha de julho de 2014, enquanto os dados de Ordens (2007) foram obtidos numa campanha de amostragem realizada em maio de 2006; (b) a amostragem realizada por Ordens (2007) cobriu uma área mais extensa e por conseguinte o número de amostras de água foi significativamente maior; (c) nem todos os locais definidos por Ordens (2007) são coincidentes com os locais de amostragem deste estudo; (d) relativamente às análises laboratoriais, Ordens (2007) analisou parte dos elementos inorgânicos através da espectrometria de massa por fonte induzida de plasma (ICP-MS), sendo os limites de deteção para os diferentes elementos inferiores aos do presente trabalho.

Deste modo, comparam-se os dados pontuais de águas analisadas deste trabalho com os de Ordens (2007), em 2006, obtidos para os mesmos pontos de amostragem. Estas condicionantes, apenas permitiram conciliar a informação de cinco amostras recolhidas em 2014 (amostras 1, 13, 14, 19 e 22), estando os resultados apresentados nas figuras 4.22 a 4.25 De referir também que nesta análise apenas serão considerados os compostos inorgânicos de ambas as campanhas, uma vez que foram analisados compostos orgânicos distintos. A amostra 22 foi comparada com uma média das concentrações dos elementos das amostras 1 e 3 recolhidas por Ordens (2007).

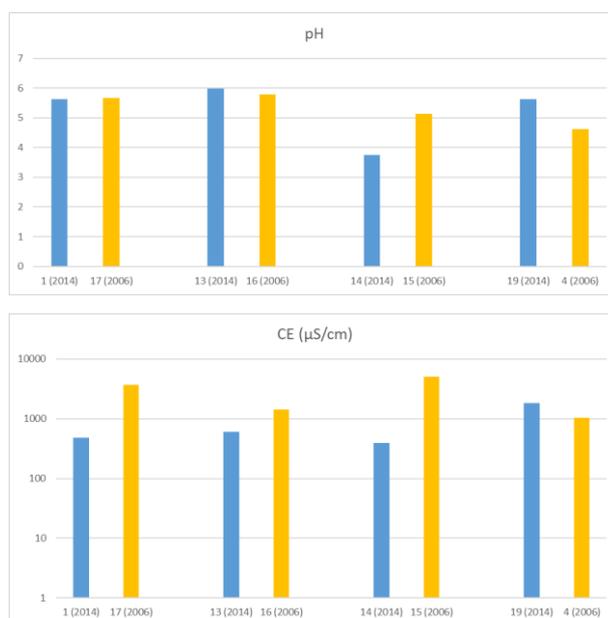


Figura 4.22 - Comparação dos valores de pH e condutividade medidos nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014.

Da observação da Figura 4.22 resulta que, com exceção da amostra 19, os valores de condutividade elétrica medidos em 2006 (laranja) foram superiores aos medidos em 2014 (azul). Os valores de pH aumentaram de 2006 (laranja) para 2014 (azul) nas amostras 1, 13 e 19, enquanto na amostra 14 registou-se uma diminuição do valor de pH.

Relativamente aos elementos maiores e vestigiais decidiu-se apresentar, por ponto de amostragem, as concentrações registadas em julho de 2014 e na campanha de amostragem de 2006.

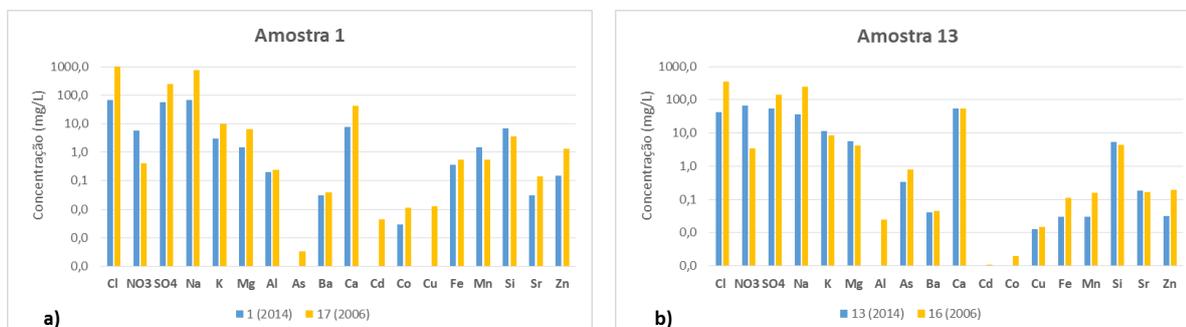


Figura 4.23 - Comparação dos valores de concentrações dos elementos maiores e vestigiais relativos às amostras (a) 1 (17) e (b) 13 (16) nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014

Relativamente à amostra 1 (Figura 4.23) verifica-se que ocorreu em 2014 uma diminuição das concentrações dos elementos maiores com exceção dos nitratos. Registou-se também uma diminuição das concentrações para o Al, Ba, Ca, Co, Fe, Sr e Zn e um aumento ligeiro nas concentrações de Mn e Si. Os elementos As, Cd e Cu apresentaram em 2014 valores abaixo do limite de deteção do método.

Por sua vez, na amostra 13 (Figura 4.23b) houve uma diminuição dos teores de Cl, SO₄, Na, As, Ba, Ca, Cu, Fe, Mn e Zn na campanha de 2014. As concentrações de K, Mg, Si e Sr aumentaram, sendo que a concentração de NO₃ aumentou cerca de 19 vezes. Os elementos Al, Cd e Co apresentaram em 2014 valores abaixo do limite de deteção do método.

A amostra 14 (Figura 4.24a) apresentou, de 2006 para 2014, a maior variação nas concentrações de elementos maiores (Cl, SO₄, Na, K, Mg e Ca). Houve diminuição dos teores de Cl, SO₄, K e Mg em cerca de 19, 23, 21, 10 e de 3 vezes respetivamente. A concentração de Ca diminuiu aproximadamente 10 vezes. Houve ainda uma redução nas concentrações de Co, Fe, Mn, Si e Sr. Em contrapartida registou-se um aumento dos teores de NO₃, Al, Ba e Zn.

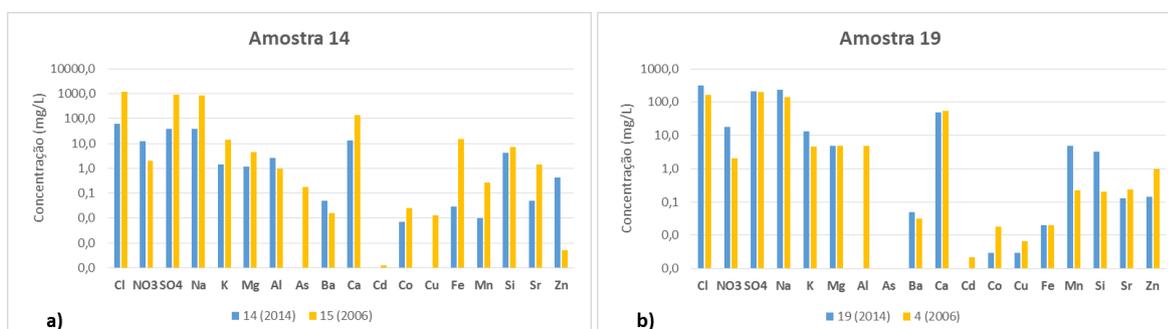


Figura 4.24 - Comparação dos valores de concentrações dos elementos maiores e vestigiais relativos às amostras (a) 14 (15) e (b) 19 (4) nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014

Por sua vez no ponto de amostragem 19 (Figura 4.24b), houve um aumento não muito significativo dos teores de Cl, SO₄, Na, K, Ba, Mn e Si. O único aumento significativo foi o teor em NO₃ (9 vezes). As concentrações de Fe e Mg mantiveram-se relativamente constantes nos dois períodos de amostragem. Quanto aos elementos Al e Cd, verificou-se que em 2014 os valores das concentrações estavam abaixo do limite de deteção do método.

No ponto de amostragem 22 (Figura 4.25a) observou-se que os níveis de concentração de Na e K mantiveram-se aproximadamente constantes. Houve um ligeiro aumento de Ca e uma diminuição de SO₄ e Mg. A concentração de NO₃ aumentou cerca de 16 vezes. Em relação aos elementos vestigiais observou-se que as respetivas concentrações diminuíram em 2014, com exceção do Cu que manteve a sua concentração (0,002 mg.L⁻¹).

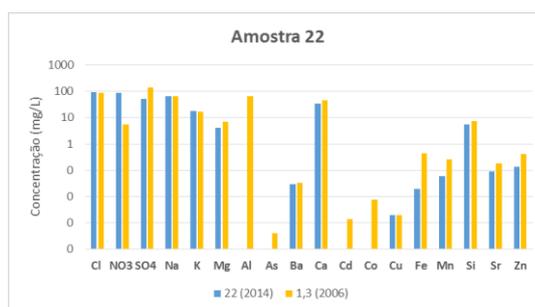


Figura 4.25 - Comparação dos valores de concentrações dos elementos maiores e vestigiais relativos às amostras 22 (1 e 3) nas campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2006 e 2014

Da análise comparativa das Figuras 4.22 a 4.25 é possível concluir que:

As amostras 1 e 13, representativas do setor I (Figura 4.1) da área de estudo, apresentam uma diminuição da condutividade elétrica em 2014 e das concentrações de Cl, SO₄, Na, Ca, Al, As, Ba, Fe e Zn. No entanto, as concentrações de K, Mg, Sr e o valor de pH aumentaram na amostra 13, enquanto que na amostra 1 diminuíram. Em contrapartida, o teor de Mn aumentou na amostra 1 e as concentrações de Si e NO₃ aumentaram em ambas as amostras. De referir que a água recolhida no ponto de amostragem 13 apresentava, em 2006, uma fácies cloretada-sódica contrariamente à fácies bicarbonatada-cloretada calco-sódica evidenciada em 2014.

No setor II (Figura 4.1), verificou-se que as variações das concentrações dos elementos químicos e dos parâmetros pH e condutividade elétrica diferiram nas amostras 14 e 19. Ressalva-se que em 2014 as concentrações de NO₃ e de Ba aumentaram em ambas as amostras. Por outro lado, houve uma diminuição dos teores de Ca, Mn, Si, Sr e Zn nas duas amostras. Com exceção do Al, todos os restantes parâmetros analisados aumentaram na amostra 19, quando comparados com a amostra 14. De acordo com os resultados pode-se afirmar que no ponto de amostragem 19, estarão a ocorrer processos hidrogeoquímicos distintos aos da amostra 14.

No setor III (Figura 4.1), a amostra 22 apresentou em 2014 um aumento da acidez do meio e dos teores de Cl e NO₃. O valor da condutividade elétrica do meio e a concentração dos restantes elementos químicos diminuíram.

4.6. Síntese conclusiva

A composição química das águas indica uma predominância da fácies cloretadas-sódicas na maioria das amostras. As amostras 13, 15, 16, 26 e 28 são geralmente menos mineralizadas, de natureza mista.

As amostras 9, 14 e 17 são impróprias para rega, sendo que as restantes poderão ser utilizadas para irrigação, embora seja necessária uma atenção especial aos teores de Cl, NO₃ e aos riscos associados de alcalinização e de salinização. As águas amostradas têm uma baixa qualidade para consumo humano.

Através da caracterização hidroquímica verificou-se que a qualidade da água do aquífero superior é afetada por uma maior contaminação de origem industrial e em menor grau pela contaminação agrícola, tendo sido possível individualizar quatro setores através da sua localização geográfica e do tipo e grau de contaminação.

Do setor I para o setor II, com exceção da amostra 14, verificou-se que a acidez do meio se manteve praticamente constante (pH entre 5,6 e 6,0), tendo havido um aumento significativo dos valores da condutividade elétrica e dos teores de Cl, Na, SO₄ e Zn, e um aumento, não muito acentuado, dos teores de K, Sr e Mn. Estas variações podem ser explicadas por uma mistura de águas com níveis mais elevados de contaminação, provavelmente derivada da infiltração de água proveniente da vala do Canedo. Os teores de Ca e HCO₃ diminuíram, indicando uma menor influência de contaminação do parque de lamas da CIRES. Com exceção da amostra 1, o teor em NO₃ diminuiu, possivelmente devido a uma menor contribuição da contaminação no setor II pelas práticas agrícolas.

Do setor II para o setor III, e não tendo em consideração a amostra 14, observou-se regra geral um aumento dos teores de NO₃, K e NH₄ nas amostras 21, 22 e 23, ou seja, um aumento da contribuição da contaminação de origem agrícola, na assinatura geoquímica das águas. Por outro lado, os níveis de contaminação industrial diminuíram, derivado a um decréscimo significativo dos teores de Cl, Na, e SO₄, para além da diminuição da concentração de elementos vestigiais, designadamente o Al, Ba, Mn, Sr e Zn. De referir que as amostras 24 e 25 apresentam níveis de contaminação industrial semelhantes aos do setor II e conseqüentemente, é possível que esteja a ocorrer um processo de diluição com águas menos contaminadas desde as amostras 19 e 20 até às amostras 21, 22 e 23, originando a diminuição dos teores de Na, Cl, SO₄, Fe, Zn, Sr, Mn e Ba.

O aumento do grau de contaminação industrial no setor III, nomeadamente nas amostras 24 e 25 poderá ser o resultado de focos pontuais de contaminação, o que provoca a salinização da água subterrânea. O facto da amostra 24 ter sido recolhida numa linha de água poderá indicar uma contaminação proveniente de sedimentos contaminados que aí foram depositados, para além da própria vala poder manter na forma solúvel os elementos provenientes de contaminação industrial. Não é de descartar ainda a hipótese da rutura de uma conduta enterrada exaustora de efluentes industriais que pode estar localizada nas proximidades dos dois pontos de amostragem e que, deste modo, possa contribuir para o aumento da contaminação de origem industrial.

O setor IV apresenta um grau de contaminação distinto das restantes áreas, uma vez que os pontos amostrados se encontram afastados quer da influência da área industrial, quer das principais linhas de água da região. As amostras 9 e 17 evidenciam um grau elevado de contaminação de cariz pontual que não se reflete nas restantes. Ambas as amostras apresentam mineralização elevada, podendo estar associada à lixiviação do solo onde poderão ter sido depositadas lamas industriais ricas em pirites ou gesso. A oxidação das pirites poderá ter induzido o aumento de SO_4 e Fe em solução, enquanto que a dissolução de gesso poderá ter aumentado a concentração de SO_4 e de Ca. Uma outra explicação poderá ser o fato dos poços intersectarem camadas lodosas de baixa permeabilidade e ricas em matéria orgânica e que podem resultar no aumento dos teores de ferro para a solução. As restantes amostras sofrem uma provável diluição com águas de outra natureza, menos contaminadas, diminuindo o teor de sódio, cloretos, sulfatos e metais pesados.

Os resultados obtidos para os VOC's, regra geral, vão de encontro com os resultados obtidos aquando da análise da contaminação inorgânica. As amostras com concentração total mais elevada da componente inorgânica possuem igualmente os teores mais elevados de VOC's. Dos elementos orgânicos analisados destacaram-se as concentrações mais elevadas de 1,1- dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), tricloroetano (C_2HCl_3) e benzeno (C_6H_6), tendo sido o tricloroetano (C_2HCl_3) o elemento mais representativo.

Da análise comparativa com a campanha de Ordens (2007) conclui-se que regra geral, houve uma diminuição da contaminação, com exceção do aumento do teor de nitratos, o que indica um aumento de contaminação de origem agrícola. A diminuição dos teores de contaminação industrial poderá ser devida às medidas de remediação adotadas na área de estudo, tais como a ligação das águas domésticas ao sistema de saneamento SIMRIA, a limpeza das fossas sépticas, a manutenção das condutas de resíduos industriais e a remoção de sedimentos contaminados das linhas de água.

CAPÍTULO 5. RADARGRAMAS VERSUS HIDROQUÍMICA

Para se realizar uma análise mais aprofundada sobre a contaminação da área de estudo efetuou-se a correlação da informação geofísica, de carácter espacial, com a informação hidroquímica, de cariz pontual. Nesta análise, surgem condicionantes que limitam o cruzamento da informação entre os dois métodos: um período distinto de levantamento de dados, georadar em novembro de 2012 e dos dados pontuais em julho de 2014; a cobertura espacial (georadar) coincide com um número reduzido de pontos de amostragem de água subterrânea.

Assim, e tendo sempre em conta as limitações referidas anteriormente, foi apenas possível cruzar a informação dos pontos de amostragem 1, 9, 13, 15, 16, 26 e 27 da campanha hidroquímica (2014) com os radargramas dos perfis G (1), I, H (5) e M.

Antes de se proceder à comparação entre os dados hidroquímicos e os radargramas, foi necessário localizar os poços 1, 9, 13, 15, 16, 26 e 27 no mapeamento eletromagnético realizado por Ordens (2007) (capítulo 3). Deste modo, e tendo como base a correlação da informação dos referidos poços com os resultados obtidos por Ordens (2007), verifica-se que estes se localizam em áreas compreendidas no intervalo de condutividade elétrica aparente de 10 a 20 mS.m^{-1} (figuras 3.12 e 3.14), que segundo o autor representam zonas de baixa contaminação, com exceção do poço 1 que se situa numa zona contaminada, compreendida no intervalo 20 a 40 mS.m^{-1} (Figura 3.12).

Na Figura 5.1 apresenta-se a correlação entre os valores de condutividade elétrica aparente (azul), convertidos para $\mu\text{S.cm}^{-1}$, e os valores de condutividade elétrica medidos nos pontos de amostragem de água subterrânea (vermelho).

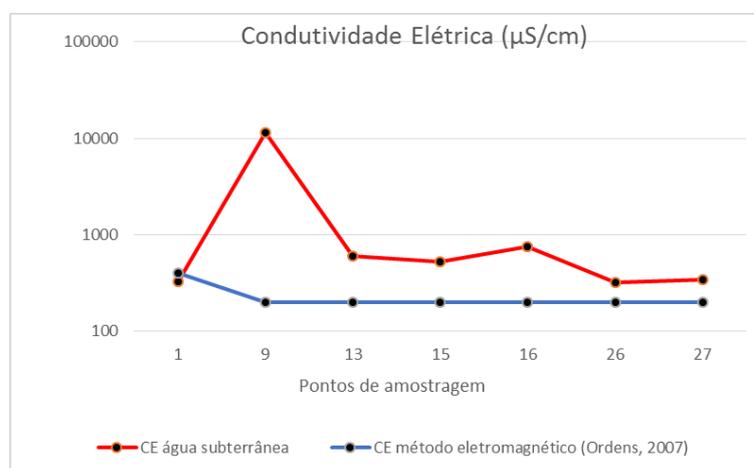


Figura 5.1 - Comparação dos valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) medidos através do mapeamento eletromagnético (azul) de Ordens (2007) com as amostras de água subterrânea consideradas.

Da análise da figura constata-se que, com exceção do ponto de amostragem 1, os restantes valores de condutividade elétrica medidos na campanha hidroquímica são comparativamente maiores do que os medidos nos mesmos pontos durante o mapeamento eletromagnético realizado por Ordens (2007). Evidencia-se uma maior discrepância de valores de condutividade elétrica no ponto de amostragem 9, sendo 58 vezes superior ao intervalo de valores, 200 a 400 $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

Um outro valor com alguma relevância é o do poço 16 (4 vezes superior). Os restantes poços, 13, 15, 26 e 27 registam respetivamente uma variação de 3, 2, 6 1,6 e 1,7 vezes superiores, aos valores do mapeamento eletromagnético realizado por Ordens (2007). Estas diferenças devem-se ao facto do método eletromagnético medir a condutividade elétrica aparente do meio e não apenas na água subterrânea.

Para correlacionar os dados pontuais nos radargramas foram considerados os elementos químicos inorgânicos e VOC's. Todos os VOC's foram representados graficamente, enquanto para os compostos inorgânicos apenas se representaram os mais relevantes, o Na (vermelho), Cl (verde) e SO₄ (azul).

Da análise da Tabela 4.4 concluiu-se que a variável condutividade elétrica apresenta uma correlação positiva muito forte (>0,9) com as variáveis Na, Cl, SO₄. Além destas, as variáveis Al, Co, Fe, Mn, Sr e Zn também possuem uma forte correlação positiva (>0,87) com a condutividade elétrica, embora não tenham sido representadas graficamente nos radargramas, devido aos seus valores reduzidos de concentração.

A área gráfica de ambos os elementos (orgânicos e inorgânicos) tem uma relação direta com o valor total de concentração registado, isto é, quanto maior a concentração, maior a sua representação gráfica. Para a representação gráfica da concentração dos elementos inorgânicos foi utilizada como referência a amostra 1 (Figura 5.2), com total de concentração igual a 189 mg.L⁻¹. Para a representação gráfica dos compostos orgânicos foi usada como referência a concentração total 0,816 µg.L⁻¹ da amostra 15 (Figura 5.5).

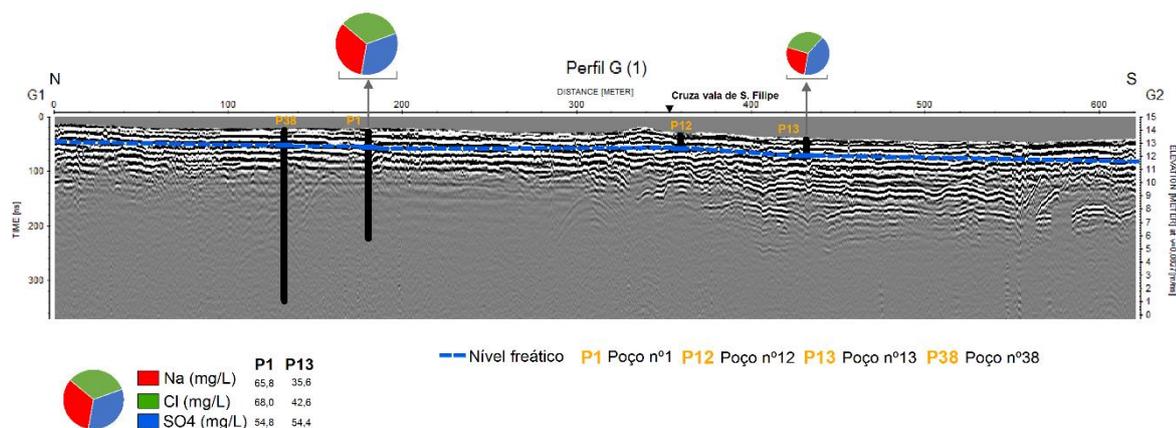


Figura 5.2 - Correlação do radargrama do perfil G (1) com as concentrações (mg.L⁻¹) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO₄) dos pontos de amostragem de água 1 e 13 no presente estudo.

Tendo em conta o radargrama do perfil G (1) (Figura 5.2), verifica-se que o poço 1 se localiza a 180 metros da origem G1 e o poço 13 está a 480 metros de G1, tendo sido medido o nível freático aos 1,35 metros, em ambos os poços. O primeiro poço (P1) apresenta uma concentração total (Na+Cl+SO₄) de 188,7 mg.L⁻¹, sendo dominante o teor em Cl (68 mg.L⁻¹). A referida contaminação pontual poderá ser um dos fatores que provocaram a atenuação do sinal aos 3 metros de profundidade.

O poço 13 concentra um total (Na+Cl+SO₄) de 132, 65 mg.L⁻¹, onde é predominante o teor em sulfato (54,4 mg.L⁻¹). A atenuação do sinal no radargrama, onde está localizado este poço ocorre aos 6 metros de profundidade, podendo ser provocada pela presença de formações geológicas condutoras, como camadas lodosas.

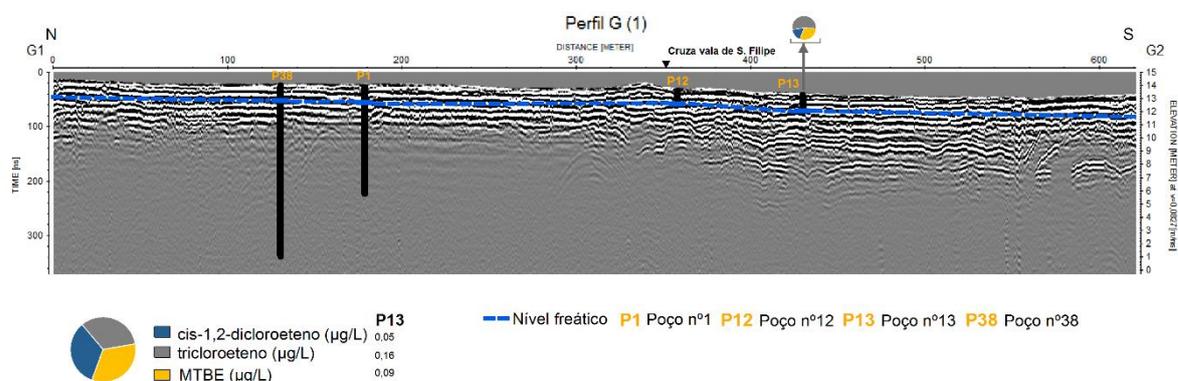


Figura 5.3 - Correlação do radargrama do perfil G (1) com as concentrações (µg.L⁻¹) de VOC's (MTBE, tricloroeteno, cis-1,2-dicloroeteno) obtidas na amostra13 no presente estudo.

Além dos elementos inorgânicos, a atenuação do sinal no radargrama, onde se encontra o poço 13, poderá ser devida à presença dos elementos orgânicos cis-1,2-dicloroeteno, tricloroeteno e MTBE (Figura 5.3). Estes elementos estão presentes no poço 13 num total de 0,309 µg.L⁻¹, sendo dominante o teor de tricloroeteno (0,165 µg.L⁻¹).

Tendo em conta o radargrama do perfil H (5) (Figura 5.4), verifica-se que a SW do ponto H5 o poço 15 situa-se aos 818 metros e o poço 26 aos 975 metros, encontrando-se o nível freático aos 1,8 metros de profundidade.

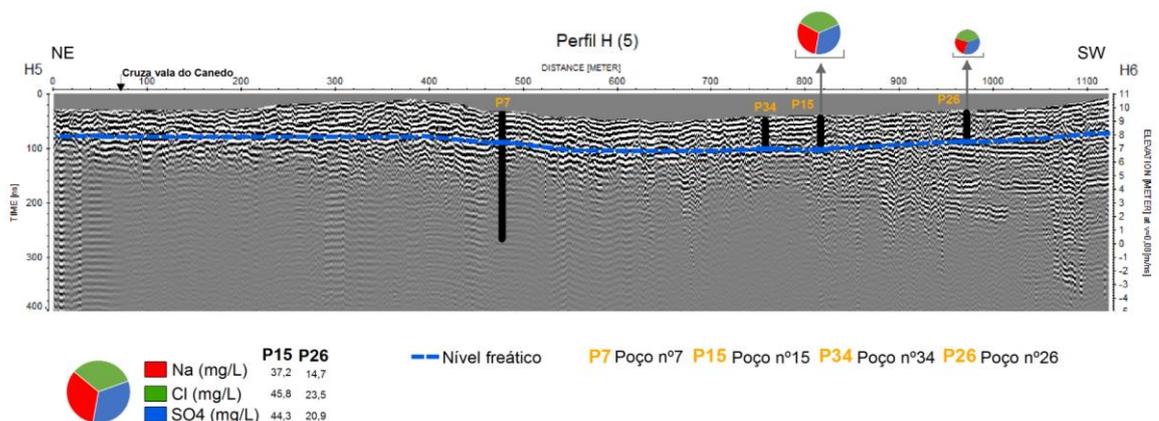


Figura 5.4 - Correlação do radargrama do perfil H (5) com as concentrações (mg.L⁻¹) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO₄) das amostras15 e 26 no presente estudo.

O poço 15 apresenta uma concentração total (Na+Cl+SO₄) de 127,31 mg.L⁻¹, sendo dominante o teor em cloretos (45,9 mg.L⁻¹). No radargrama, a atenuação do sinal ocorre aos 6 metros de profundidade no ponto onde se localiza o referido poço, sendo a contaminação pontual um dos fatores que provoca esse efeito.

Por sua vez, a amostra de água recolhida aos 2 metros de profundidade, no poço 26, apresenta a concentração química total (Na+Cl+SO₄ de valor 59,1 mg.L⁻¹) mais baixa dos 7 pontos de amostragem hidroquímica considerados, de onde predomina o teor em cloretos (23,5 mg.L⁻¹). Como consequência do baixo teor de contaminação inorgânica medido, a atenuação do sinal neste poço ocorre aos 7,8 metros de profundidade. Este fenómeno, atenuação do sinal, poderá ser devido à geologia, nomeadamente a presença de formações lodosas muito condutoras.

De acordo com a Figura 5.5, a atenuação do sinal no radargrama onde se situa o poço 15 poderá dever-se á presença de compostos orgânicos em solução, nomeadamente bromodiclorometano e dibromoclorometano, cuja concentração total é igual a 0,816 µg.L⁻¹, sendo dominante o bromodiclorometano (0,628 mg.L⁻¹).

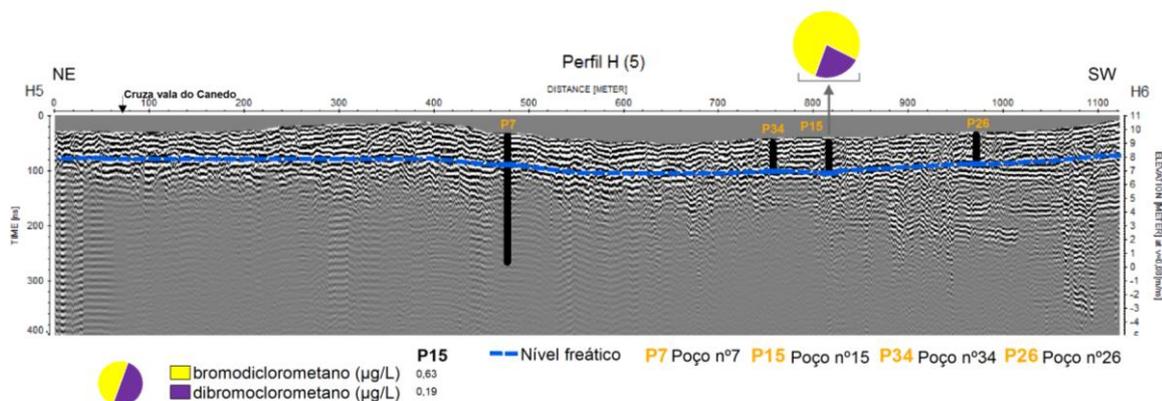


Figura 5.5 - Correlação do radargrama do perfil H (5) com as concentrações de VOC's (µg.L⁻¹) (bromodiclorometano e dibromoclorometano) obtidas na amostra 15 no presente estudo.

Pela análise do radargrama do perfil I (Figura 5.6) verifica-se que o poço 27 se localiza a 115 metros do ponto I1, tendo sido medido o nível freático a 1,5 metros de profundidade. O referido poço apresenta uma concentração química total (Na+Cl+SO₄) de 137,81 mg.L⁻¹, sendo dominante o teor em sulfato (57,7 mg.L⁻¹). A atenuação do sinal no poço 27 ocorre abaixo do nível freático, aos 3,3 metros de profundidade, levando a considerar a hipótese da presença de formações lodosas no local.

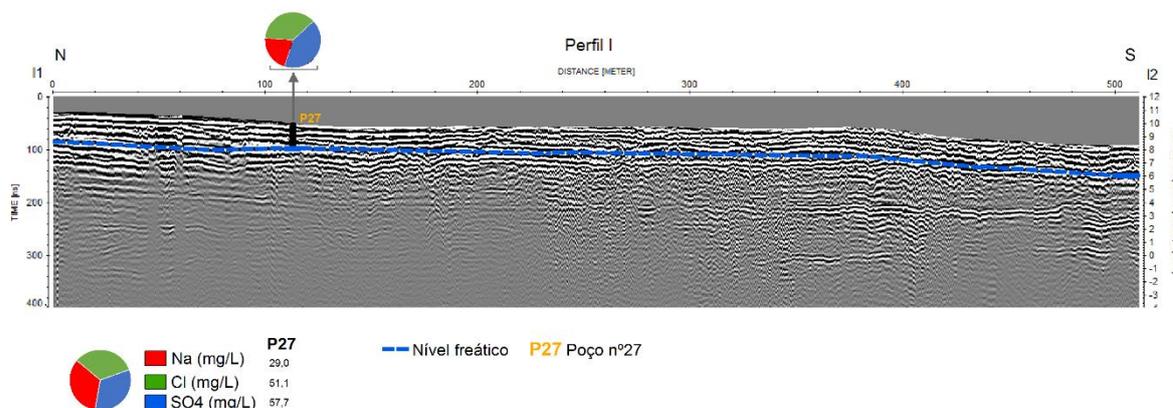


Figura 5.6 - Correlação do radargrama do perfil I com as concentrações (mg.L⁻¹) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO₄) da amostra 27 no presente estudo.

Como já foi referido anteriormente, na amostra 27 não foi detetada qualquer concentração de compostos orgânicos acima do limite de deteção do método.

Analisando o radargrama do perfil M (Figura 5.7), e tendo como referência o ponto M2, verifica-se que os poços 9, 16 e 15 se situam, respetivamente, a 170, 276 e 283 metros a W. No ponto onde se encontra localizado o poço 9, a atenuação do sinal é muito forte no nível freático (2 metros). Este efeito (atenuação do sinal) é provocada pelos elevados teores de Na+Cl+SO₄ (5220,7 mg.L⁻¹), sendo predominante o teor em Cl (2421,4 mg.L⁻¹), ou seja, elevada contaminação.

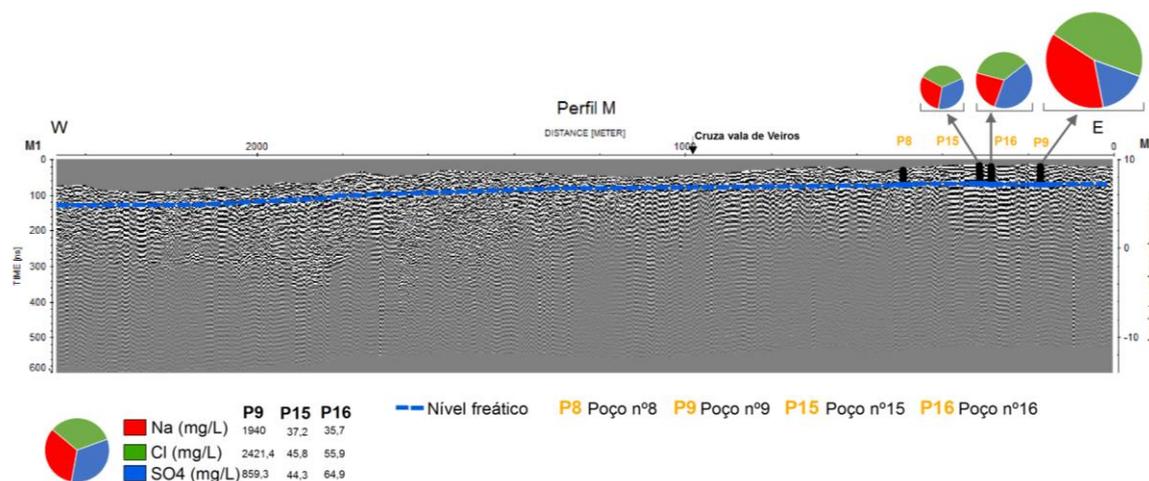


Figura 5.7 - Correlação do radargrama do perfil M com as concentrações (mg.L⁻¹) de compostos inorgânicos (Na, Cl, SO₄) das amostras 15, 16 e 9 no presente estudo.

A composição química das águas recolhidas nos poços 16 e 15 traduzem uma diminuição dos teores de $\text{Na}+\text{Cl}+\text{SO}_4$, $156,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $127,3 \text{ mg.L}^{-1}$, respetivamente. No entanto, a atenuação do sinal no radargrama onde se encontram localizados os referidos poços é muito acentuada, ocorrendo inclusive acima do nível freático (2 metros de profundidade no poço 15 e 1,8 metros no poço 16).

Estas análises vêm comprovar um foco pontual de contaminação, que se traduz na composição química da amostra 9 e, conseqüentemente, no radargrama. No entanto, as amostras 15 e 16 não parecem ser afetadas pelo mesmo foco de contaminação da amostra 9, embora se localizem em áreas no radargrama onde a atenuação do sinal é muito forte.

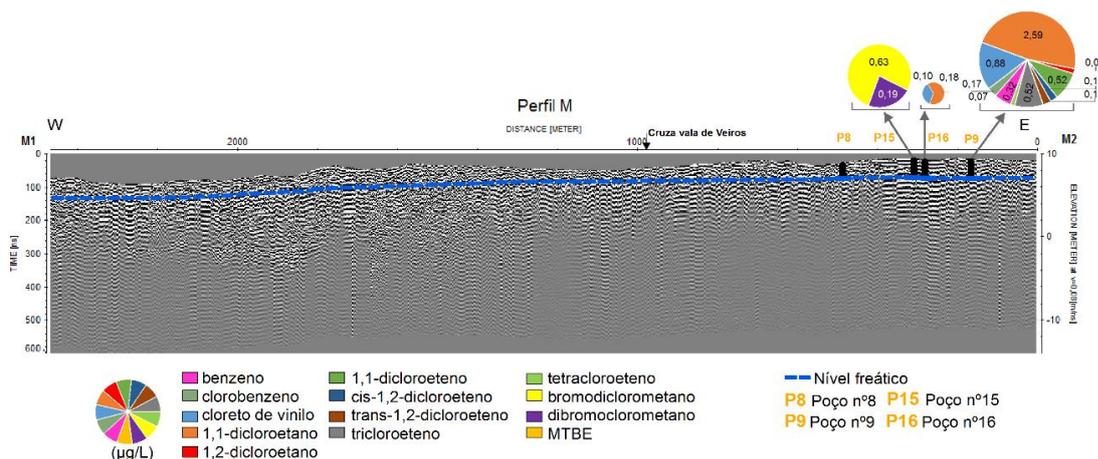


Figura 5.8 - Correlação do radargrama do perfil M com as concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de VOC's obtidas nas amostras 15, 16 e 9 no presente estudo.

Da análise dos compostos orgânicos das amostras 9, 15 e 16, verificou-se que estas possuem concentrações e composições em compostos orgânicos distintos (Figura 5.8).

O poço 9 possui a maior concentração de compostos orgânicos ($5,44 \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo o 1,1- dicloroetano ($2,584 \mu\text{g.L}^{-1}$) o mais representativo.

O poço 16 apresenta o teor mais baixo de contaminação orgânica ($0,284 \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo mais enriquecida em 1,1- dicloroetano ($0,101 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Por sua vez, a amostra 15 apresenta um teor de contaminação orgânica igual a $0,816 \mu\text{g.L}^{-1}$, onde predomina o bromodichlorometano ($0,628 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Posto isto, conclui-se que a atenuação do sinal no perfil M (Figura 5.8), onde se encontram localizados os pontos de amostragem 9, 16 e 15, é também provocada pela presença de compostos orgânicos em solução, sendo a amostra 9 a mais afetada pela contaminação desta natureza. Por outro lado, a amostra 16 possui uma baixa contaminação orgânica.

Assim sendo, e tendo como base as correlações obtidas, conclui-se que todos os poços analisados neste capítulo, com exceção do poço 1, se localizam em áreas de baixa contaminação no mapeamento eletromagnético realizado por Ordens (2007).

Determinou-se ainda que todas as amostras de água consideradas neste capítulo, com exceção das amostras 1, 26 e 27, se encontram sob a influência quer de contaminação orgânica, quer de contaminação inorgânica.

O foco de contaminação que afeta o ponto de amostragem 9 é visível no radargrama do perfil M (Figura 5.7), sendo imediata a atenuação do sinal no nível freático (2 metros de profundidade), podendo este fenómeno resultar da presença de elevadas concentrações de Cl ($2421,4 \text{ mg.L}^{-1}$), SO_4 ($859,3 \text{ mg.L}^{-1}$) e Na (1940 mg.L^{-1}), bem como de compostos orgânicos. Os pontos de amostragem 15 e 16 situam-se no radargrama numa área onde a atenuação do sinal ocorre acima do nível freático, podendo a atenuação do sinal, neste caso ser devida à presença de camadas lodosas bastante superficiais, ou por se situarem nas proximidades de uma área onde foram depositados resíduos industriais.

Nos pontos de amostragem 1, 13, 15, 26 e 27, a atenuação do sinal ocorre abaixo do nível freático, em consequência dos teores não muito elevados de contaminação, concluindo que este fenómeno (atenuação do sinal) está relacionado com a possível presença de formações geológicas muito condutoras (lodos) em profundidade.

Assim sendo, e tendo-se comprovado a influência da elevada concentração de iões, bem como da presença de compostos orgânicos e consequente contaminação, há ainda a considerar, na atenuação do sinal de georadar, a influência das características litológicas das unidades aquíferas, nomeadamente a provável presença de formações lodosas muito condutoras, ricas em matéria orgânica.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho suportam os objetivos inicialmente propostos, concluindo-se assim que:

- O mapa relativo à superfície piezométrica, realizado através da interpretação do nível freático ao longo dos radargramas é idêntico ao anterior mapa piezométrico apresentado por Ordens (2007). As diferenças observadas podem resultar da natureza distinta dos dados recolhidos: contínuos no caso do georadar e discretos no caso dos poços. Além disso há ainda a considerar as variações sazonais, confirmadas a partir dos dados climatológicos obtidos das estações meteorológicas de Fermentelos (anos hidrológicos 2011-2012 e 2012-2013) e de Aveiro (ano hidrológico 2005-2006).
- Os dados das sondagens mecânicas revelaram ser de grande importância pois possibilitaram a correspondência dos dados geofísicos dos radargramas às unidades litológicas, permitindo assim delinear horizontes estratigráficos com características distintas (areias finas, areias grosseiras, cascalheira e lodos). Os horizontes lodosos delineados nos radargramas revelaram uma assinatura característica, uma vez que o topo destas formações correspondem a refletores muito intensos, tendo sido imediata a atenuação do sinal de georadar abaixo desses níveis. A partir das sondagens mecânicas conclui-se que no setor N da área de estudo, as camadas de areia variam em granulometria, desde areias finas a cascalheira e assentam sobre xistos do Pré-Câmbrico. Nos setores W e S da área de estudo, as camadas arenosas assentam diretamente sobre camadas de lodos, surgindo ainda intercalações de níveis de lodos de natureza distinta.
- A caracterização da pluma de contaminação, realizada pela sobreposição dos dados de condutividade elétrica de Ordens (2007) com os perfis de georadar, permitiu concluir que, regra geral, a atenuação do sinal de georadar aumenta com a condutividade elétrica, embora as profundidades de penetração possam ser diferentes dos dois métodos;
- Foi possível estimar a profundidade do nível freático a partir dos dados de georadar, tendo-se verificado que há zonas em que a atenuação do sinal de georadar ocorre na interface interpretada do nível freático pelo que este efeito (atenuação do sinal) está associado à contaminação da água subterrânea. Quando a atenuação ocorre abaixo do nível freático poderá ser devida a outros fatores que não a contaminação mas, por exemplo, a existência de formações geológicas muito condutoras (camadas de lodos). Quando o nível freático é bastante superficial, a atenuação do sinal é imediata, fazendo-se notar principalmente nos radargramas localizados nas proximidades da lagoa de Veiros e da vala do Canedo;

- A campanha de recolha de dados hidroquímicos possibilitou avaliar quantitativamente a contaminação do aquífero superior. A projeção dos dados nos diagramas de Piper e de Stiff definiu a fácies cloretada-sódica como dominante. No entanto, as amostras 13, 15, 16, 26 e 28 são geralmente menos mineralizadas, de natureza mista, podendo ser indicadoras de mistura de águas menos contaminadas de natureza distinta, ou por águas resultantes de infiltração recente. Pela conjugação da informação resultante da projeção dos dados no diagrama de Riverside com a do Anexo XVI do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto concluiu-se que excetuando as amostras 9, 14 e 17, as restantes poderão ser utilizadas para irrigação, embora se deva ter em consideração os elevados teores de nitratos e riscos de alcalinização e de salinização a que estão associados. Os limites descritos do Anexo I do Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto apontam, para uma baixa qualidade para consumo humano;
- A análise estatística dos dados complementou a informação fornecida pelos diagramas de Piper e de Stiff, possibilitando o estudo do comportamento das diferenças variáveis, bem como a definição do comportamento espacial dos elementos, através do estabelecimento de classes com base nos valores dos percentis. A matriz de correlação confirmou que as variáveis Na, Cl, Ca, Mg, K, e SO₄ estão fortemente correlacionadas entre si, sendo que este grupo de elementos não possui uma correlação significativa com os restantes elementos maiores, designadamente as variáveis NH₄, NO₃, HCO₃ e NO₂. Em relação aos elementos menores verificou-se que as variáveis Co, Fe, Mn, Sr, Zn estão intimamente ligadas. Este grupo de elementos possui também uma correlação positiva muito forte com os elementos Na, Cl, Ca, Mg, K, e SO₄. A variável Zn possui uma correlação positiva moderada com as variáveis Fe, K e Mg. As variáveis HCO₃ e NO₂ apresentam uma correlação positiva forte entre si, tal como acontece entre os elementos Si e P. Por sua vez, a variável pH possui uma correlação negativa muito forte com a condutividade elétrica e com os elementos Al, Ca, Cl, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, SO₄ e Sr, indicando que os valores de concentrações mais elevadas ocorrem em meio mais ácido, o que favorece a sua mobilidade e dispersão;
- A análise dos VOC's, regra geral vai de encontro com os resultados obtidos aquando da análise da contaminação inorgânica, refletindo diferentes tipos de contaminação na área estudada. Deduziu-se que os efluentes da empresa CIREs contribuem maioritariamente para a contaminação por compostos orgânicos (apesar de estarem associados a focos de contaminação provenientes da vala de Breja), sendo que a contaminação por parte dos efluentes da empresa QUIMIGAL se traduz principalmente pela presença de benzeno. Os compostos dibromoclorometano e bromodichlorometano podem estar associadas aos efluentes industriais, embora possam também ocorrer naturalmente através da reação entre o cloro e a matéria orgânica;
- A análise conjunta dos resultados da campanha hidroquímica permitiu concluir que os pontos de amostragem 9 e 17 poderão estar localizados nas proximidades de um foco pontual de contaminação, uma vez que apresentam os teores mais elevados de VOC's e elementos inorgânicos havendo uma diminuição dos teores de contaminação destes compostos em direção a W;

- Da análise comparativa da campanha hidroquímica com a campanha de Ordens (2007) conclui-se que regra geral, houve uma diminuição da contaminação, com exceção do aumento do teor de nitratos.
- A correlação da informação geofísica (georadar) de carácter espacial, com a informação hidroquímica, de cariz pontual, comprovou que nos poços onde foram medidos valores elevados de contaminação (inorgânica e orgânica), a atenuação do sinal de georadar ocorre na interface interpretada do nível freático. Nos poços onde se mediram valores mais baixos de contaminação, a atenuação do sinal ocorre abaixo do nível freático e poderá ser devida à existência de formações geológicas muito condutoras (camadas de lodos). Quando a atenuação se verifica acima do nível freático, como foi referido nos pontos 15 e 16 do perfil M, poderá ser provocada pela presença de níveis de lodos superficiais, ou solos onde poderão ter sido depositados resíduos sólidos industriais.

Pela caracterização geofísica e hidrogeoquímica realizada neste trabalho, é possível afirmar que a contaminação do aquífero superior em Estarreja ainda persiste, apesar das medidas de remediação adotadas pelas várias empresas do CQE.

Ao longo deste trabalho surgiram limitações que influenciaram quer a interpretação, quer a correlação dos dados, sendo elas:

- Apesar da existência de outras estações meteorológicas nas proximidades de Estarreja, nomeadamente as de Aveiro-Barra e de Sever do Vouga, a estação de Fermentelos foi a única que disponibilizou os referidos dados para o período temporal considerado (outubro de 2011 a setembro de 2014). No entanto, os dados climatológicos obtidos da Estação Meteorológica de Fermentelos e que serviram de base para o cálculo dos valores de recarga do aquífero superficial, podem ser diferentes aos registados em Estarreja para os anos hidrológicos 2011-2012, 2012-2013 e 2013-2014;
- A campanha de georadar cobriu áreas essenciais na zona envolvente de Estarreja, no entanto deveriam ter sido adquiridos dados na zona de transição entre as valas do Canedo e de S. Filipe e o esteiro de Estarreja.
- A campanha de amostragem de água subterrânea deveria ter sido mais alargada, de forma a ser mais conclusiva. Deveriam ter sido recolhidas um maior número de amostras na zona envolvente da campanha de prospeção geofísica, nomeadamente na lagoa de Veiros e no setor NE da área de estudo, o que teria permitido uma melhor correlação entre os dados e consequentes conclusões.
- Ambas as campanhas efetuadas neste trabalho deveriam ter sido realizadas numa época do ano próximas da campanha hidroquímica (maio) e da campanha de medição dos níveis piezométricos (fevereiro e março) realizadas por Ordens (2007), limitando a influência sazonal dos dados quer na correlação dos mapas piezométricos, quer no estudo da evolução temporal da contaminação.

O trabalho desenvolvido permitiu obter conclusões importantes acerca da pluma de contaminação, no entanto recomenda-se a continuidade de estudos. Os dados pontuais devem ser usados para uma avaliação futura da evolução temporal da contaminação, enquanto que os radargramas serão ferramentas muito importantes para uma futura caracterização espacial da pluma de contaminação.

Deste modo sugerem-se os seguintes trabalhos futuros de forma a avaliar e complementar a informação relativa à contaminação da zona de estudo:

- Uma campanha eletromagnética na zona envolvente à campanha de georadar realizada neste trabalho, o que possibilitaria uma atualização dos valores de condutividade elétrica aparente do meio e uma possível delimitação de novas áreas de condutividade nos radargramas. A referida campanha eletromagnética poderia ser usada para o estudo da evolução espacial da contaminação com a anterior campanha realizada por Ordens (2007);
- Uma campanha de resistividade elétrica, que poderia delimitar igualmente a pluma de contaminação, além de permitir a delimitação das formações geológicas em profundidade. Esta campanha poderia ser utilizada para complementar a interpretação dos radargramas elaborados nesta dissertação;
- Novas campanhas de amostragem de águas para a análise química, numa malha de amostragem mais alargada, permitindo identificar novos focos de contaminação. Deveriam ser efetuadas duas campanhas anuais de amostragem, uma no verão e outra no inverno, o que possibilitaria o estudo sazonal da evolução espacial da contaminação ao longo do ano. A campanha de verão deveria ser utilizada para o estudo da evolução temporal da contaminação com os dados obtidos no presente trabalho;
- Se possível, a recolha de amostras de água que possam corresponder ao *background* hidroquímico do aquífero superior de Estarreja e ainda amostras de água provenientes de precipitação direta da água da chuva e que traduziriam a composição da recarga natural do sistema aquífero.
- Um estudo mais aprofundado dos compostos orgânicos e ainda a análise de compostos não analisados no presente trabalho, nomeadamente pesticidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACAVACO, 1976. Prospeção Geofísica em Estarreja. Relatório final, obra nº 1175.
- ACAVACO, 1979. Prospeção Geofísica em Estarreja. Relatório final, obra nº 1384.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R., Gomes, A.J., 2000. Sistemas Aquíferos de Portugal Continental. INAG, Lisboa.
- Annan, A.P., 1992. Ground penetration radar workshop notes. Sensors & Software Inc., International Report, 130p.
- Annan, A.P., 2001. Ground penetration radar workshop notes. Sensors & Software Inc: Mississauga.
- Annan, A.P., 2002. GPR - History, trends, and future developments. *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, 3(4), 253–270.
- Annan, A.P., 2005. Ground-penetration radar. In *Near surface geophysics*, Butler DK (ed.). Society of exploration geophysicists: Tulsa, Investigations in Geophysics 13; 357-438.
- Atkins, W.S., 1997. Validation of ERASE proposed solution for the rehabilitation of contaminated soil and groundwater. Final report.
- Barraca, N.R.S., 2013. Aplicação da técnica Georadar à reabilitação de património edificado. Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências. Dissertação de Mestrado em Engenharia Geológica.
- 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. Universidade de Aveiro.
- Bastos, P., 2010. A Transformação de Um Território/Zona de Conflito E as Inerentes Preocupações Ambientais, de Qualidade de Vida E Sustentabilidade: O Caso Da Cidade de Estarreja. 2010. Dissertação (Mestrado em Geografia Física - Ambiente e Ordenamento do Território, especialidade em Geografia Física - Ambiente e Ordenamento do Território) Faculdade de Letras - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.
- Beres, J.M., Haeni, F.P., 1991. Application of Ground-Penetrating-Radar Methods in Hydrogeologic Studies. *Ground Water*, 29: 375-386.
- Bristow, C.S., 2009. Ground penetrating radar in aeolian dune sands. In *Ground penetrating radar: theory and applications*, Jol HM (ed). Elsevier: Amsterdam; 273-298.
- Carreira Paquete, P. M. M., 1998. Paleoáguas de Aveiro. Tese de doutoramento. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Cassidy, N., 2008. Workshop 1: Introduction to GPR. 12th International Conference on Ground Penetrating Radar, University of Birmingham, UK.
- Castilho, A.M.A., 2008. Lagoas de Quiaios: Contribuição para o seu conhecimento geológico e hidrogeológico. Coimbra, Universidade de Coimbra. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Ciências da Terra, 474 p. Dissertação para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Geológica, na especialidade de Hidrogeologia e Recursos Hídricos.
- CM ESTARREJA, 2012. Relatório de Caracterização Física Do Concelho de Estarreja. Plano Diretor Municipal de Estarreja. Estarreja.
- Condesso de Melo, M.T., 2002. Modelo matemático de fluxo e transporte de massa do sistema multiaquífero Cretácico da região de Aveiro. Dissertação de Doutoramento, Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.
- Condesso de Melo, M.T., Cabano, G., Marques da Silva, M.A., 2002. Evolução hidrogeoquímica do sistema multiaquífero Quaternário de Aveiro. *Proceedings 6º Congresso da Água*, Porto, 18 a 22 de Março.
- Condesso de Melo, M.T., Marques da Silva, M.A., 2007. The Aveiro Quaternary and Cretaceous aquifers. In: Edmunds, W.M. & Shand, P. (ed.). *The natural baseline quality of groundwater*. Blackwell Publishers. Oxford.
- Condesso de Melo, M.T., Ordens, C.M., 2006. Definition of background and threshold values in the Aveiro Quaternary and Cretaceous Groundwater bodies. BRIDGE. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.

- Costa, M.H., 1994. Balanço hídrico segundo Thornthwaite e Mather. Viçosa. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola. Engenharia na Agricultura, Caderno didático 19. 22 p. 1994.
- Costa, C., Jesus-Rydin, C., 2001. Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja-Portugal. *Engineering Geology*, 60:39–47.
- Cruz, N.M.C., 2011. Contaminação de solos agrícolas numa área urbana em Portugal. Departamento de Química, Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado.
- Cruz, P. J. S., Topczewski, L., Fernandes, F. M., Lourenço, P. B., 2006. Utilização do radar de prospecção geotécnica na localização das bainhas de pré-esforço nas pontes da Barra e de Lanheses. 4^{as} Jornadas Portuguesas de Engenharia de Estruturas, Lisboa.
- Cunha, L., Campar, A., Marques, J., Peixinho de Cristo, F., 1992. Plano regional de ordenamento do território (PROT) do Centro Litoral. Recursos Naturais. Sistemas aquíferos. Comissão de Coordenação da Região Centro. Ministério do Planeamento e da administração do Território.
- Custodio, E., Llamas, M.R., 1983. Hidrologia Subterránea. Volumes I e II. Ediciones Omega, Barcelona.
- Dias R., Araújo A., Terrinha P., Kullberg J.C., 2013. Geologia de Portugal. Volume 2 – Geologia Meso-Cenozóica de Portugal. Lisboa. Escolar Editora, Lisboa.
- EP Solos e Sedimentos, 2012. Relatório de Actividades da EP Solos e Sedimentos 2009/2011. Plano Nacional de Acção Ambiente e Saúde – PNAAS. 120p.
- ERASE. 2000. Estratégia de redução dos impactes ambientais associados aos resíduos industriais depositados no Complexo Químico de Estarreja. Estudo de impacte ambiental, memória geral.
- Ettazarini, S., 2005. Processes of water-rock interaction in the Turonian aquifer of OUM Er-Rabia Basin, Morocco. *Environmental Geology*, 49, p. 293-299.
- Evans, J. D., 1996. Straightforward statistics for the behavioral sciences. Pacific Grove, CA: Brooks/Cole Publishing.
- Fernandes, F. M. C. P., 2006. Evaluation of two novel NDT techniques: microdrilling of clay bricks and ground penetrating radar in masonry. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil/ Estruturas, Universidade do Minho.
- Fernandes, L.O., 2011. Complexidade, Certezas e Invulnerabilidades: estudo de áreas contaminadas habitadas em Portugal e no Brasil. Tese de Doutoramento em Sociologia. Faculdade de Economia da Universidade de Coimbra.
- Ferreira da Silva, E.A., 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., Universidade de Aveiro.
- Ferreira, P., 1995. Hidrogeologia do Quaternário da região norte da Ria de Aveiro. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Hall, A., Duarte, A.C., Caldeira, M.T.M., Lucas M.F.B., 1987. Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal. *Science of the Total Environment*, 64, 1-2: 75-87.
- Hall, A., Lucas, M.F., Caldeira, M.T., Duarte, A.C., 1985 - Presença de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro, Portugal. In: *Jornadas da Ria de Aveiro*. Aveiro, Câmara Municipal de Aveiro, vol. 1, p. 103-125.
- Healy, R.W., Cook, P.G., 2002. Using groundwater levels to estimate recharge. *Hydrogeology Journal*, 10, 1, 91-109.
- IDAD., 2000. Estudo Impacte Ambiental, Projecto de Desenvolvimento Agrícola do Vouga – Bloco do Baixo Vouga Lagunar, 2000. Aveiro.
- Inácio, M., Ferreira, E., Pereira, V., 2010. Heavy metals contamination in sandy soils, forage plants and groundwater surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal). In: *Proceedings 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Poland, pp. 856–859.
- Inácio, M., Neves, O., Pereira, V., Ferreira da Silva, E.A., 2013. Concentração de As, Cu, Hg E Zn em solos e produtos agrícolas (Brassica oleracea L., Lycopersicon esculentum Mill e Zea Mays L.) numa área Industrial no NW de Portugal. In *Revista de Ciências Agrárias - Sociedade de Ciências Agrárias de Portugal*, Lisboa, Portugal, v.36 n.2., p. 229–37.
- Jol H.M., Bristow C.S., 2003. GPR in sediments: advice on data collection, basic processing and interpretation, a good practice guide. In *Ground penetrating radar in sediments*, Bristow CS and Jol HM (eds). Geological Society: London, Special. Publication 211; 9-28.

- Knight, R., 2001. Ground penetrating radar for environmental applications, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 29 (1), 229–255.
- Kullberg, J.C., Rocha, R.B., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Callapez, P., Martins, L., 2006. A Bacia Lusitânica: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria* (R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. C. Kullberg, Eds.). Univ. Évora, pp. 317-368.
- Lawrence, S.J., 2006. Description, Properties, and Degradation of Selected Volatile Organic Compounds Detected. In *Ground Water -A Review of Selected Literature*. USGS. Open-File Report 2006-1338.
- Leitão, T.B.E, Lobo Ferreira, J.P., Martins, T., 2013. Evolução da qualidade das águas subterrâneas na zona envolvente ao Complexo Químico de Estarreja. *Prespectivas Futuras*. 9º Seminário sobre Águas Subterrâneas. Campus de Caparica, 7 e 8 de Março de 2013. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Leitão, T.B.E., 1996. Metodologia para a reabilitação de aquíferos poluídos. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Lucas, M.F., Caldeira, M.T., Hall, A., Duarte, A.C., Lima, A.C., 1986 - Distribution of mercury in the sediments and fishes of the lagoon of Aveiro, Portugal. *Water Science and Technology*, 18, 4-5: 141-148.
- Marques da Silva, M.A., 1990. Hidrogeología del sistema multiacuífero Cretácico del Bajo Vouga – Aveiro (Portugal). Dissertação de doutoramento. Universidade de Barcelona. Barcelona.
- Martins, T., Henriques, M.J., Leitão, T., Oliveira, M.M, Lopo Ferreira, J.P., 2011. Modelação Qualitativa e Quantitativa em Aquíferos da Região Hidrográfica do Centro- Relatório da Tarefa 4.5: Modelação Matemática dos Sistemas Aquíferos de Porosidade Intragranular do Quaternário de Aveiro e de Leirosa- Monte Real. Relatório 441/2001-NAS, 189 p.
- Martins, V. A, Frontalini, F., Tramonte, K.M., Figueira, R.C.L., Miranda, P., Fernández-Fernández, S, Dias, J.A., Yamashita, C., Reno, R., Laut, L.L.M., Silva, F.S., Rodrigues, M., Bernardes, C., Nagai, R., Sousa, S.H.M., Mahiques, M., Rubio, B., Bernabeu, A., Rey, D, Rocha, F., 2013. Assessment of the Health Quality of Ria de Aveiro (Portugal): Heavy Metals and Benthic Foraminifera. *Marine Pollution Bulletin*, Coventry, Reino Unido, 70 n.1-2, p.18–33.
- Moitinho d’ Almeida, F., Zbyszewski, G., 1947. Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja. *Comum. Serv. Geol. De Portugal*, Tomo XXVIII.
- Moitinho d’ Almeida, F., Zbyszewski, G., 1949. Contribuição para o conhecimento dos terrenos quaternários da região de Estarreja. *Comum. Serv. Geol. De Portugal*, Tomo XXIX. 120.
- Oliveira, J.P.A., 2008. Avaliação de riscos para o Complexo Químico de Estarreja. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento do Território. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.
- Oliveira, M.M., 2004. Recarga de águas subterrâneas: Métodos de avaliação. Tese de Doutoramento em Geologia (Hidrogeologia), Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia.
- OMS, 1996. 1,1-Dichloroethane in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Originally published in Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol.2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva. Organização Mundial de Saúde (WHO/SDE/WSH/03.04/19).
- OMS, 2005. Trihalomethanes in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.
- OMS, 2008. Guidelines for Drinking-water Quality. Third edition incorporating the first and second addenda. Volume 1 Recommendations, Geneva.
- OMS, 2011. Manganese in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva. WHO/SDE/WSH/03.04/104/Rev/1.

- Ordens, C.M., 2007. Estudo da contaminação do aquífero superior na região de Estarreja. Coimbra, Universidade de Coimbra. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Ciências da Terra, 150 p. Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geociências, ramo Ambiente e Ordenamento do Território.
- Ordens, C.M., Bertin, S., Brouwer, R., Condesso de Melo, M.T., 2006. The socio- economic costs and benefits of groundwater protection in the Aveiro Quaternary Aquifer System in Portugal. BRIDGE Deliverable D28. December 2006. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.
- Ordens, C.M., Brouwer, R., Condesso de Melo, M.T., Bertin, S., 2007. Percepção pública e valorização dos benefícios de protecção da água subterrânea. *Tecnologia da Água*, 1, 79-86.
- Patinha, C., Reis, A.P., Dias, A.C., Abdulejelil, A.A., Noack, Y., Robert, S., Cave, M., Ferreira da Silva., 2015. The mobility and human oral bioaccessibility of Zn and Pb in urban dusts of Estarreja (N Portugal). *Environmental Geochemistry Health* 37:115.
- Peixinho de Cristo, F., 1985. Estudo hidrogeológico do sistema aquífero do Baixo Vouga. Direcção Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos, Divisão de Geohidrologia, Coimbra.
- Pereira, M.E., Duarte, A.C., 1994. Variabilidade das concentrações de mercúrio no Esteiro de Estarreja. In: Santana, F. et al. (Ed.) - 4.ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, vol. 3, Lisboa, Universidade Nova de Lisboa, p. 239-243.
- Pereira, M.E., Duarte, A.C., 1997. Contaminação da Ria de Aveiro com Mercúrio. *Indústria da Água*, 24: 47-57.
- Pereira, V., 2008. Percepção Social Do Risco de Acidente Industrial Grave. 2008. Dissertação (Mestrado em Planeamento do Território - Riscos Naturais e Tecnológicos) Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Aveiro.
- Porsani, J.L., 1999. Ground Penetrating Radar (GPR): proposta metodológica de emprego em estudos geológicos-geotécnicos nas regiões de Rio Claro e Descalvado-SP. Rio Claro. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista., 145 p.
- Ribeiro, C., Coelho, C., 2015. O desenvolvimento da agricultura e da indústria de Estarreja (Portugal) e a sua relação com o meio ambiente: informação documental e visão de agente. *InterfacEHS – Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade* Vol. 10 no 1 – Junho de 2015, São Paulo: Centro Universitário Senac. ISSN 1980-0894.
- Ribeiro, O., 1988. As condições climáticas, in *Geografia de Portugal II. O Ritmo Climático e a Paisagem*. Ribeiro, O.; Lautensach, H.; Daveau, S.- editado por João Sá da Costa, Lda., Lisboa, 1988, pp. 371-385.
- Richards, L.A., 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkail Soil*. USDA Handbook 60. Washington, USA, 160p.
- Santos, D., 2010. Engenharia Química: uma perspectiva da indústria. Apresentação, em 23 de Março, na Ordem dos Engenheiros, Lisboa.
- Senos Matias, M.J., Marques da Silva, M.A., Carvalho, R., Roxo, G., 1994. Estudo geofísico preliminar dos aquíferos quaternários a Oeste de Estarreja. *Actas da 4ª Conferência sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa, vol. 1, 184-198.
- Senos Matias, M.J., 2001. *Geofísica aplicada ao ambiente: objectivos, âmbito, e alguns exemplos*. Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro. ISSN 0873-948X. Tomo 88, p- 223-236.
- Taunt, N., 2001. A time-lapse electromagnetic survey of a contaminated aquifer at Estarreja. Northern Portugal. MSc. Thesis. University of Leeds, UK.
- Teixeira, C., 1962. *Carta Geológica de Portugal 1/50000. Notícia explicativa da Folha 13-C (Ovar)*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- UA - DGeo. *Evolução Espaço/Temporal do Grau de Contaminação na Zona Envolvente do Complexo Químico de Estarreja – resumo não técnico*. Universidade de Aveiro, Aveiro. Maio, 2010.

Sítios da Internet:

Instituto Nacional de Estatística (INE), Censos 2011.

http://censos.ine.pt/xportal/xmain?xpid=CENSOS&xpgid=censos2011_apresentacao, consultado em 2014.

L'Observatoire Hommes-Milieux International Estarreja (OHM).

<http://ohm-estarreja.in2p3.fr>, consultado em 2015a.

<http://www.evolhum.cnrs.fr/actu/OHM.I.htm>, consultado em 2015b.

Painel Consultivo Comunitário do Programa Atuação Responsável (PACOPAR).

<http://www.pacopar.org>, consultado em 2015.

Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH).

snirh.apambiente.pt, acesso em 2016.

ANEXOS

Anexo I- Localização, profundidade e condutividade elétrica dos pontos de amostragem de água subterrânea.

Amostra	Coordenadas UTM (WGS84)		Profundidade do nível freático (m)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
	X (m)	Y (m)		
1	535091	4513185	1,35	329
2	534680	4513075	Não determinado	1189
3	534439	4512830	2	756
4	534771	4512534	4,5	2360
5	534884	4512528	4,5	904
6	533644	4513036	1,5	1094
7	533853	4512657	2,4	1869
8	533546	4512432	2	854
9	533836	4512437	2	11530
10	534844	4512413	3	2010
11	535274	4512013	2	649
12	535167	4513018	1,4	1187
13	535188	4512953	1,35	602
14	534388	4512859	2	391
15	533727	4512416	1,8	572
16	533731	4512418	2	751
17	533843	4512419	Não determinado	14300
18	534765	4512494	4,5	2270
19	534783	4512613	4,5	1826
20	534783	4512432	4,5	1182
21	534935	4512066	Não determinado	821
22	534699	4512197	Não determinado	712
23	534829	4511875	Não determinado	633
24	534392	4511605	Não determinado	1674
25	534450	4511873	Não determinado	2080
26	533582	4512280	2	322
27	533447	4512018	1,5	339
28	535645	4512309	Não determinado	480
29	534620	4513255	2,57	156
30	533305	4512555	2	4120
31	535502	4510959	2	8210
32	534739	4512431	4,5	461
33	534844	4512232	3	359
34	533678	4512460	2	697
35	533737	4513094	1,48	1387
36	535108	4512101	2	785
37	535106	4512174	2	682
Amostra	Coordenadas UTM WGS84		Profundidade de perfuração (m)	Prof. Nível freático (m)
	X (m)	Y (m)		
38	534834	4513223	12,3	0,9
39	535507	4513889	7,8	1,29
40	534140	4513322	10,1	1,85
41	533924	4513247	8,9	1,48
42	534194	4512610	10,9	2,2
43	534413	4513279	8,6	2,57
44	536222	4514428	8,0	1,74
45	536298	4513490	8,0	1,95
46	534833	4514316	8,0	2,57
47	535976	4514709	7,9	1,65

Anexo II- Grupo de radargramas localizados no setor A'.

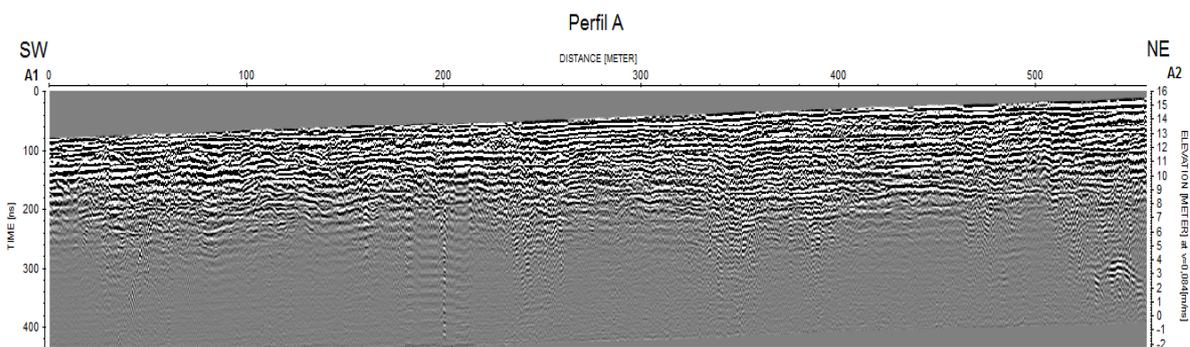


Figura II.1- Radargrama referente ao perfil A após o processamento dos dados.

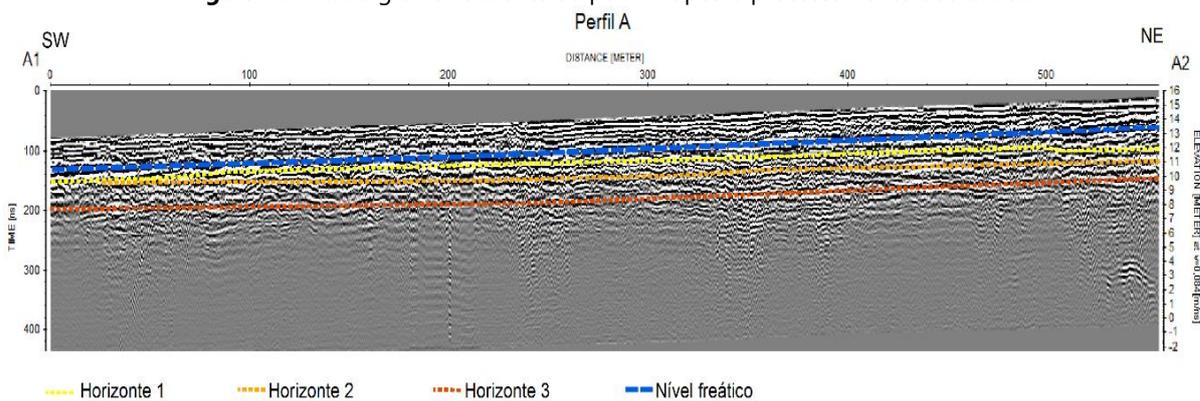


Figura II.1.1- Interpretação do nível piezométrico e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil A.

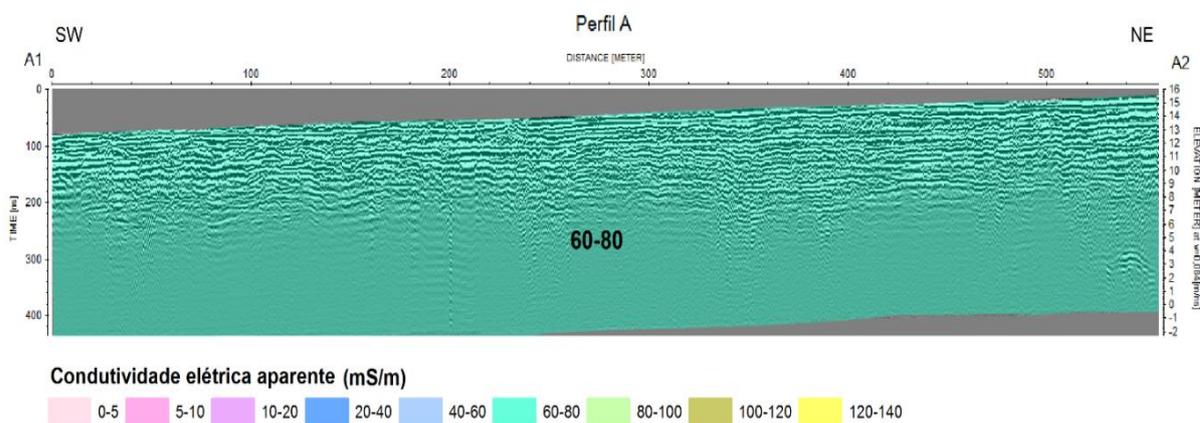


Figura II.1.2 - Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil A.

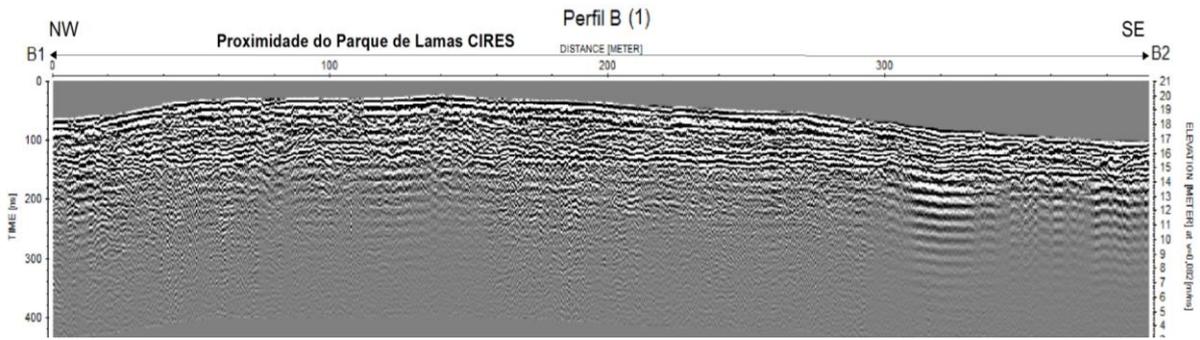


Figura II.2- Radargrama referente ao perfil B (1) após o processamento dos dados.

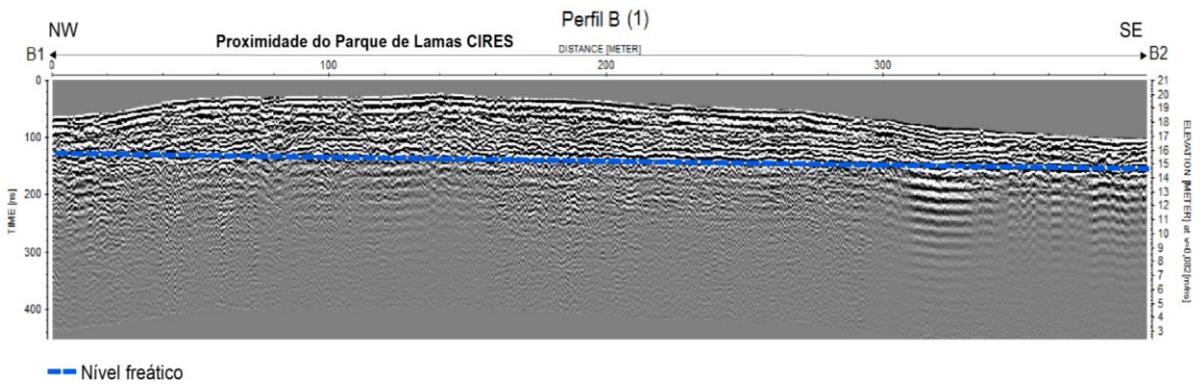


Figura II.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil B (1).

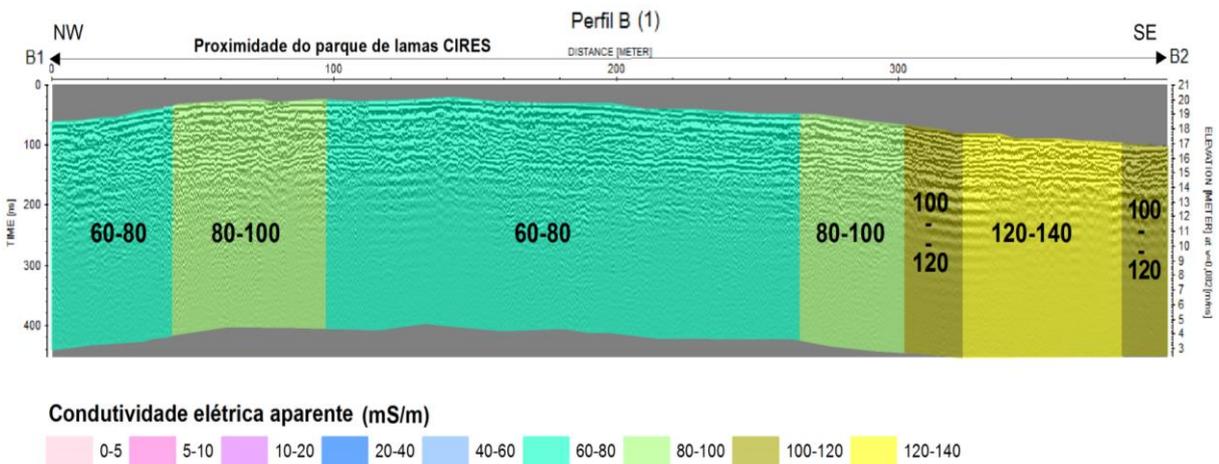


Figura II.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil B (1).

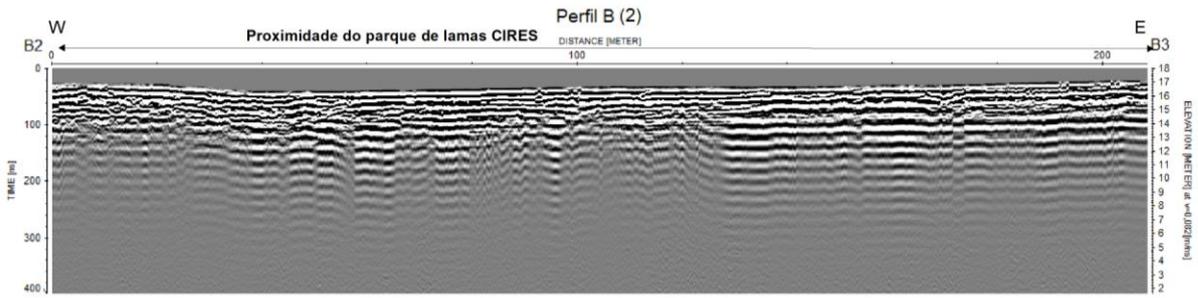


Figura II.3- Radargrama referente ao perfil B (2) após o processamento dos dados.

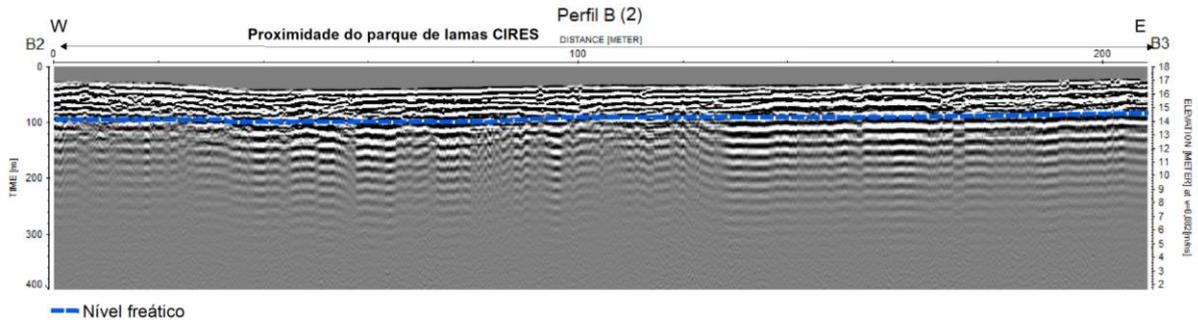


Figura II.3.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil B (2).

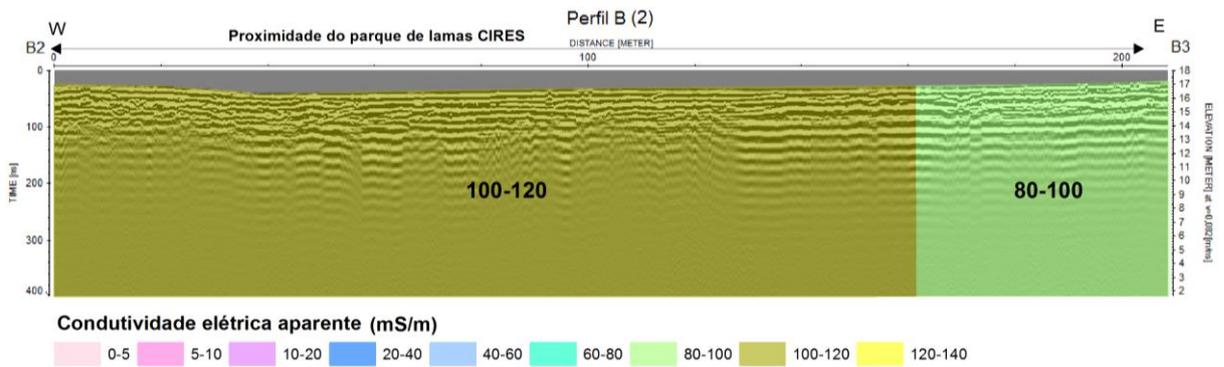


Figura II.3.2-Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil B (2).

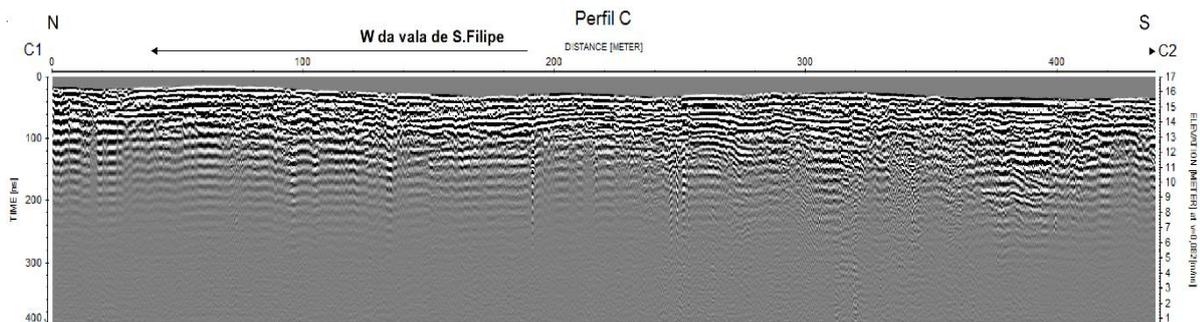


Figura II.4- Radargrama referente ao perfil C após o processamento dos dados.

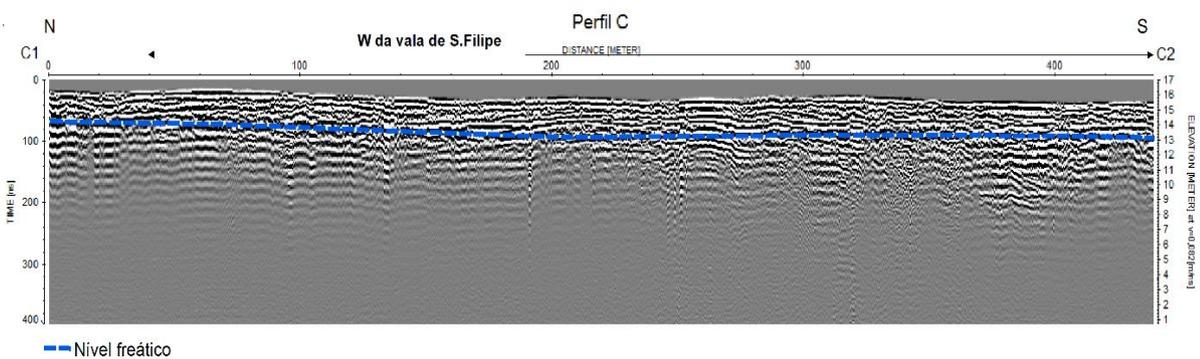


Figura II.4.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil C.

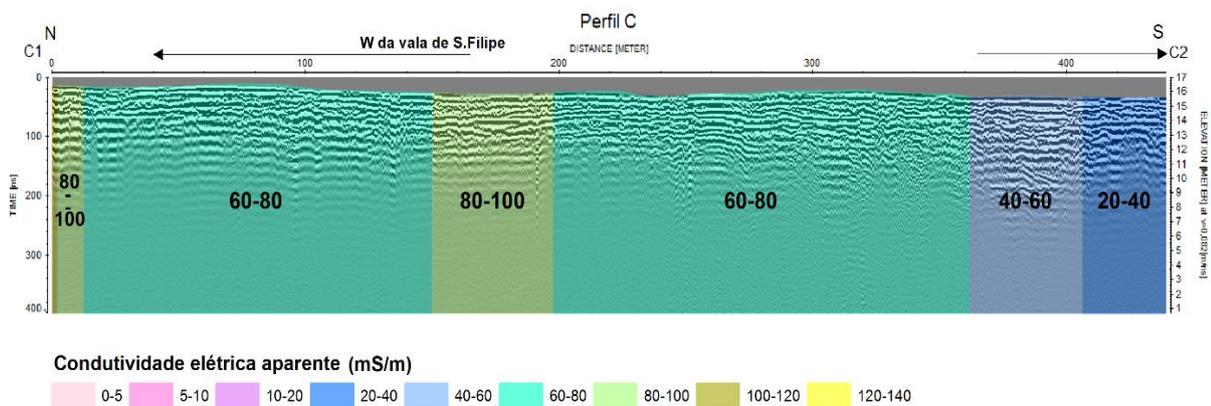


Figura II.4.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil C.

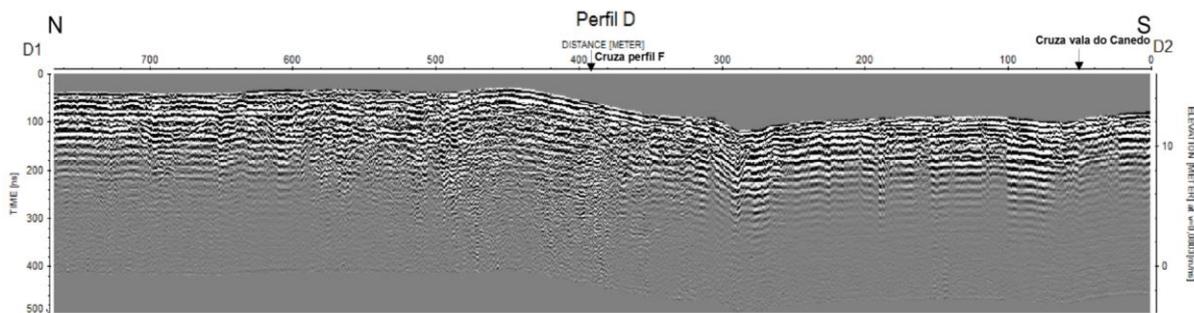


Figura II.5- Radargrama referente ao perfil D após o processamento dos dados.

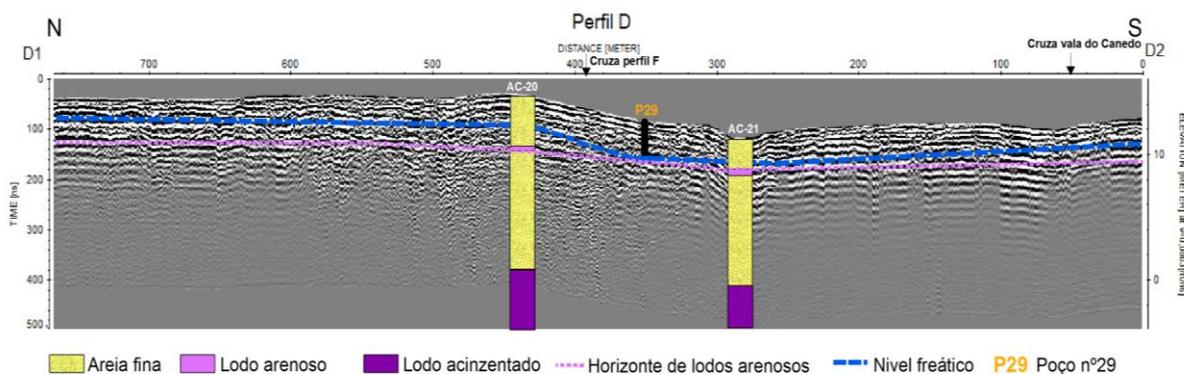


Figura II.5.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil D.

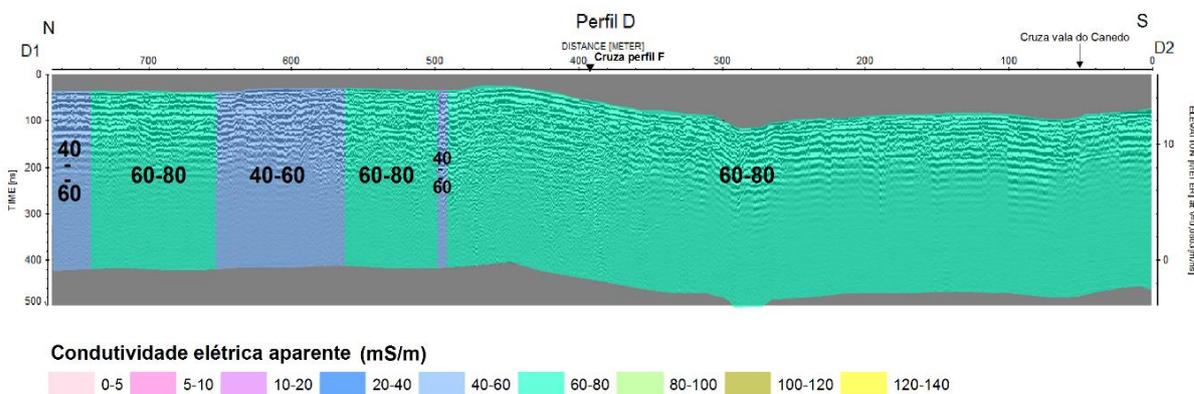


Figura II.5.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil D.

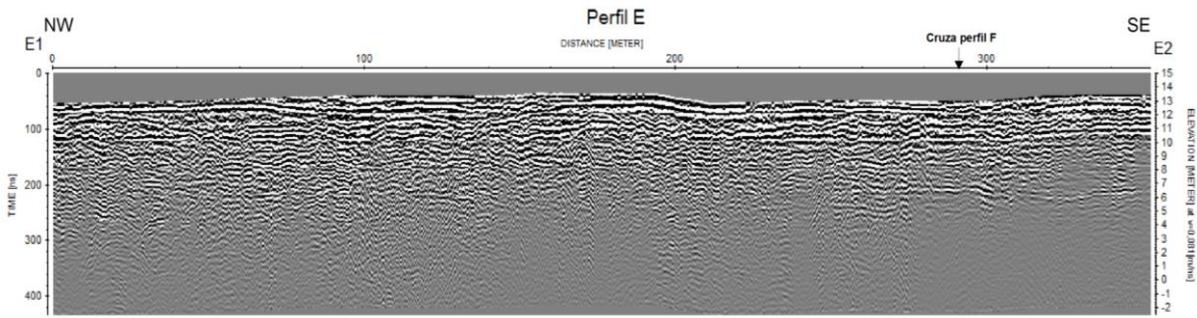


Figura II.6- Radargrama referente ao perfil E após o processamento dos dados.

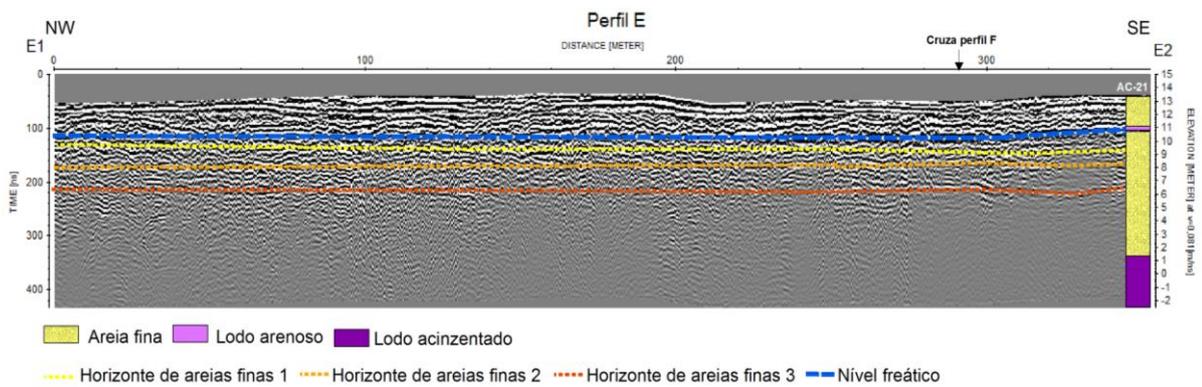


Figura II.6.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil E.

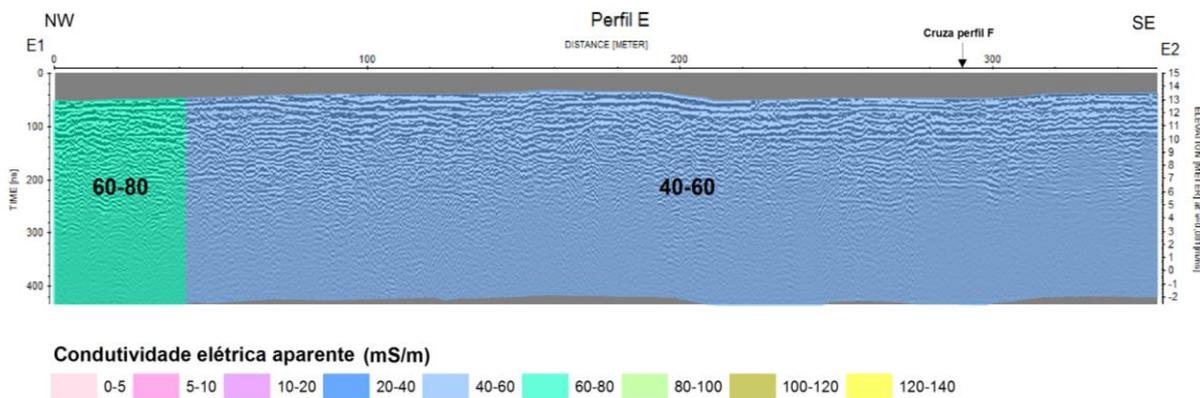


Figura II.6.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil E.

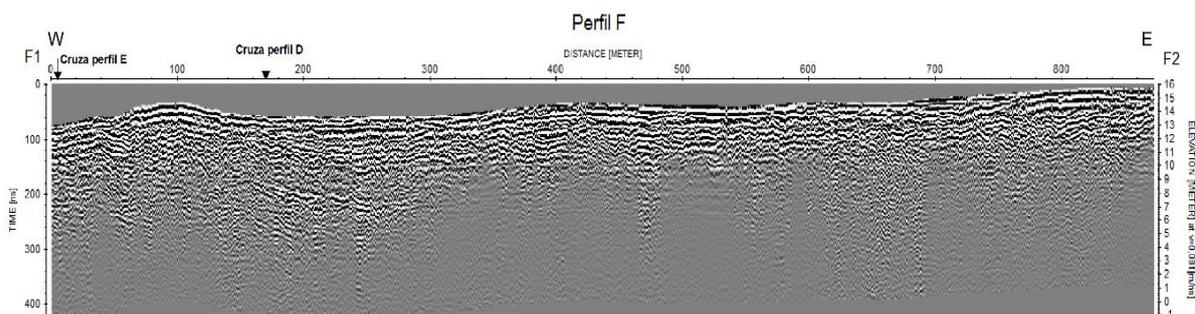


Figura II.7- Radargrama referente ao perfil F após o processamento dos dados.

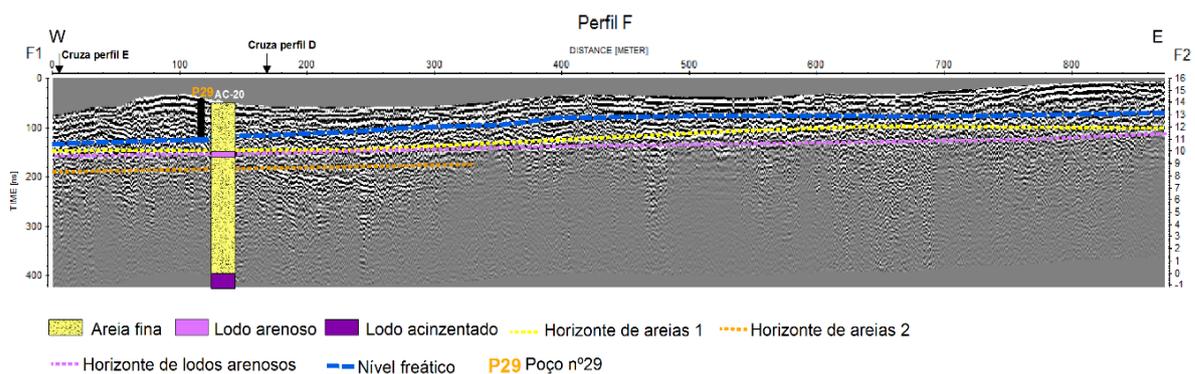


Figura II.7.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil F.

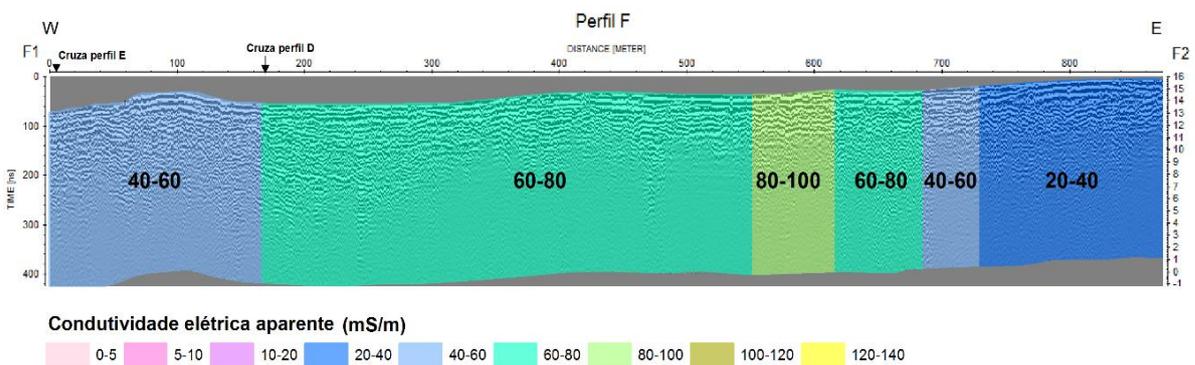


Figura II.7.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil F.

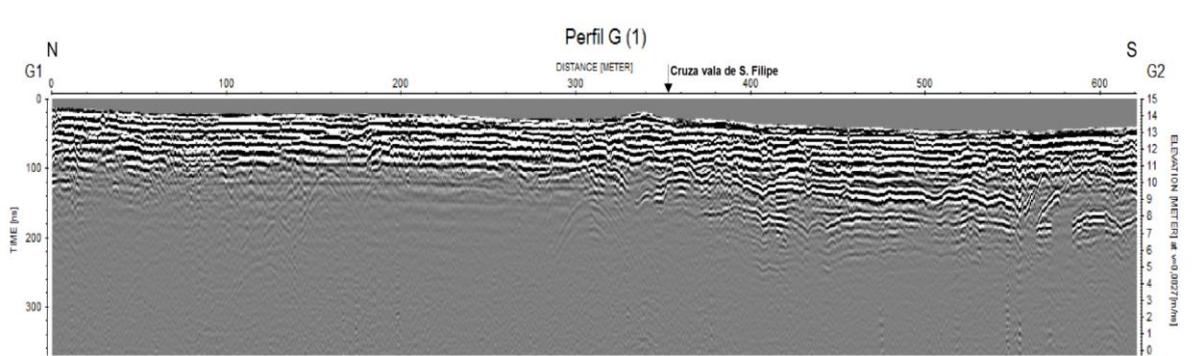


Figura II.8- Radargrama referente ao perfil G (1) após o processamento dos dados.

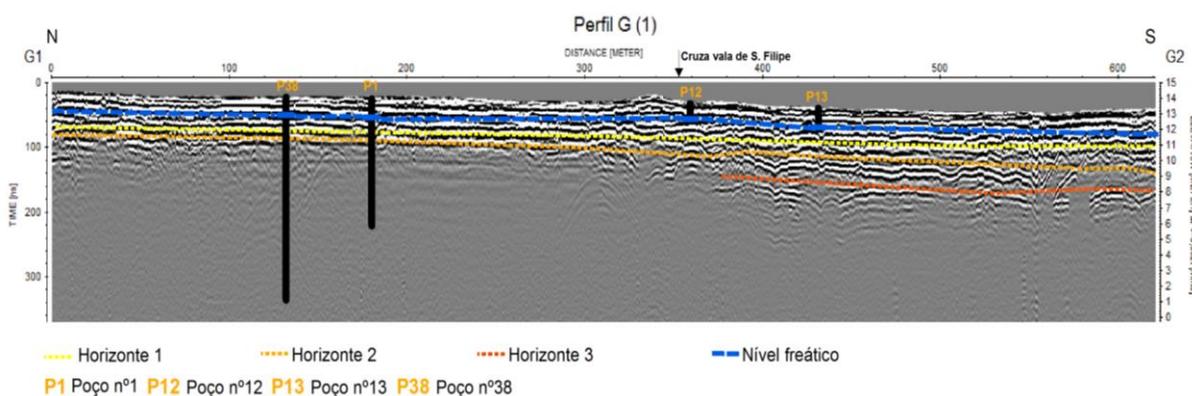


Figura II.8.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil G (1).

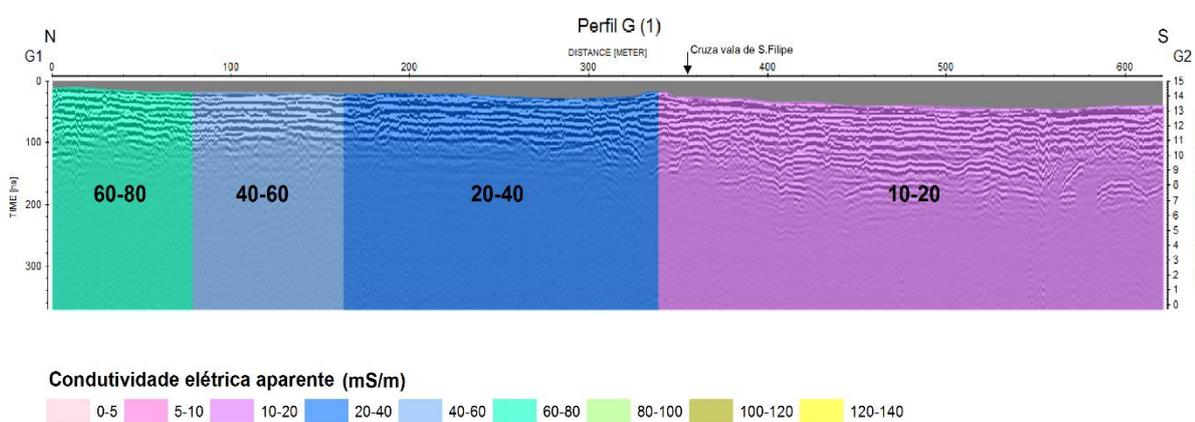


Figura II.8.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil G (1).

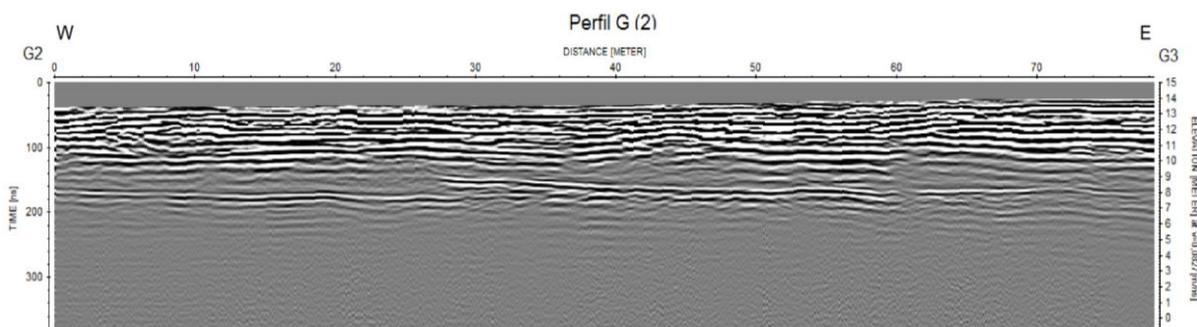


Figura II.9- Radargrama referente ao perfil G (2) após o processamento dos dados.

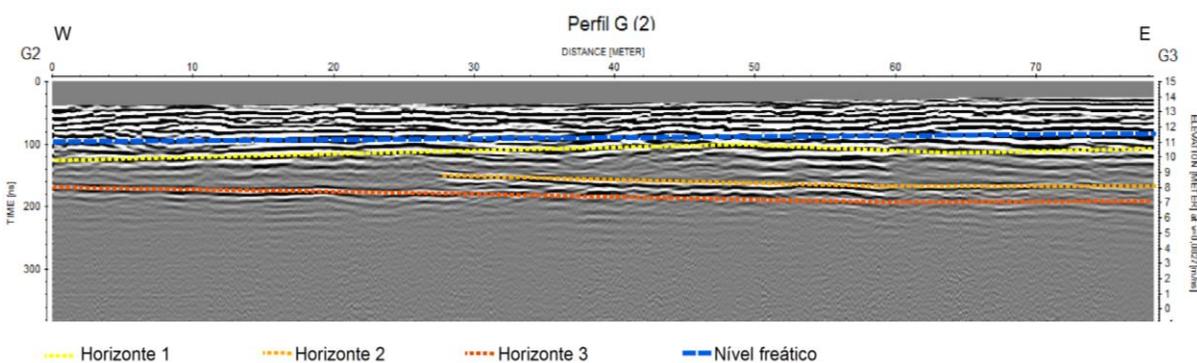


Figura II.9.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil G (2).

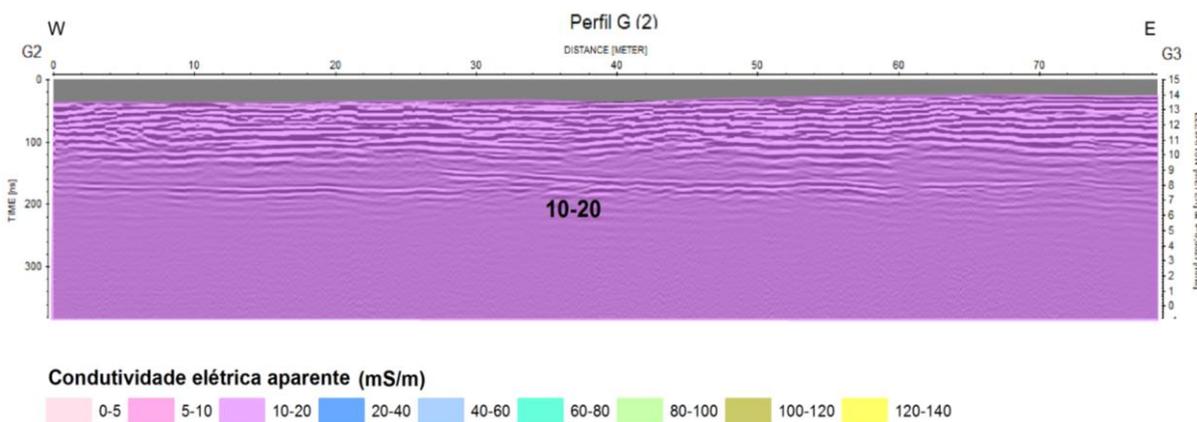


Figura II.9.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil G (2).

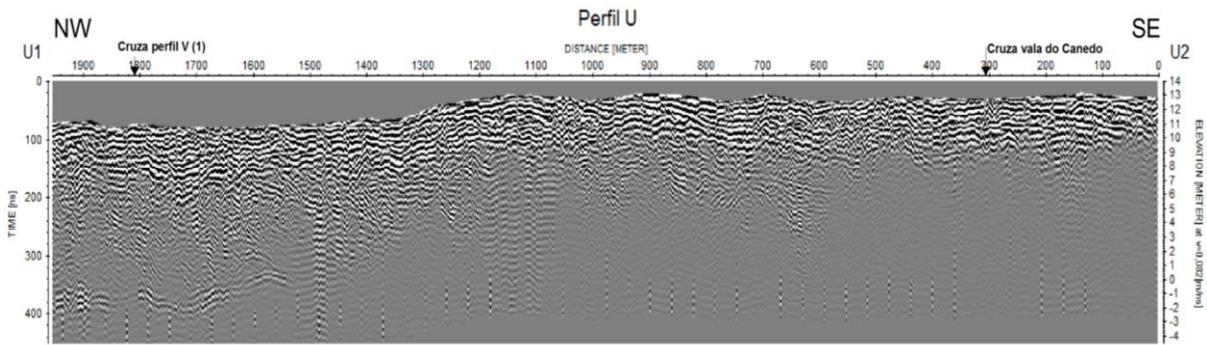


Figura II.10- Radargrama referente ao perfil U após o processamento dos dados.

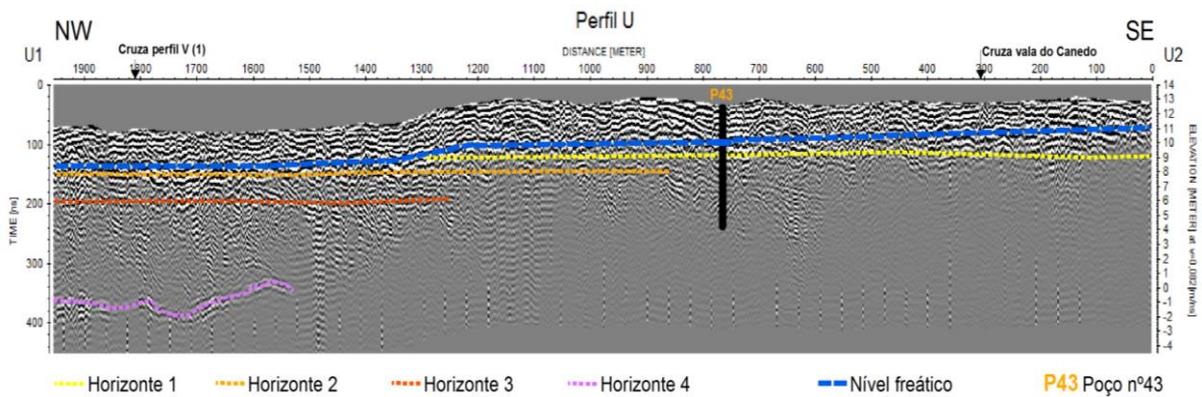


Figura II.10.1 Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil U.

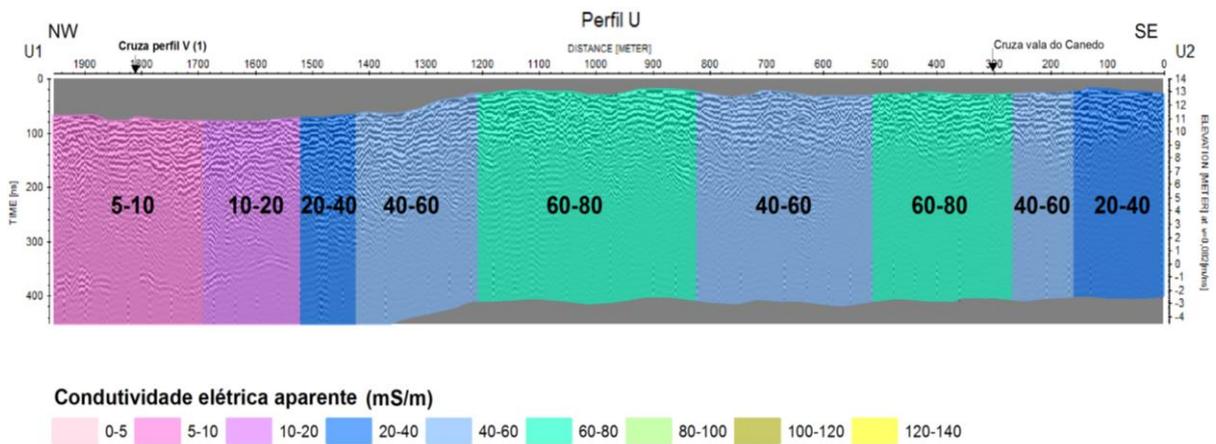


Figura II.10.2- Projção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil U.

Anexo III - Grupo de radargramas localizados no setor B`

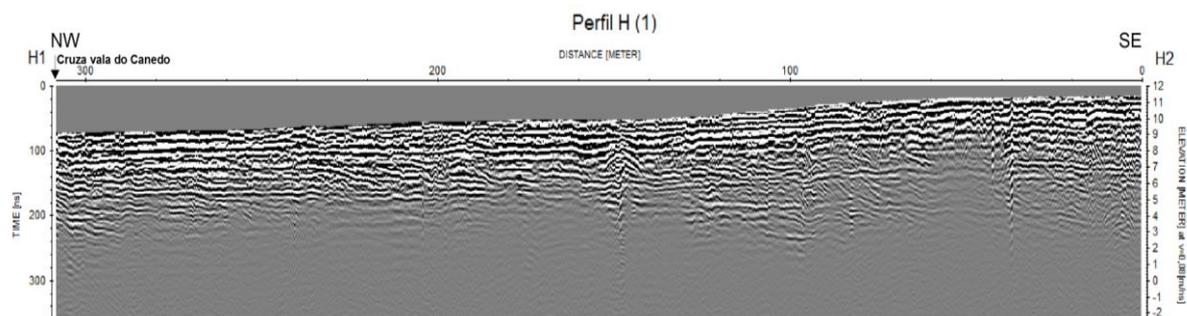


Figura III.1 Radargrama referente ao perfil H (1) após o processamento dos dados.

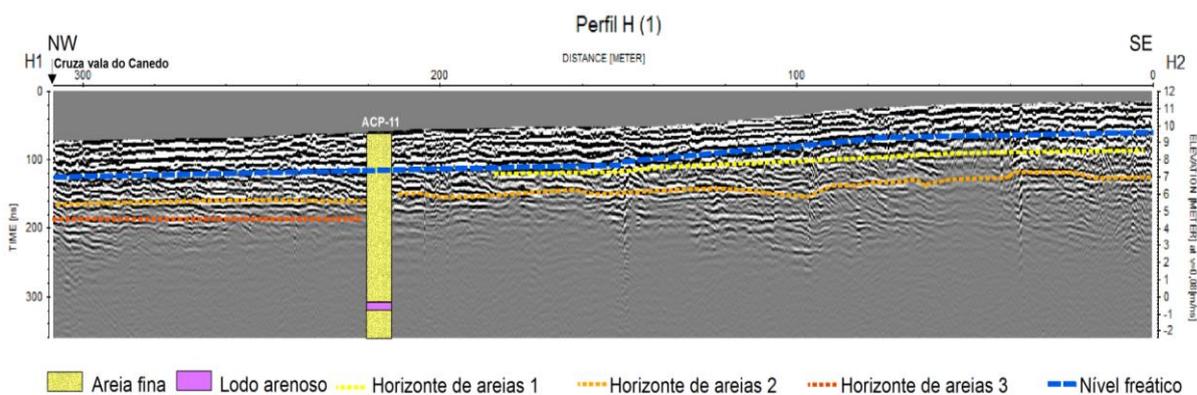


Figura III.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil H (1).

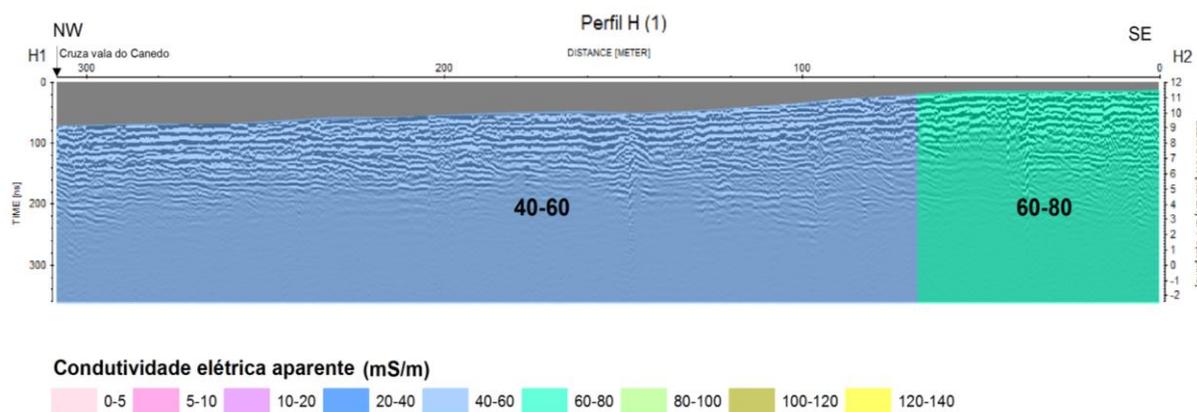


Figura III.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil H (1).

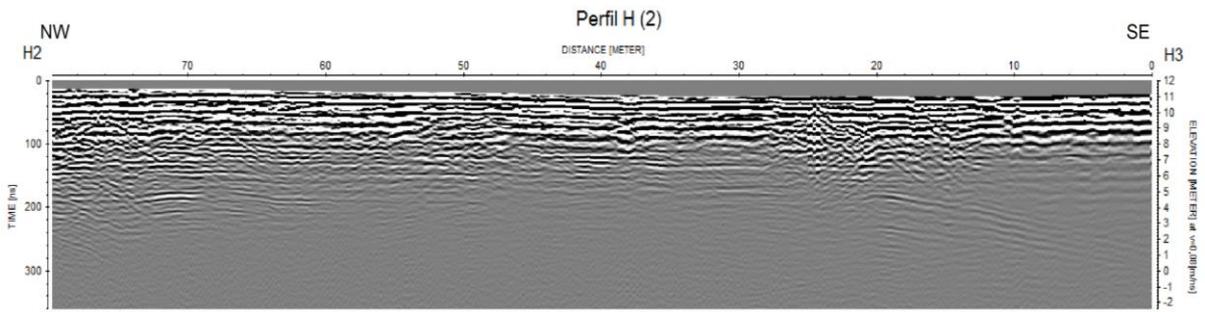


Figura III.2- Radargrama referente ao perfil H (2) após o processamento dos dados.

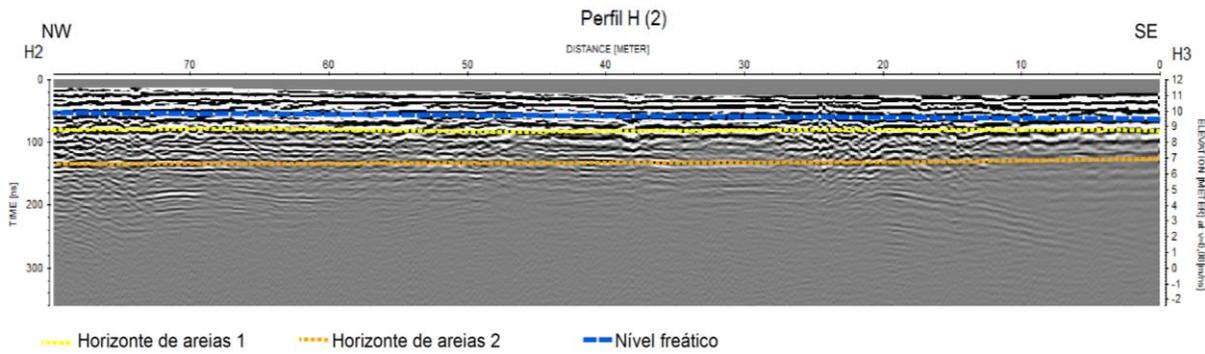


Figura III.2.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil H (2).

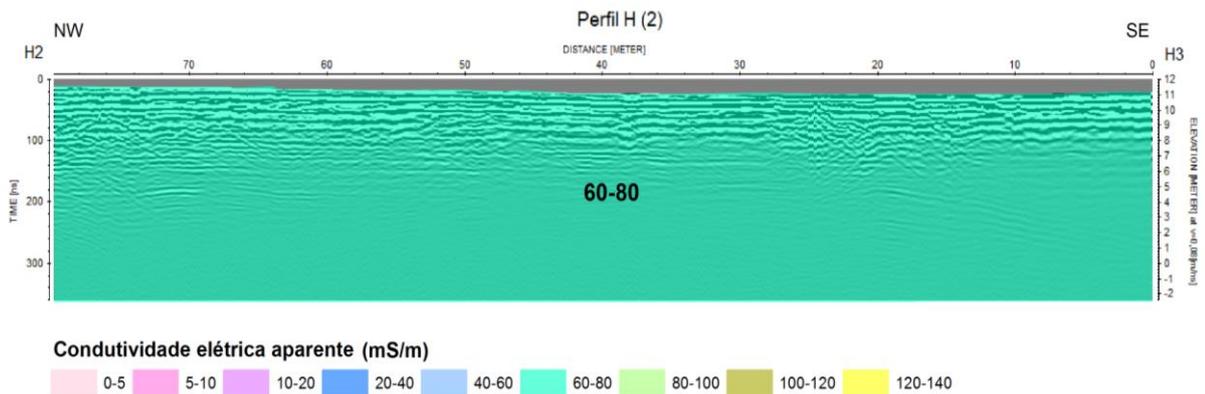


Figura III.2.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil H (2).

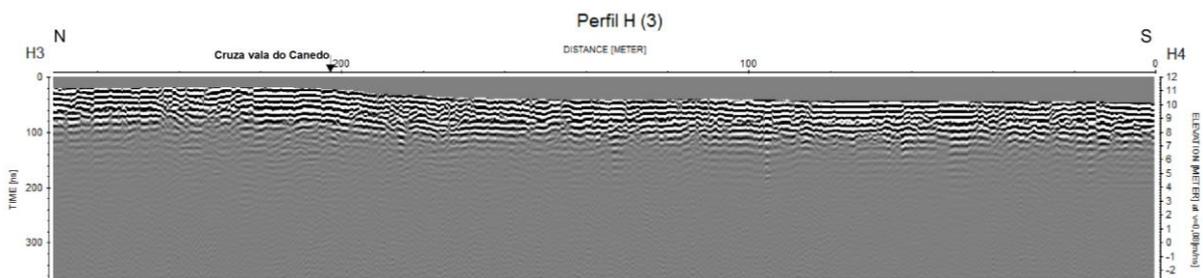


Figura III.3- Radargrama referente ao perfil H (3) após o processamento dos dados.

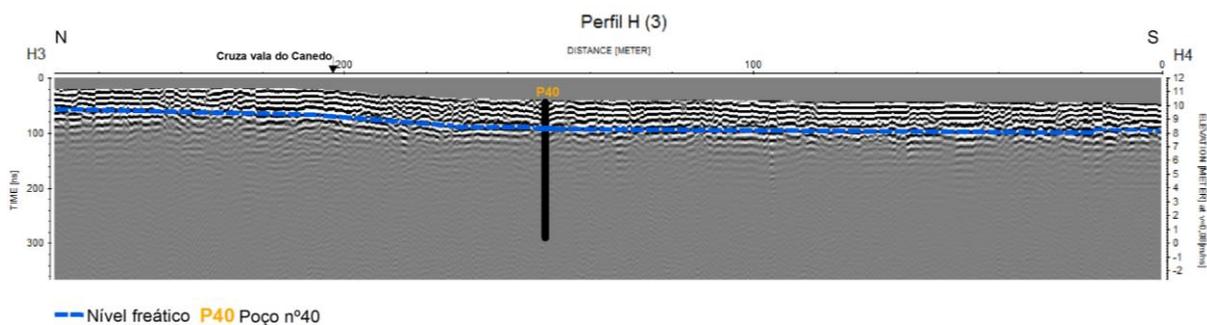


Figura III.3.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil H (3).

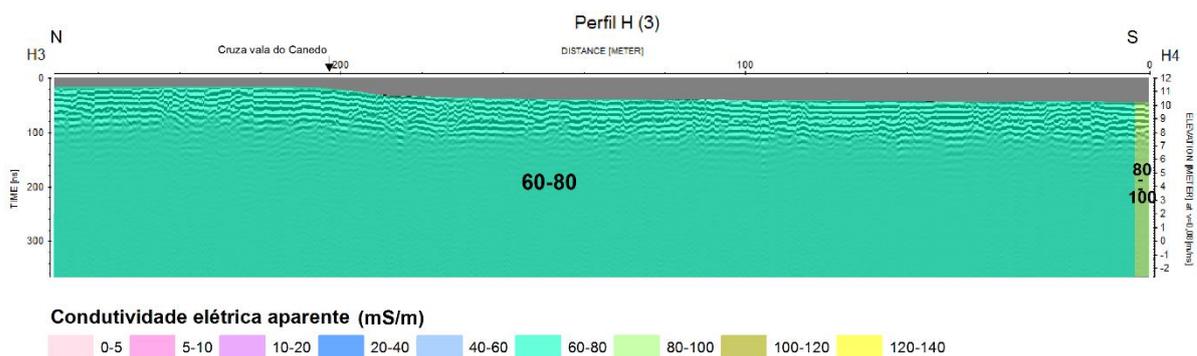


Figura III.3.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil H (3).

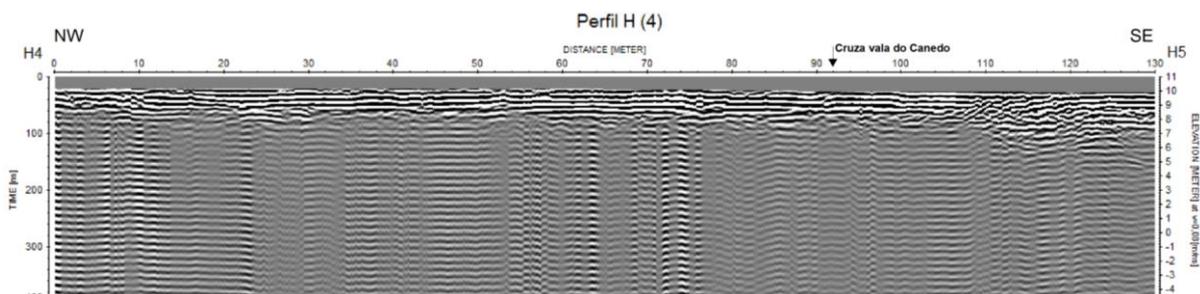


Figura III.4- Radargrama referente ao perfil H (4) após o processamento dos dados.

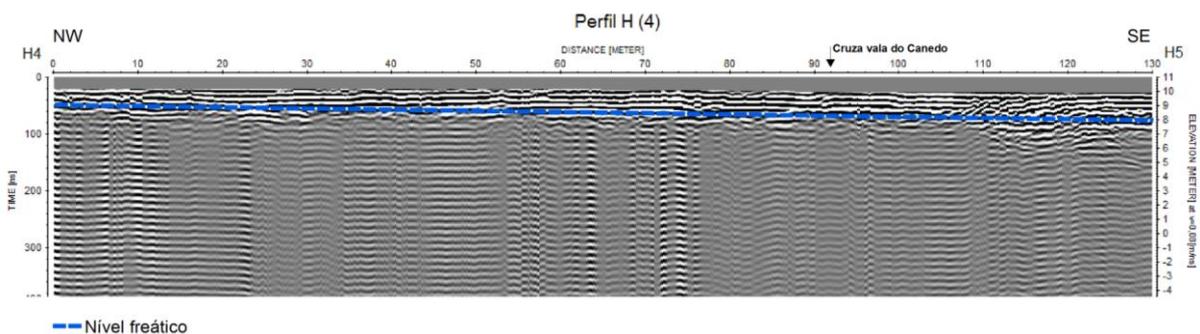


Figura III.4.1 Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil H (4).

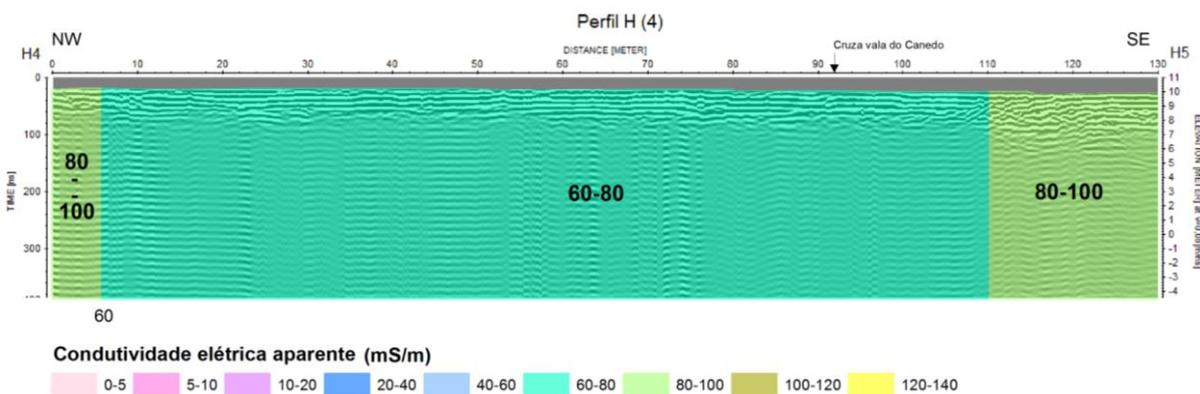


Figura III.4.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil H (4).

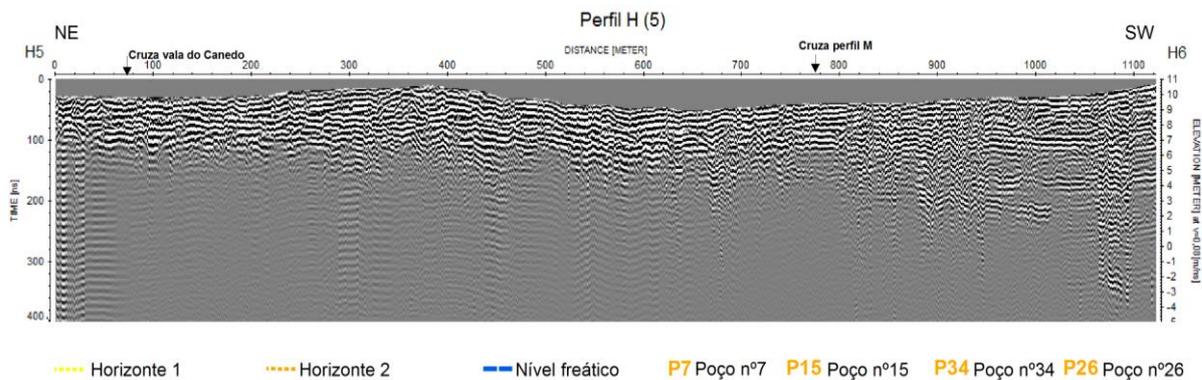


Figura III.5- Radargrama referente ao perfil H (5) após o processamento dos dados.

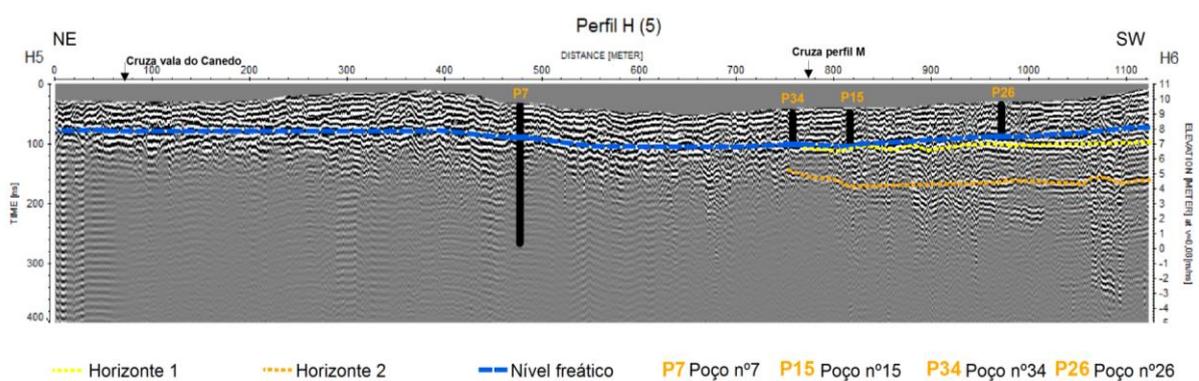


Figura III.5.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil H (5).

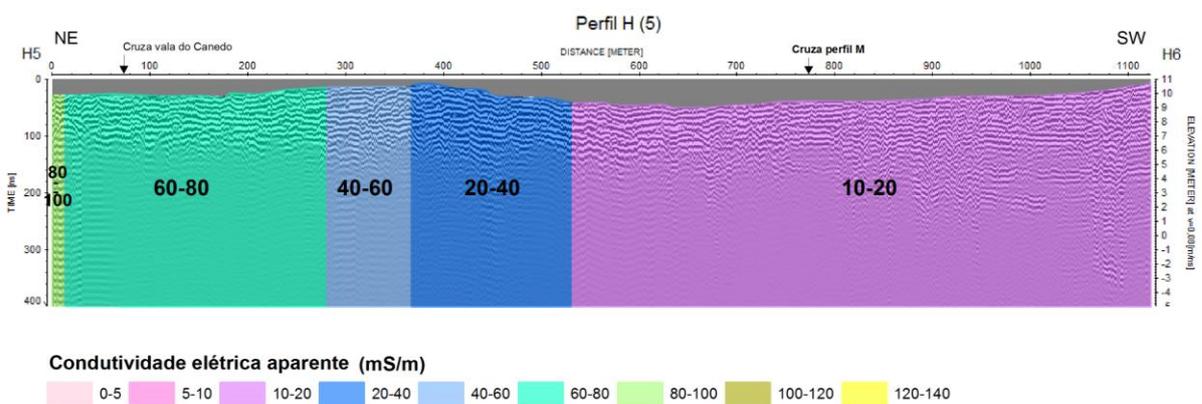


Figura III.5.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil H (5).

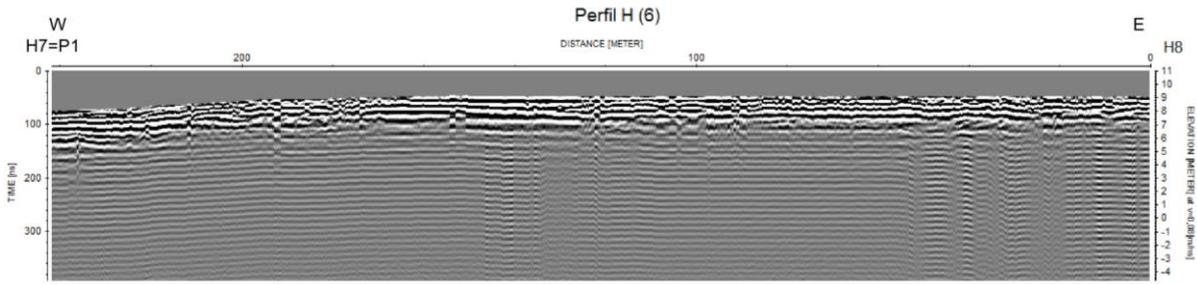


Figura III.6- Radargrama referente ao perfil H (6) após o processamento dos dados.

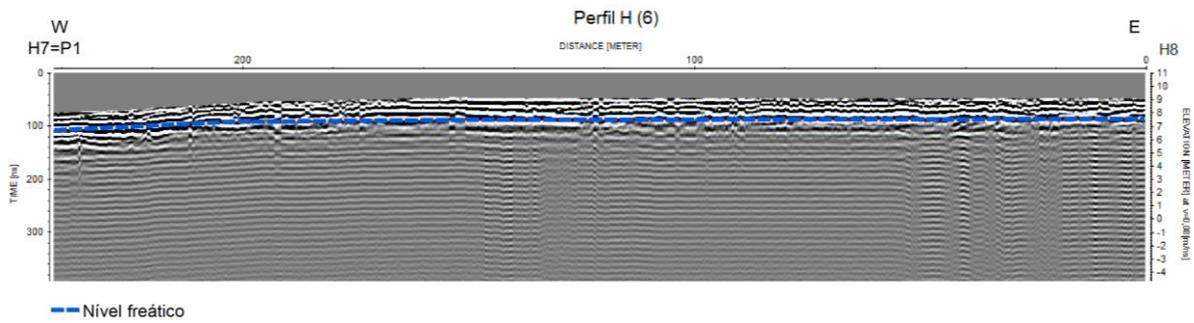


Figura III.6.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil H (6).

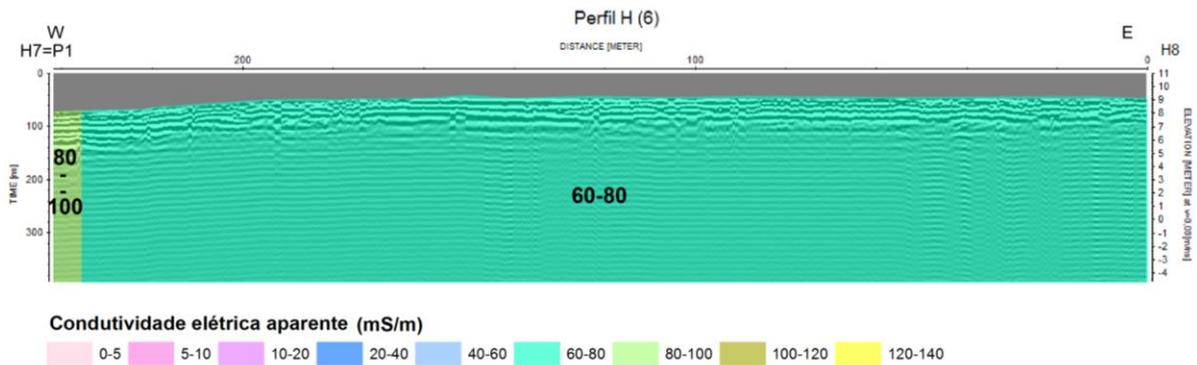


Figura III.6.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil H (6).

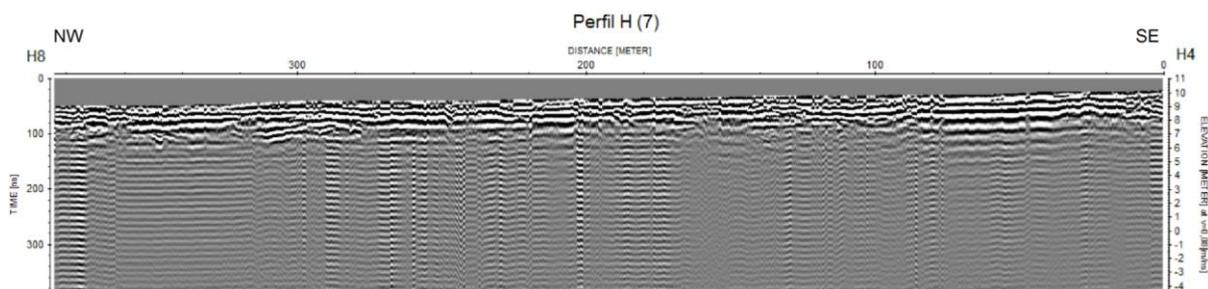


Figura III.7- Radargrama referente ao perfil H (7) após o processamento dos dados.

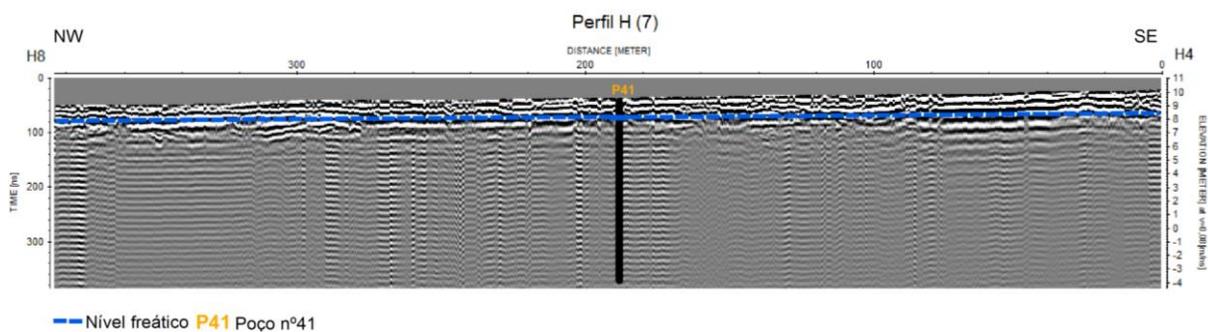


Figura III.7.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil H (7).

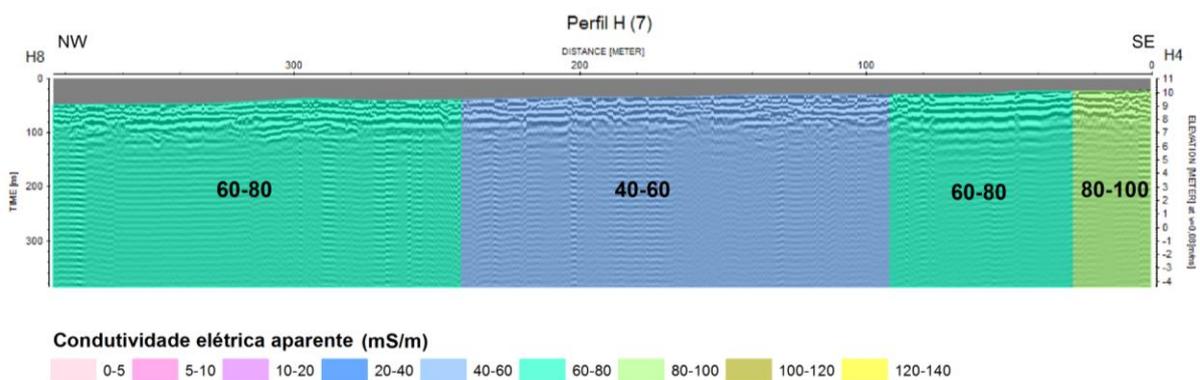


Figura III.7.2 Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil H (7).

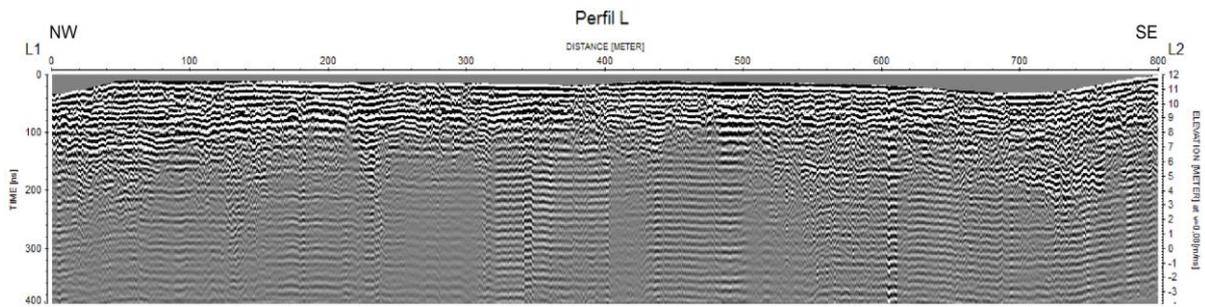


Figura III.8- Radargrama referente ao perfil L após o processamento dos dados.

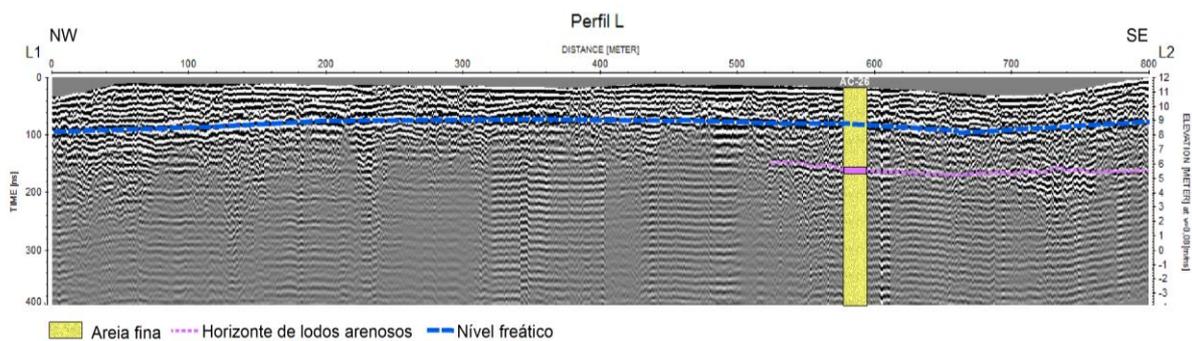


Figura III.8.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil L.

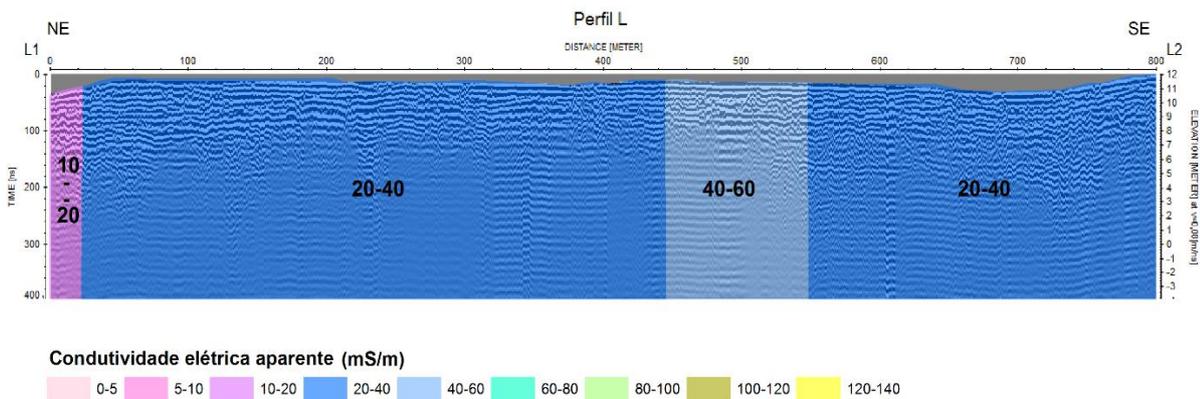


Figura III.8.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil L.

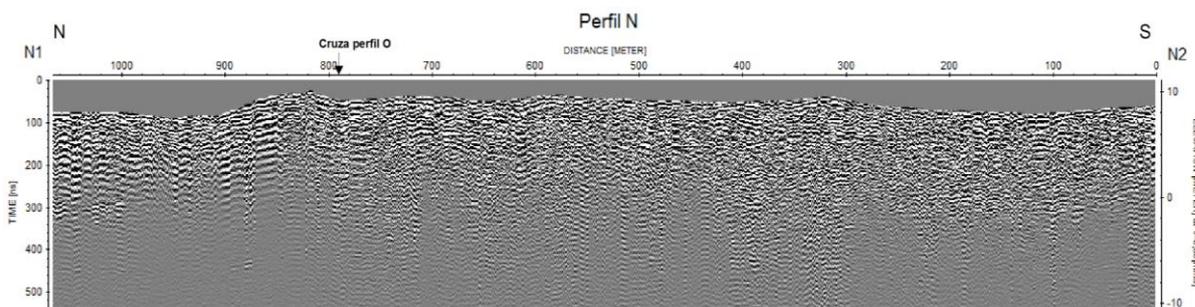


Figura III.9- Radargrama referente ao perfil N após o processamento dos dados.

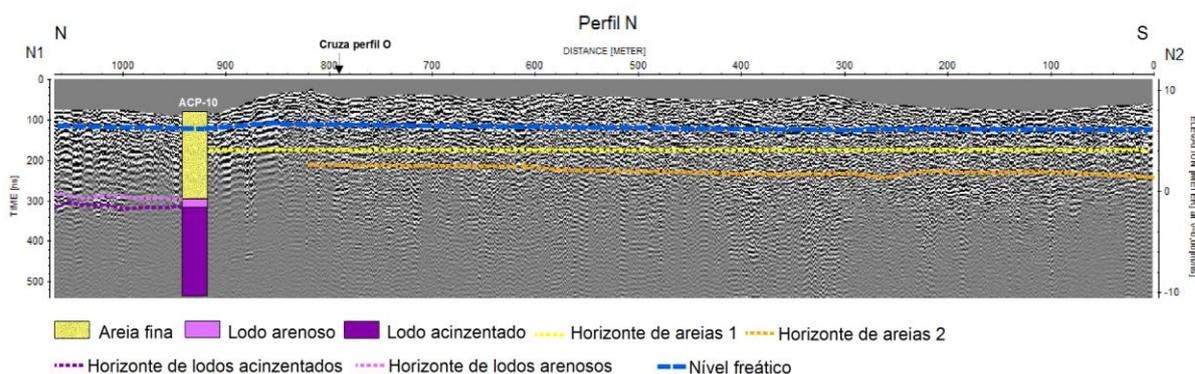


Figura III.9.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil N.

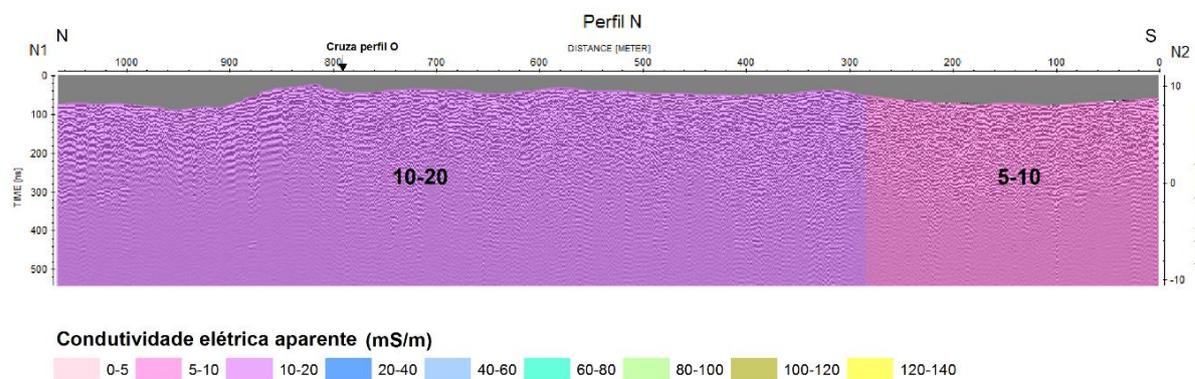


Figura III.9.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil N.

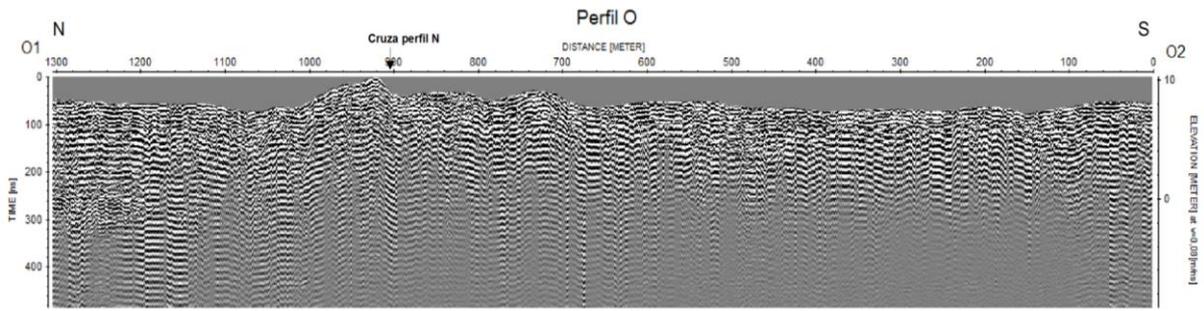


Figura III.10- Radargrama referente ao perfil O após o processamento dos dados.

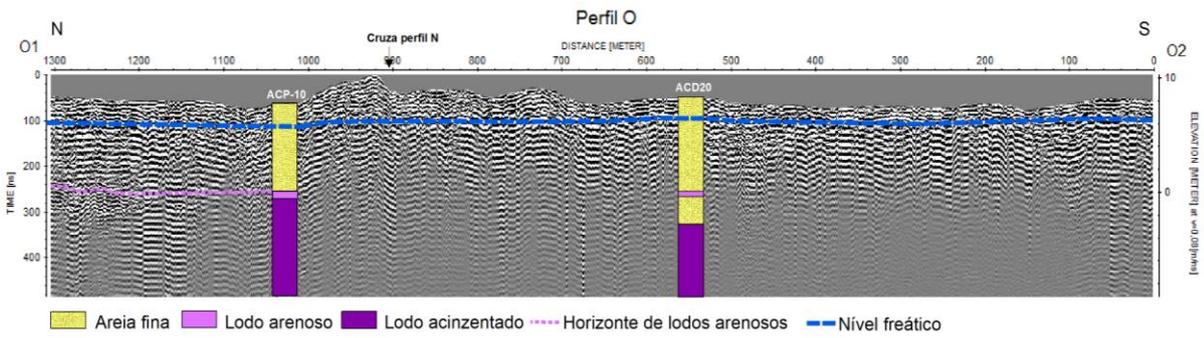


Figura III.10.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil O.

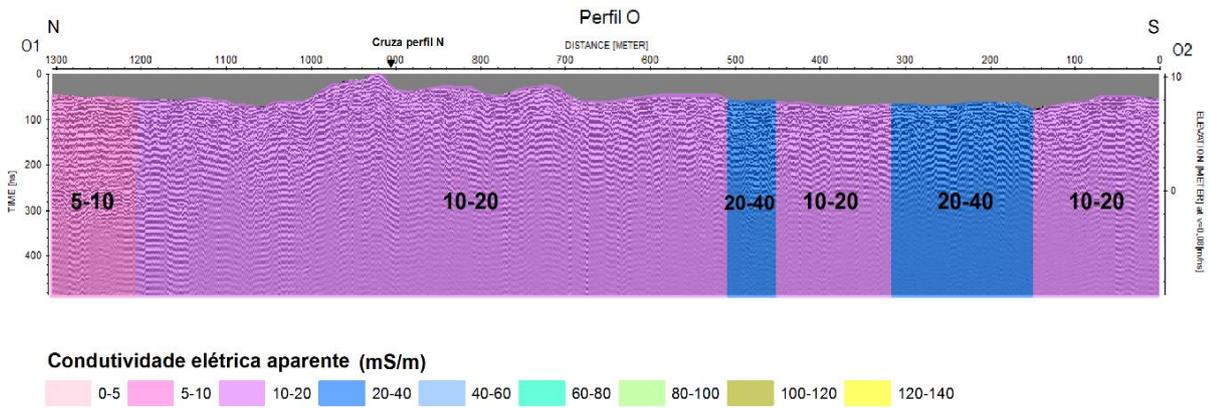


Figura III.10.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil O.

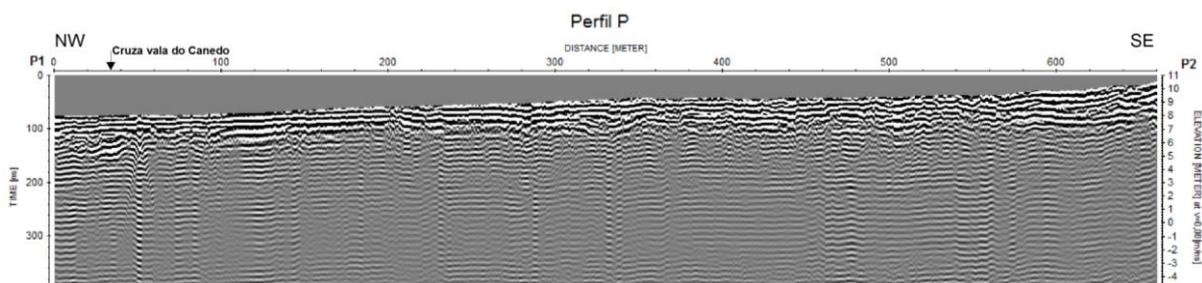


Figura III.11- Radargrama referente ao perfil P após o processamento dos dados.

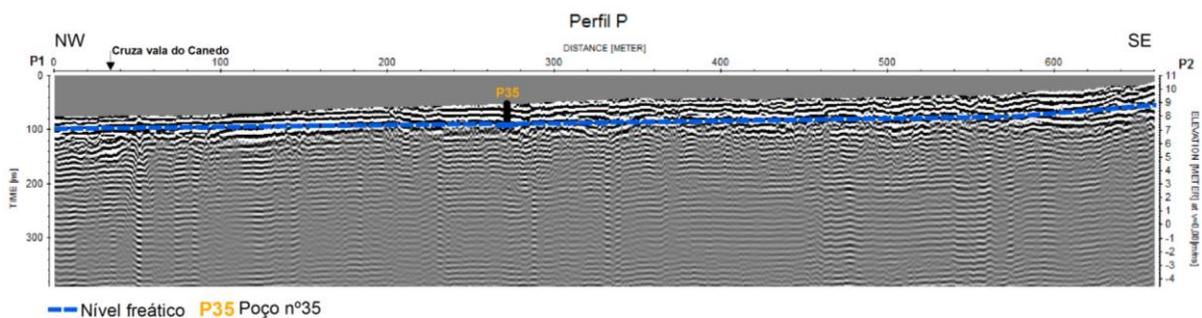


Figura III.11.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil P.

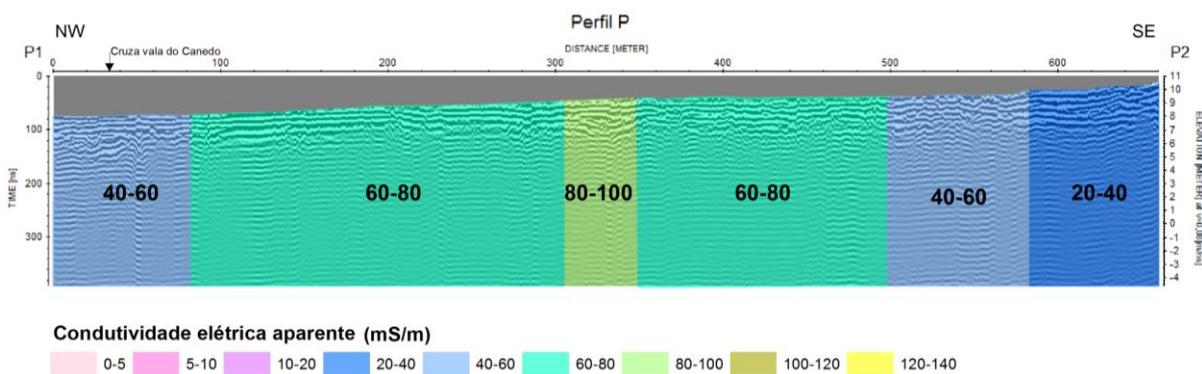


Figura III.11.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil P.

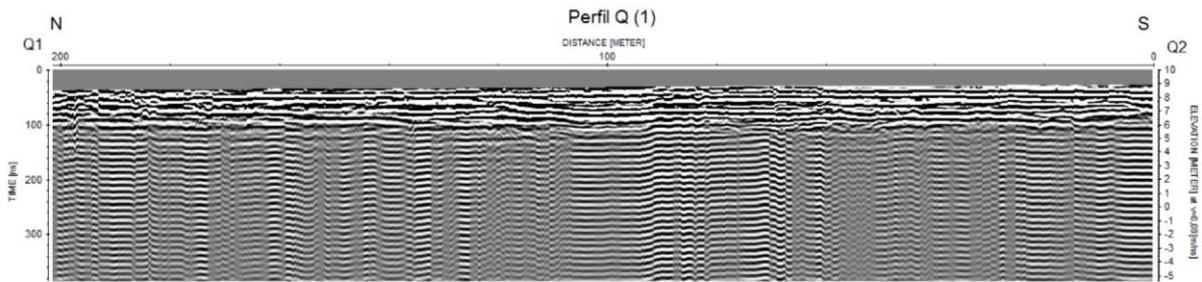


Figura III.12- Radargrama referente ao perfil Q (1) após o processamento dos dados.

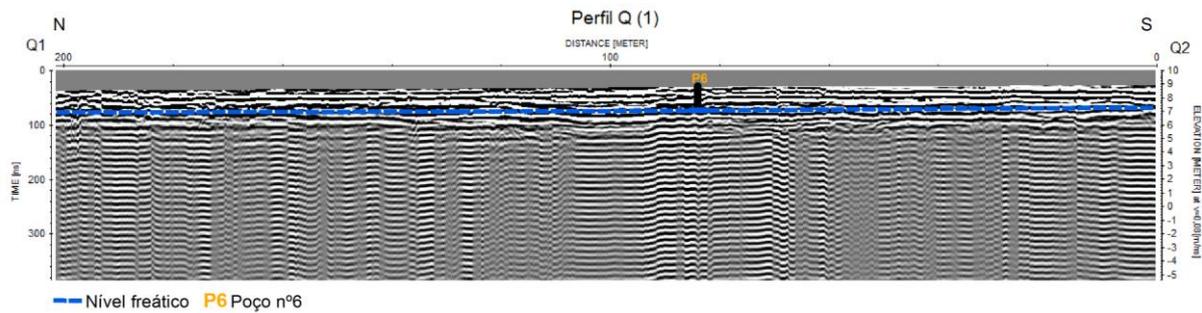


Figura III12.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil Q (1).

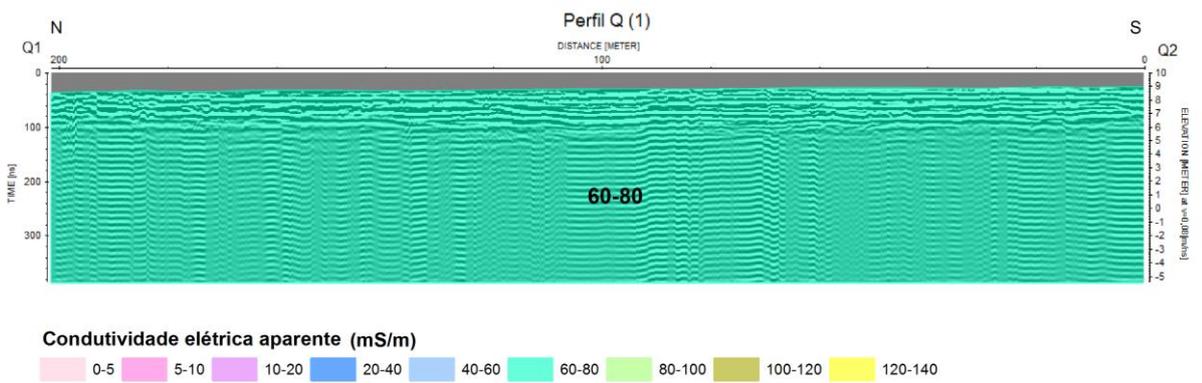


Figura III12.2 Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil Q (1).

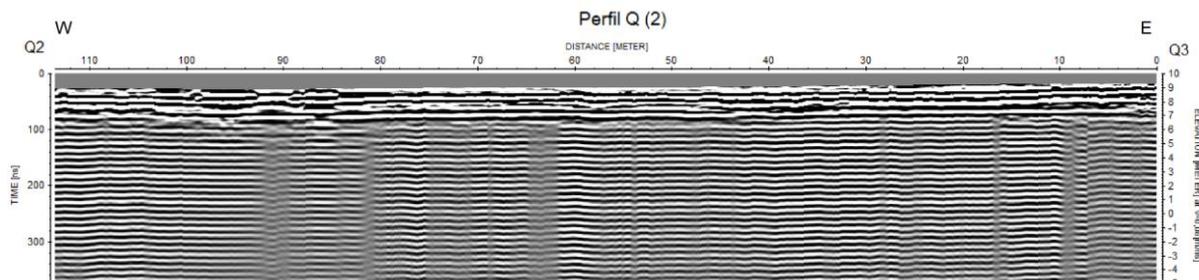


Figura III.13- Radargrama referente ao perfil Q (2) após o processamento dos dados.

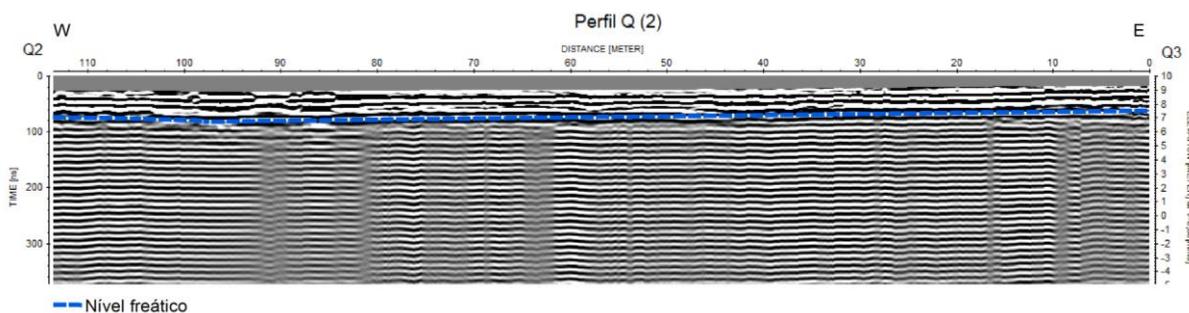


Figura III13.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil Q (2).

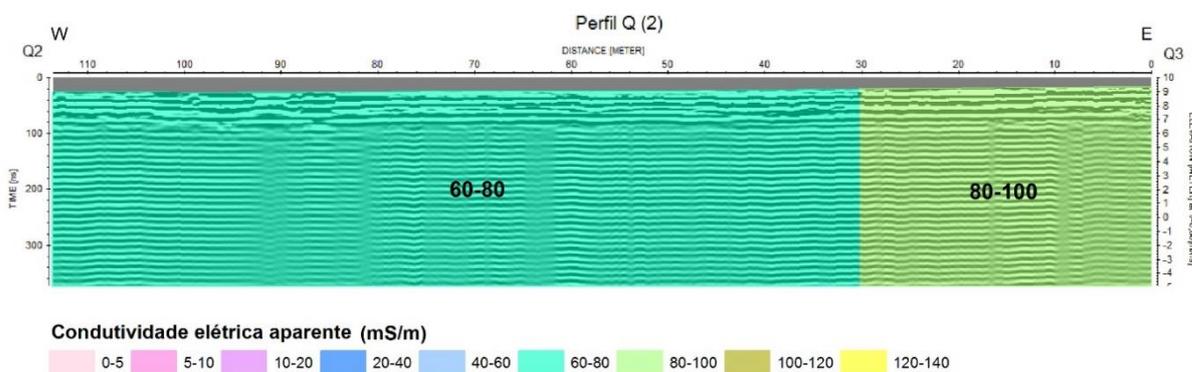


Figura III13.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil Q (2).

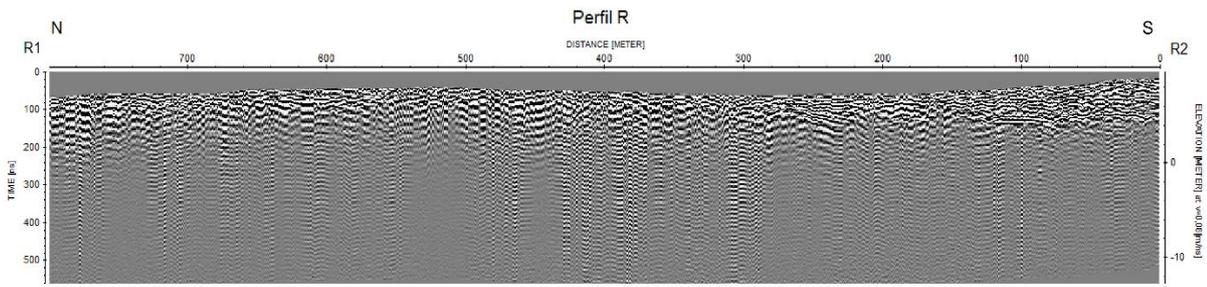


Figura III.14- Radargrama referente ao perfil R após o processamento dos dados.

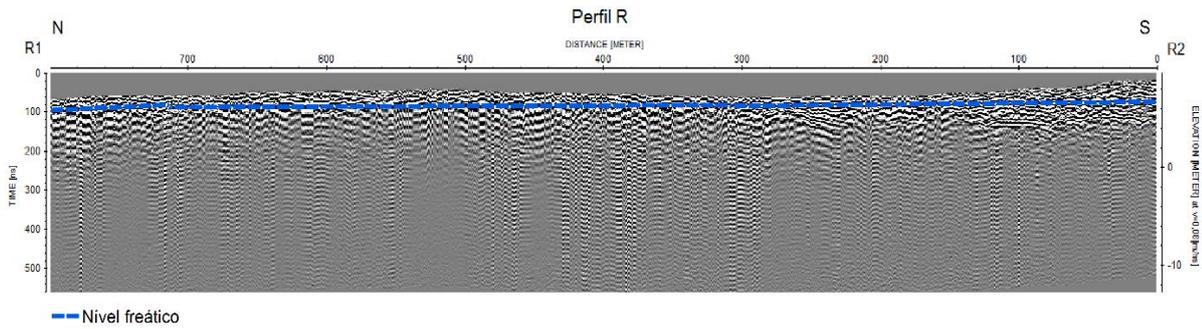


Figura III14.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil R.

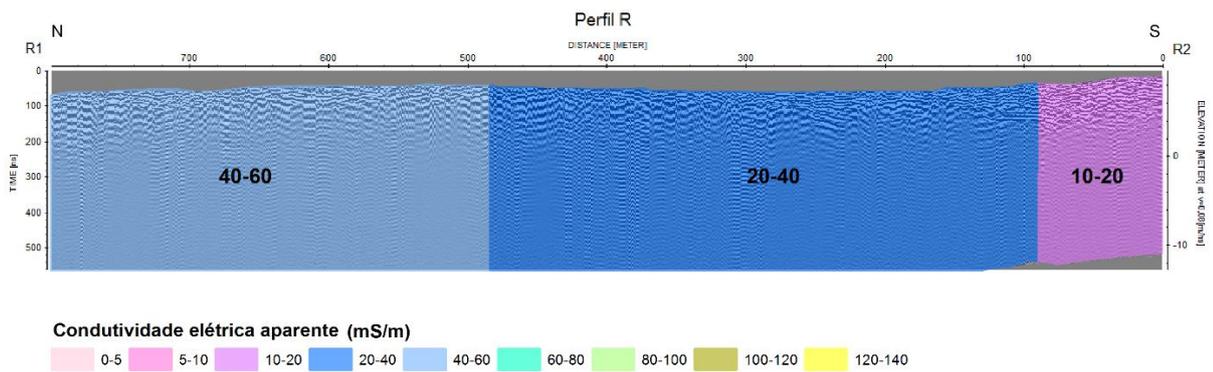


Figura III14.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil R.

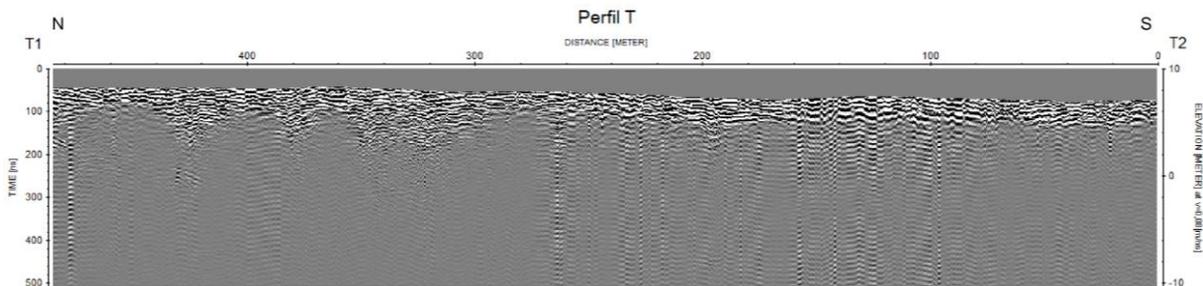


Figura III.15- Radargrama referente ao perfil T após o processamento dos dados.

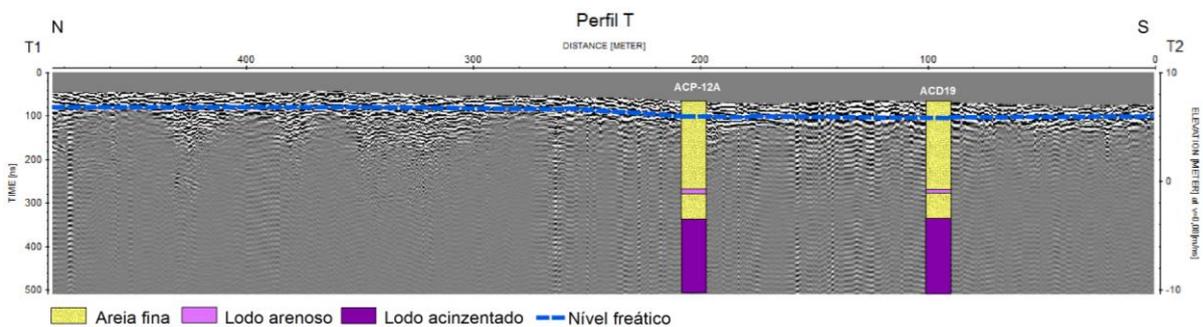


Figura III15.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas do radargrama referente ao perfil T.

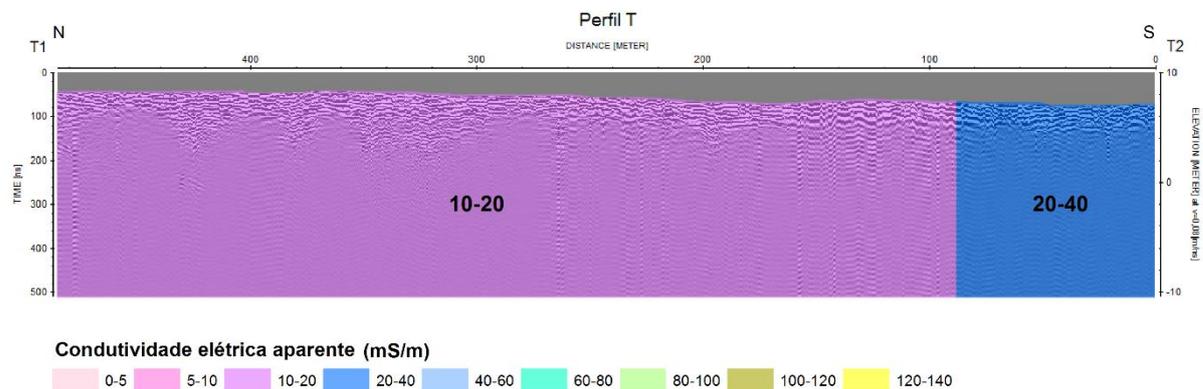


Figura III15.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil T.

Anexo IV - Grupo de radargramas localizados no setor C`

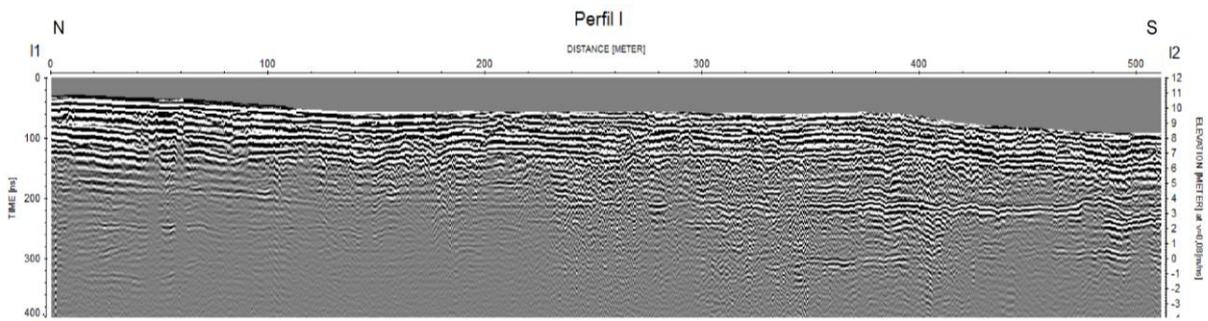


Figura IV.1- Radargrama referente ao perfil I após o processamento dos dados.

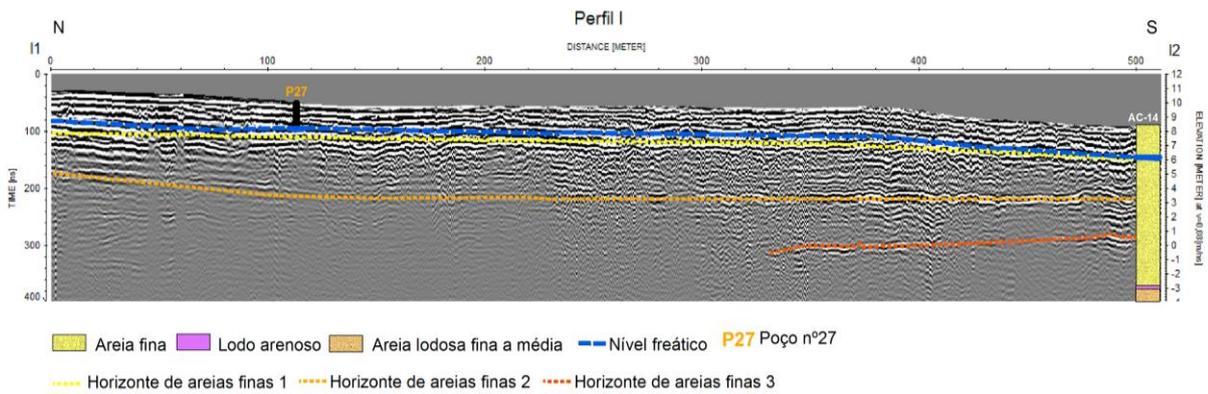


Figura IV1.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil I.

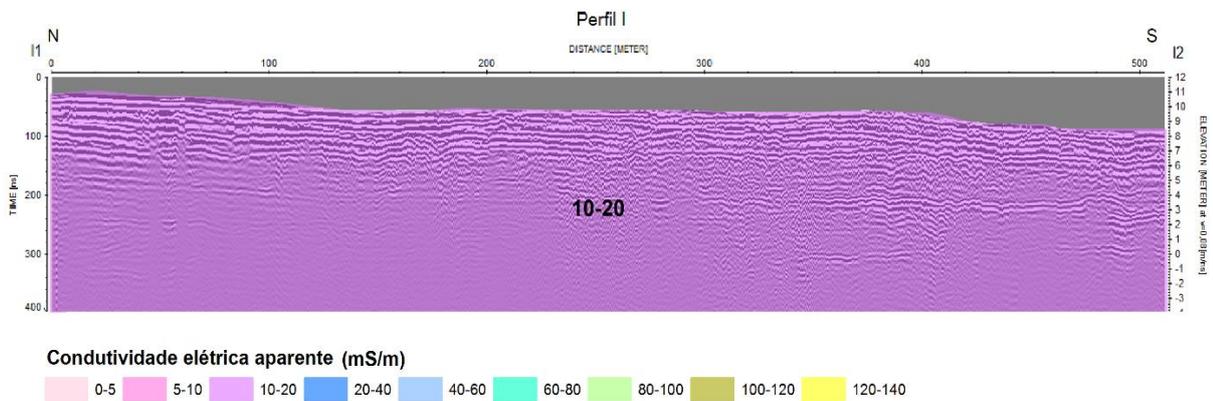


Figura IV1.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil I.

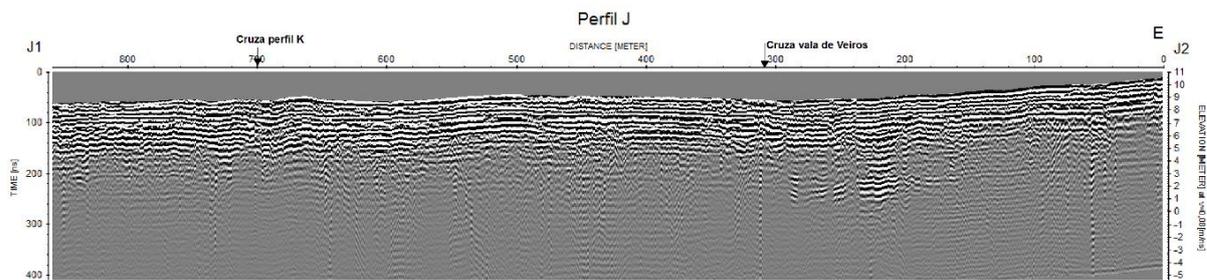


Figura IV.2- Radargrama referente ao perfil J após o processamento dos dados.

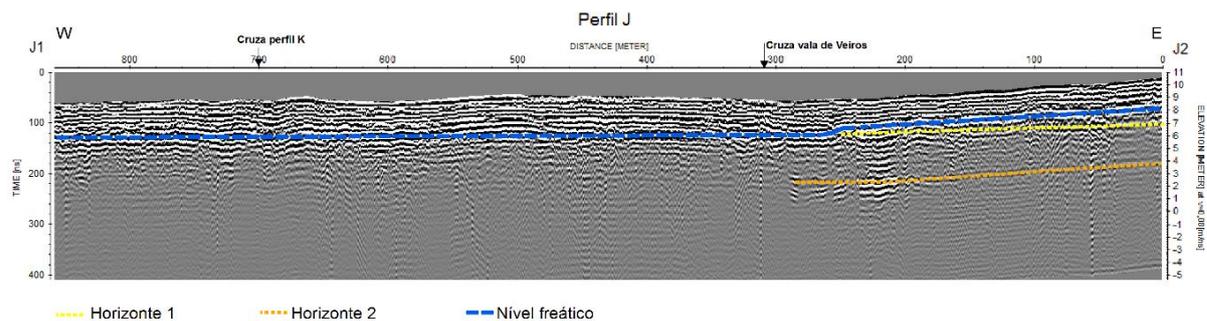


Figura IV.2.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil J.

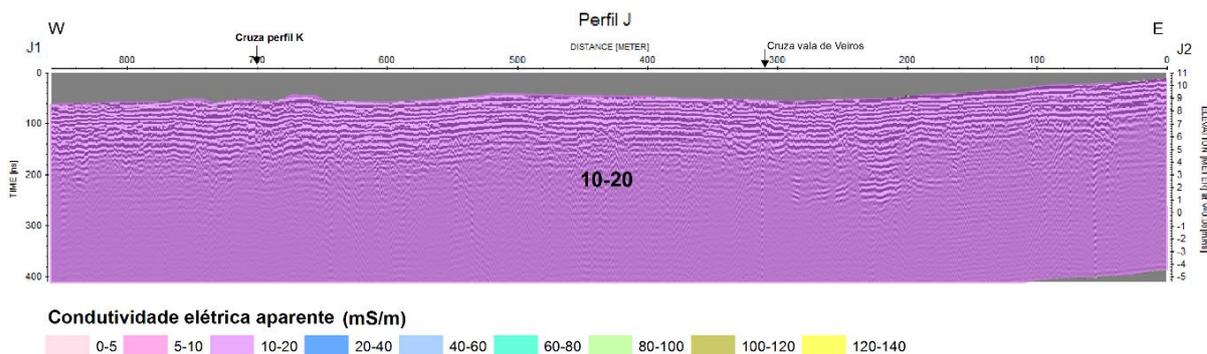


Figura IV.2.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil J.

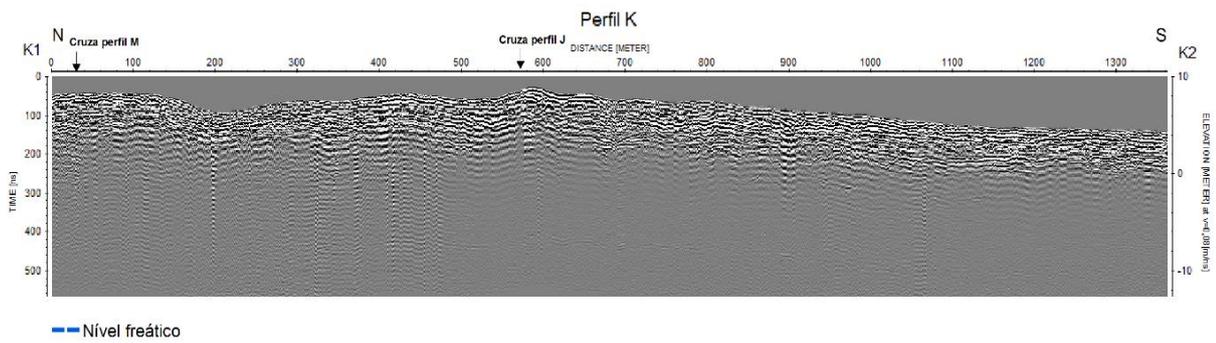


Figura IV.3- Radargrama referente ao perfil K após o processamento dos dados.

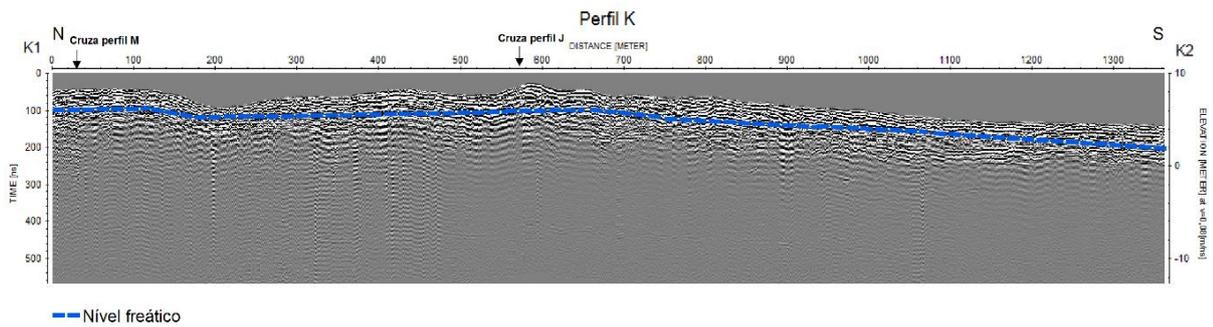


Figura IV3.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil K.

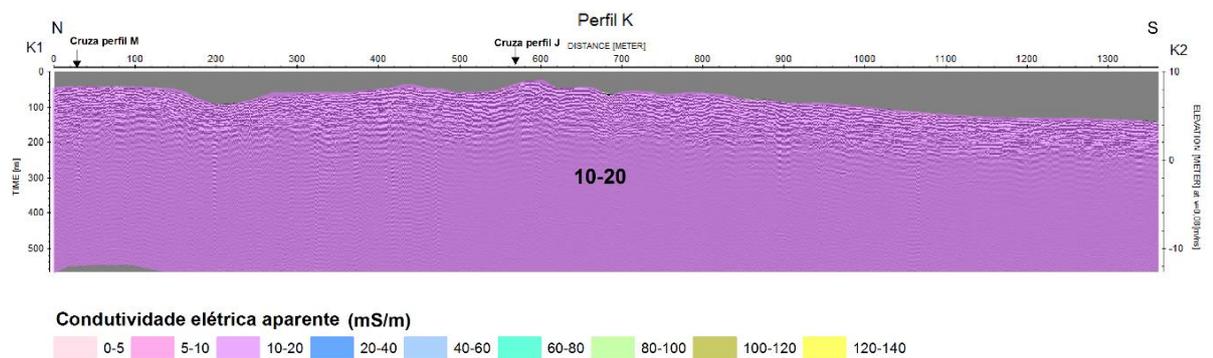


Figura IV3.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil K.

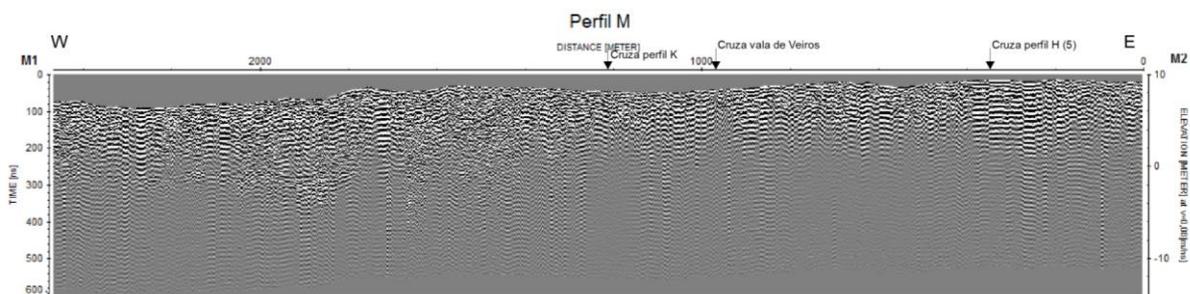


Figura IV.4- Radargrama referente ao perfil M após o processamento dos dados.

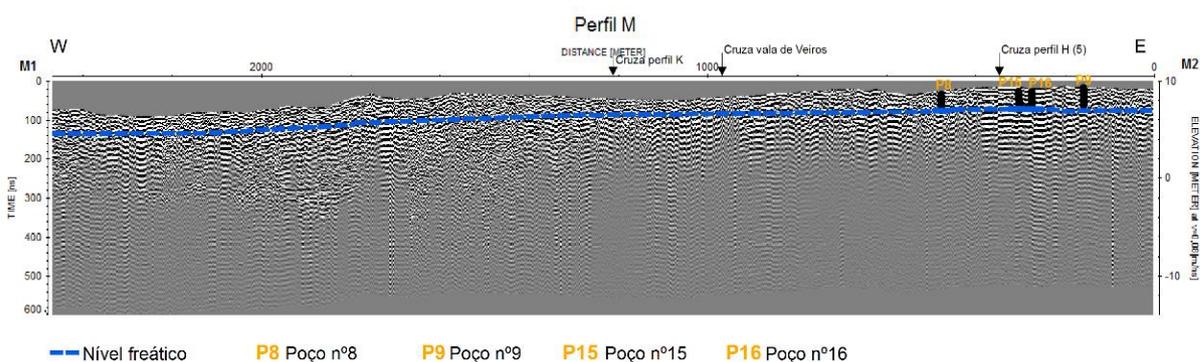


Figura IV.4.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil M.

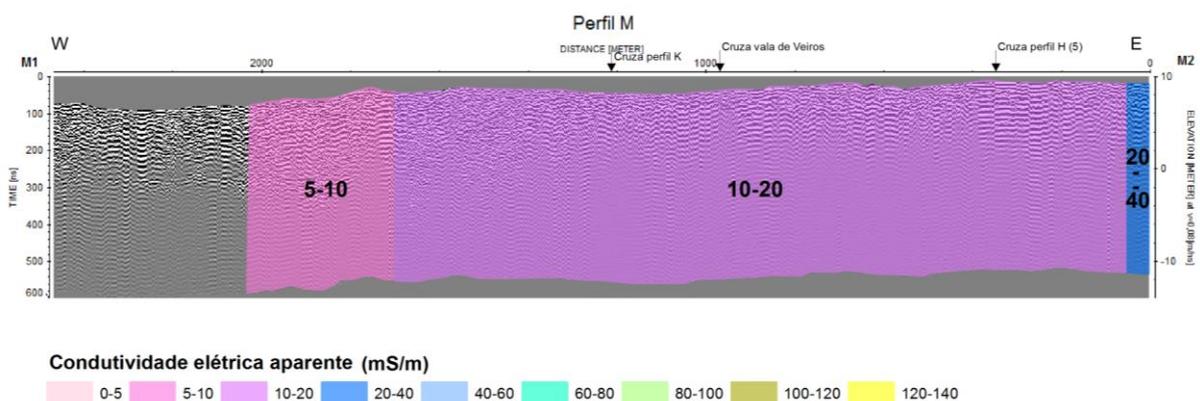


Figura IV.4.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil M.

Anexo V - Grupo de radargramas localizados no setor D`

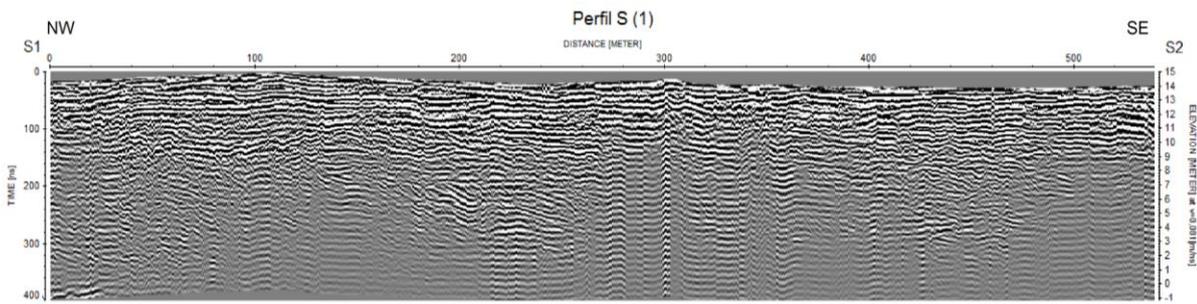


Figura V.1- Radargrama referente ao perfil S (1) após o processamento dos dados.

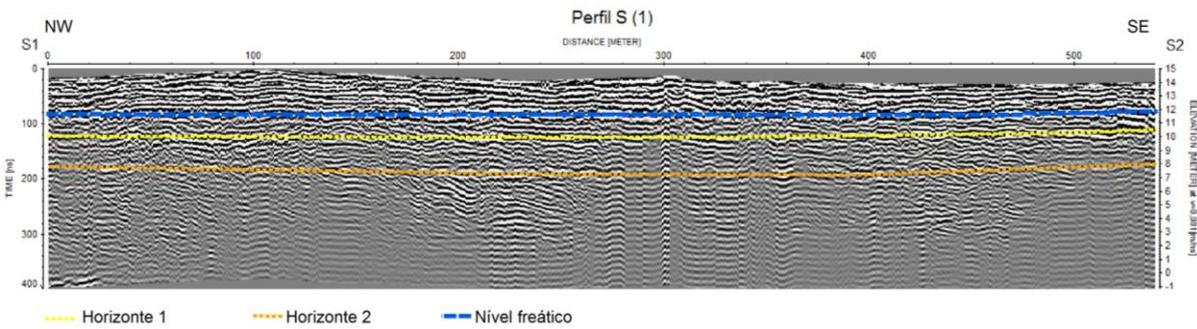


Figura V1.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil S (1).

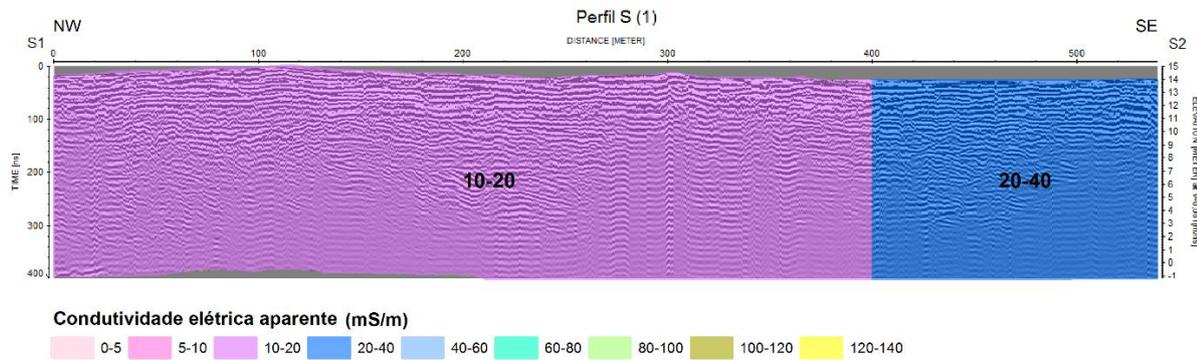


Figura V1.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil S (1)

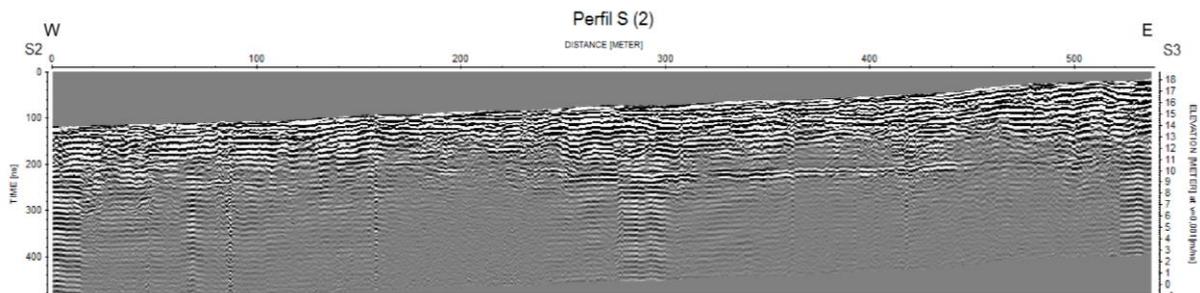


Figura V.2- Radargrama referente ao perfil S (2) após o processamento dos dados.

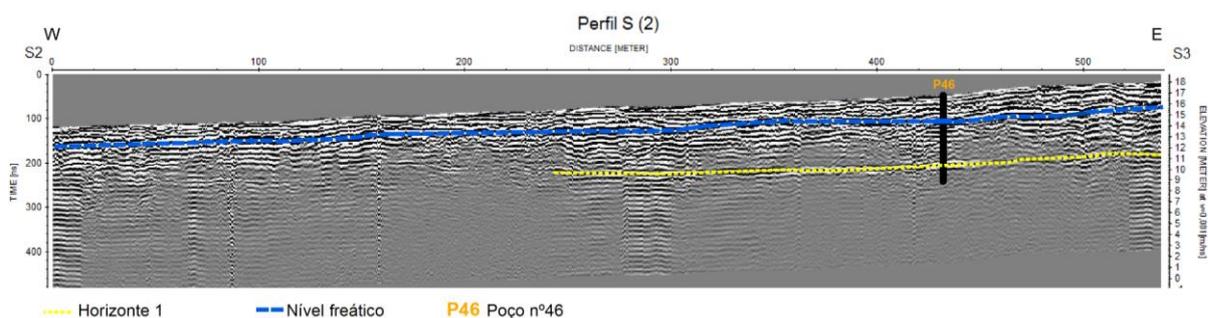


Figura V2.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil S (2).

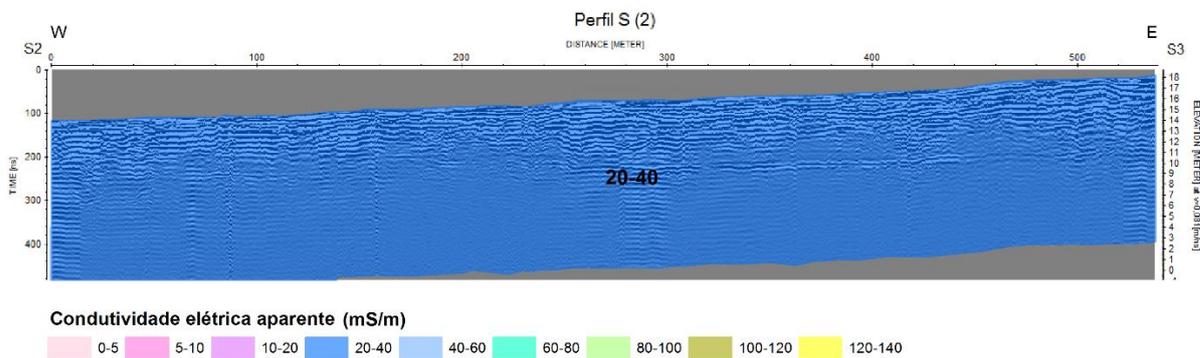


Figura V2.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil S (2).

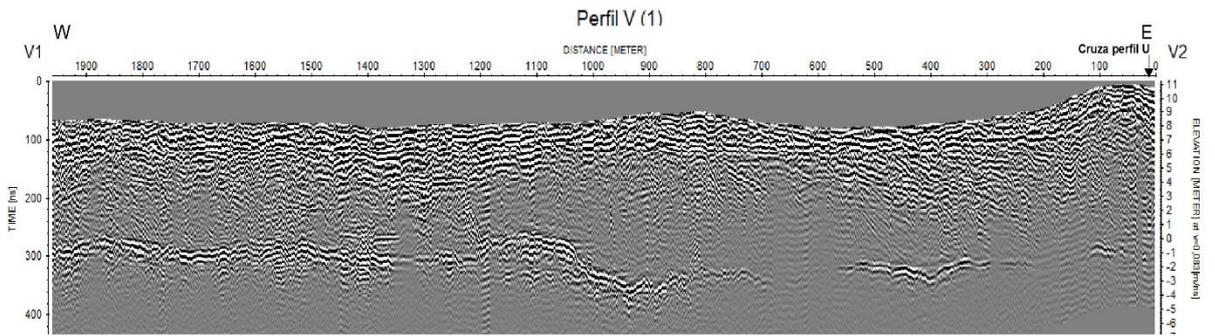


Figura V.3- Radargrama referente ao perfil V (1) após o processamento dos dados.

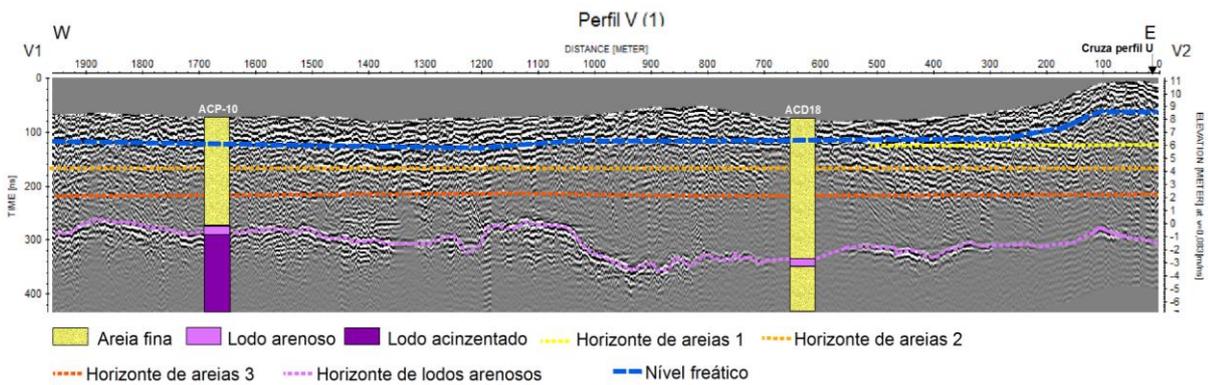


Figura V3.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil V (1).

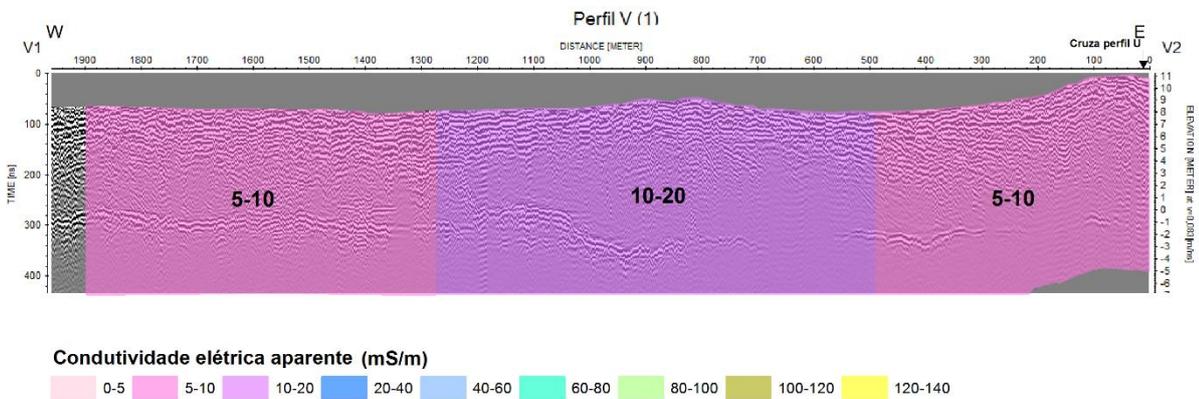


Figura V3.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil V (1).

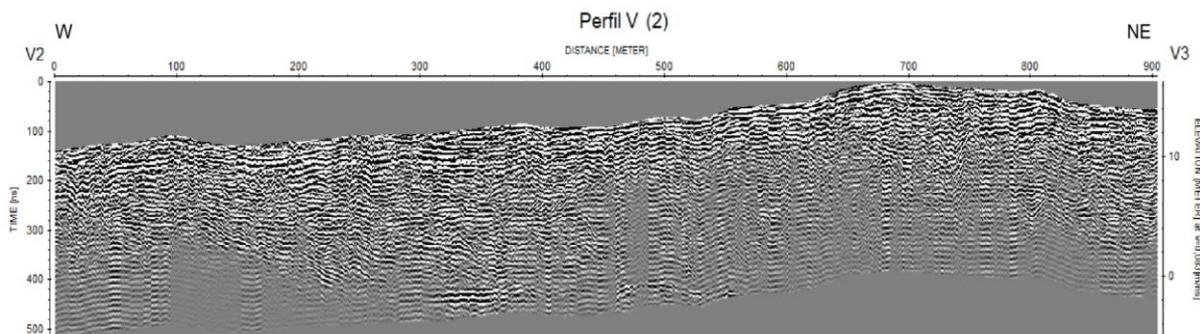


Figura V.4- Radargrama referente ao perfil V (2) após o processamento dos dados.

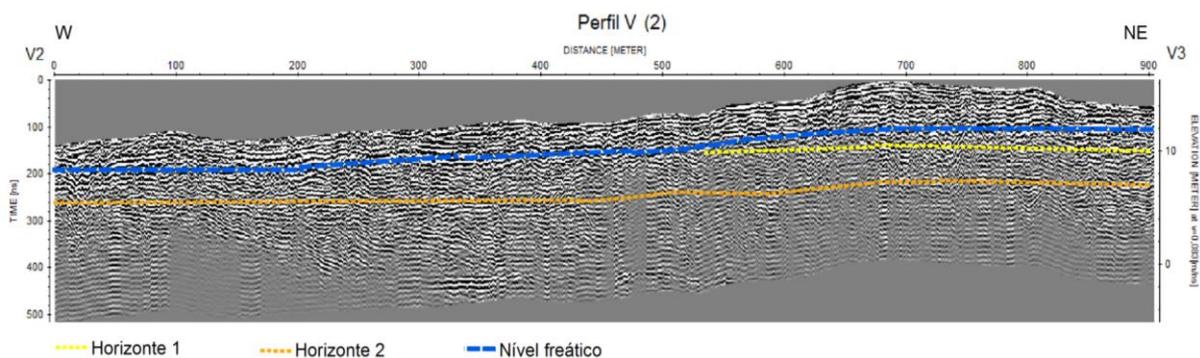


Figura V4.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil V (2).

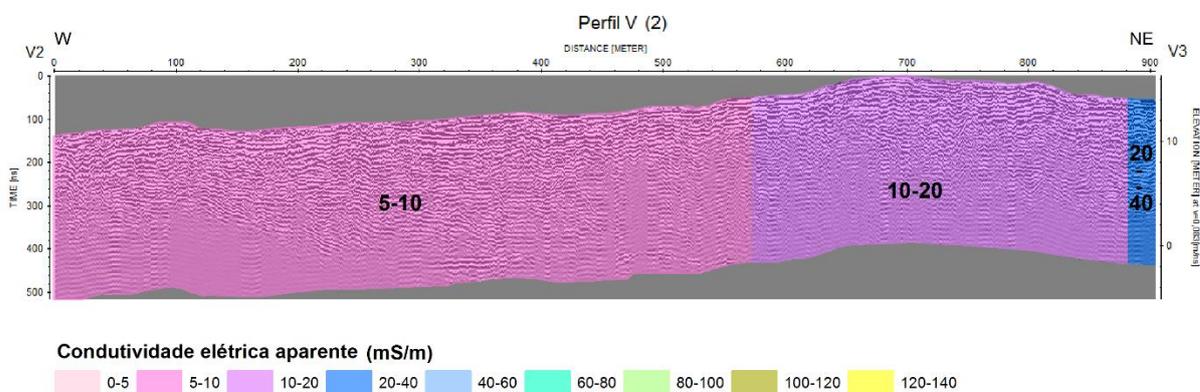


Figura V4.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil V (2)

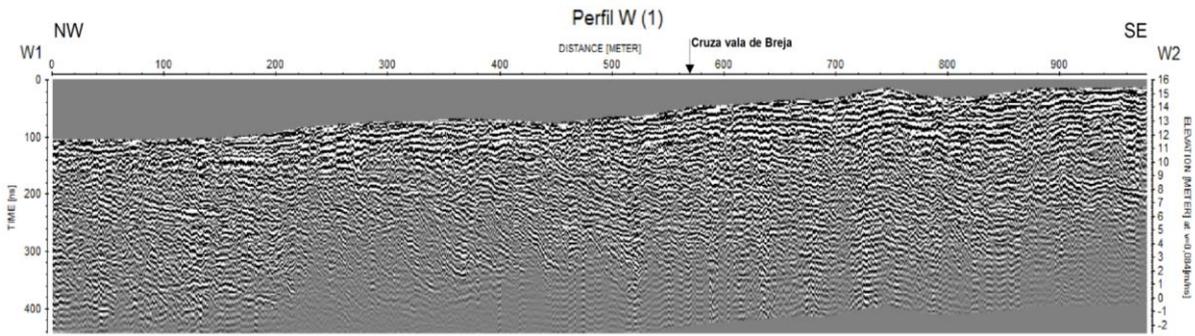


Figura V.5- Radargrama referente ao perfil W (1) após o processamento dos dados.

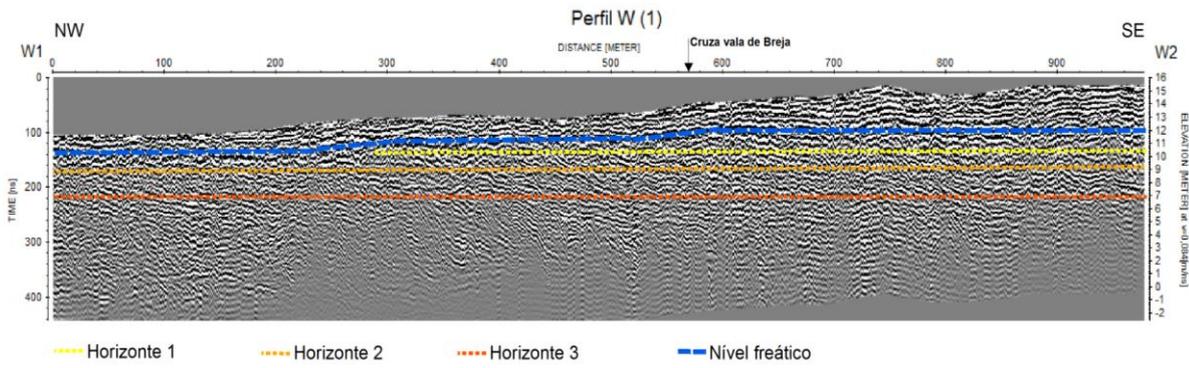


Figura V5.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil W (1).

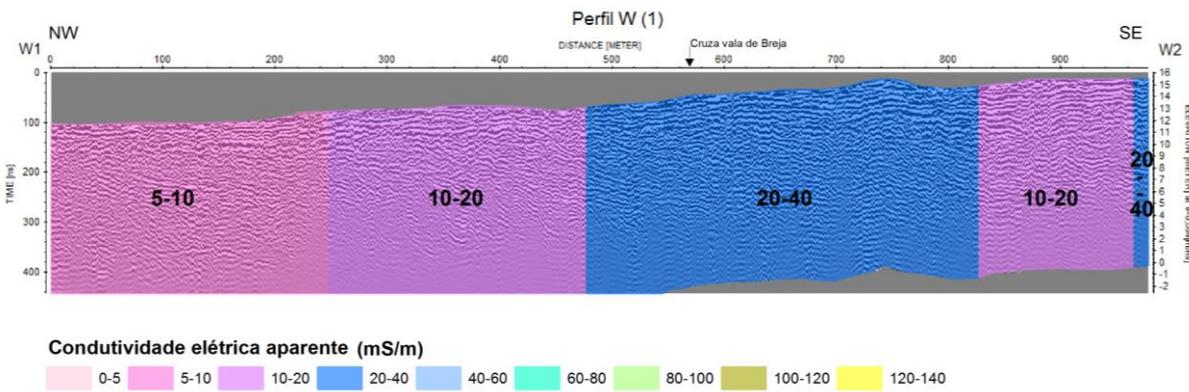


Figura V5.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil W (1).

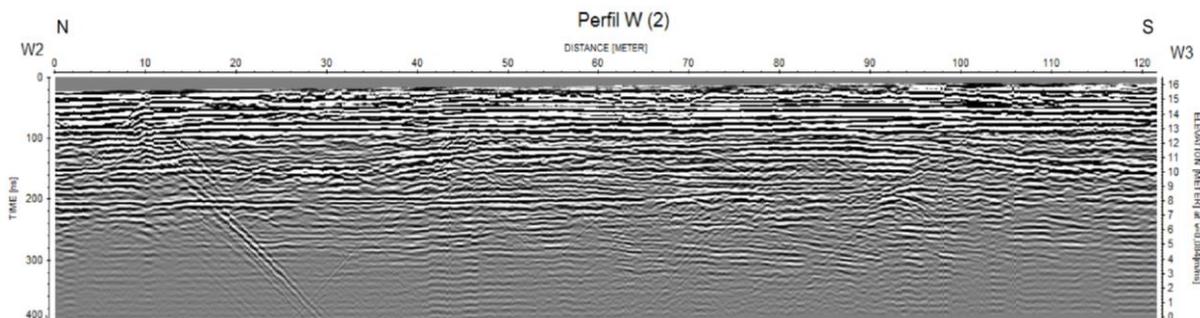


Figura V.6- Radargrama referente ao perfil W (2) após o processamento dos dados.

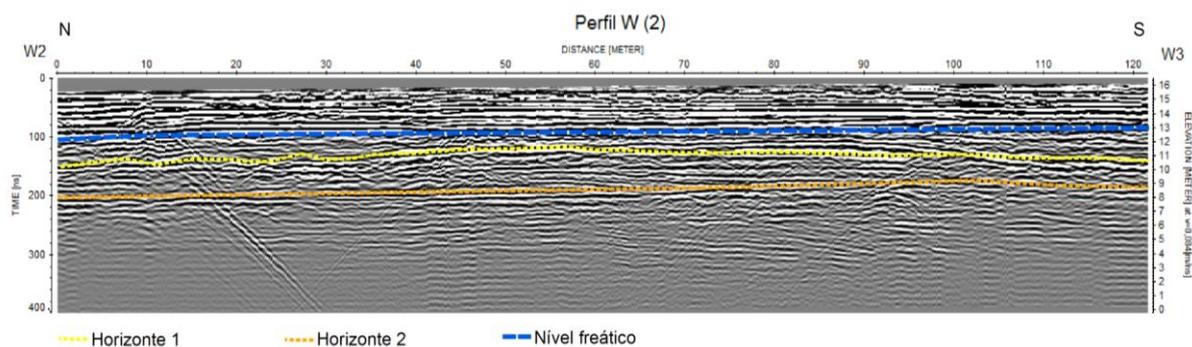


Figura V6.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil W (2).

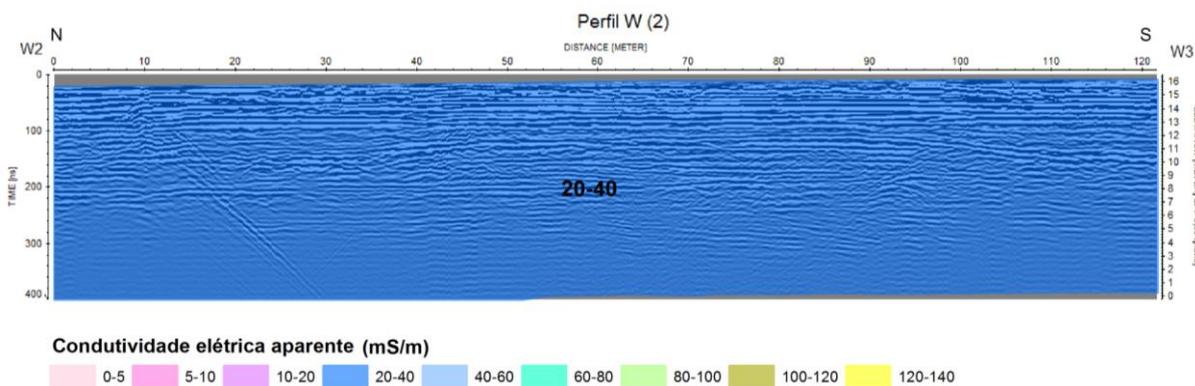


Figura V6.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil W (2).

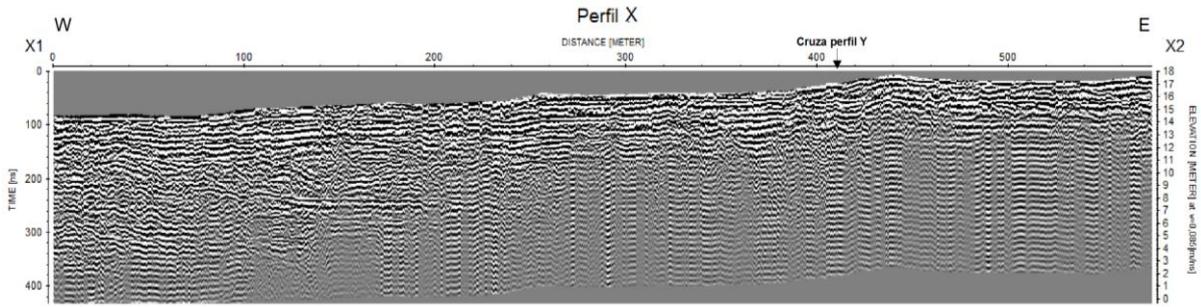


Figura V.7- Radargrama referente ao perfil X após o processamento dos dados.

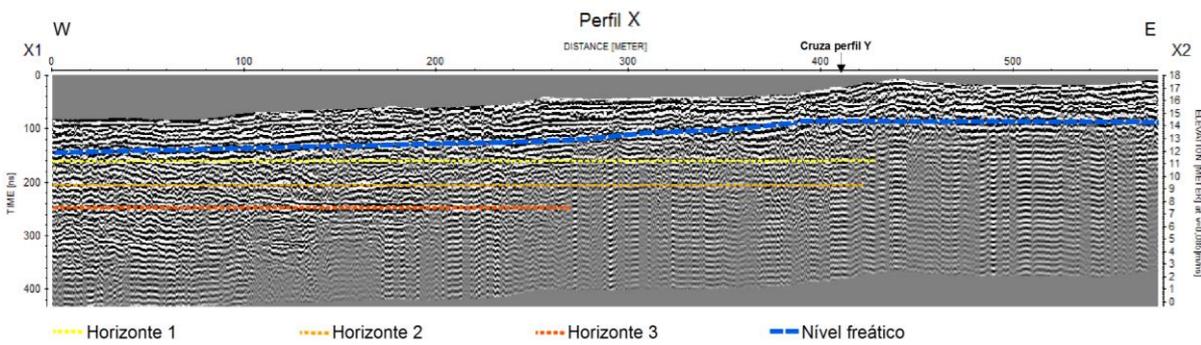


Figura V7.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil X.

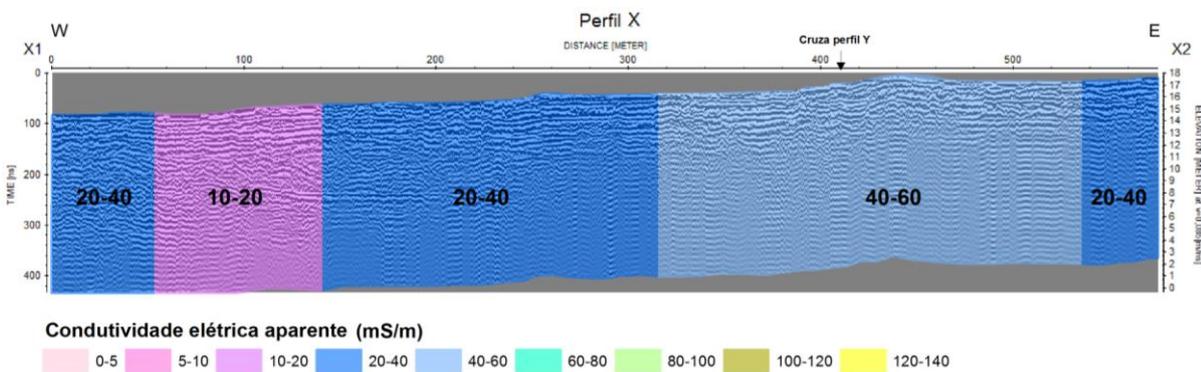


Figura V7.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil X.

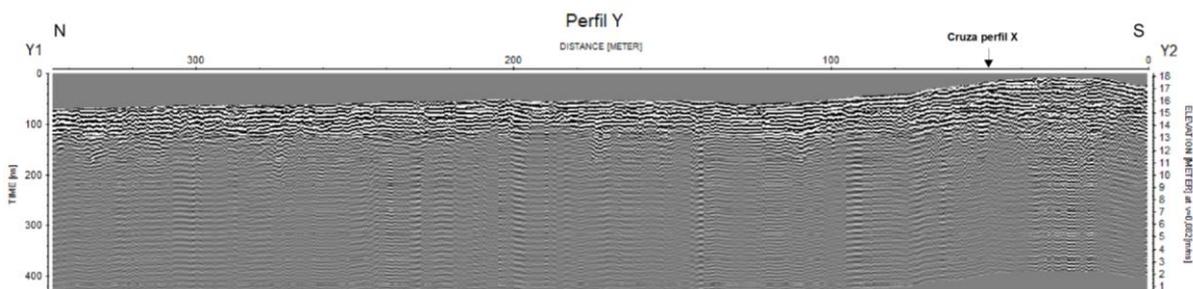


Figura V.8- Radargrama referente ao perfil Y após o processamento dos dados.

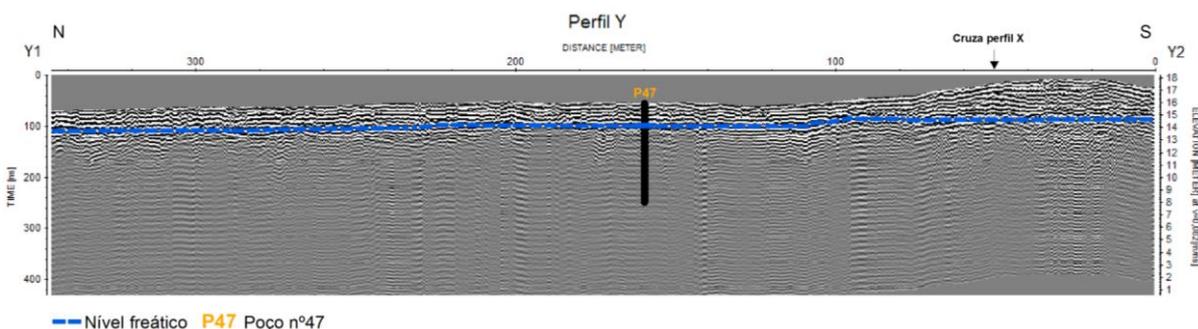


Figura V8.1- Interpretação do nível freático no radargrama referente ao perfil Y.

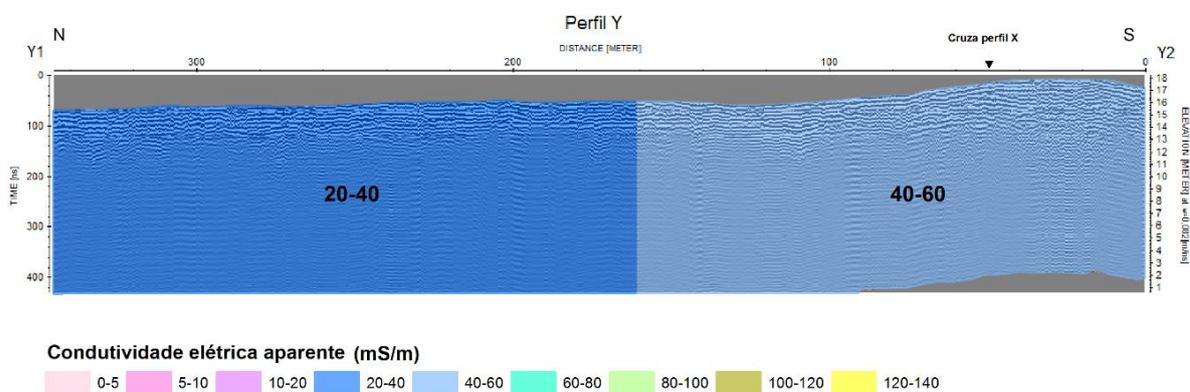


Figura V8.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil Y.

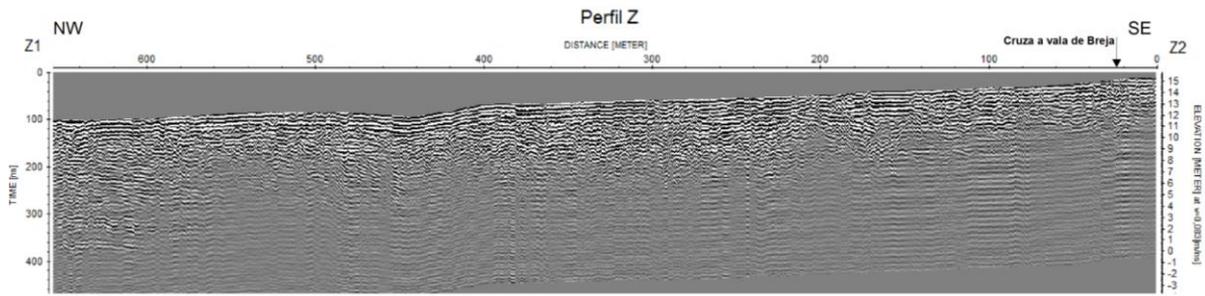


Figura V.9- Radargrama referente ao perfil Z após o processamento dos dados.

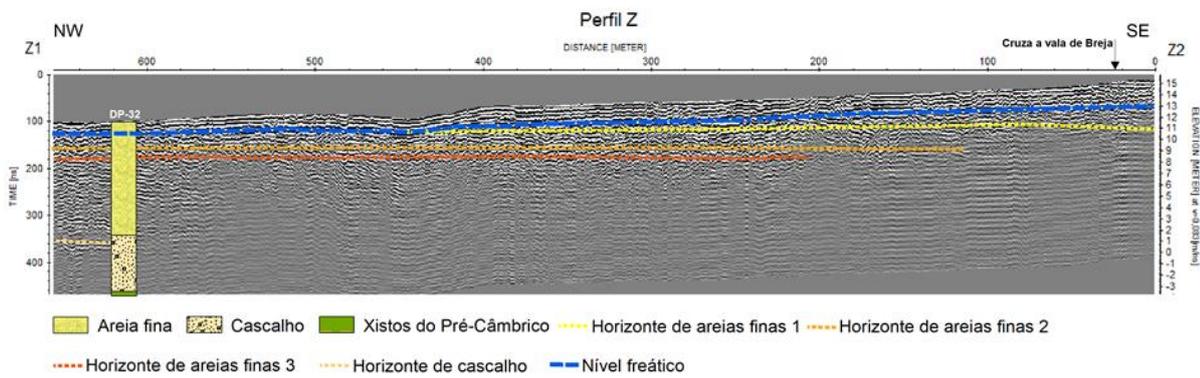


Figura V9.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil Z.

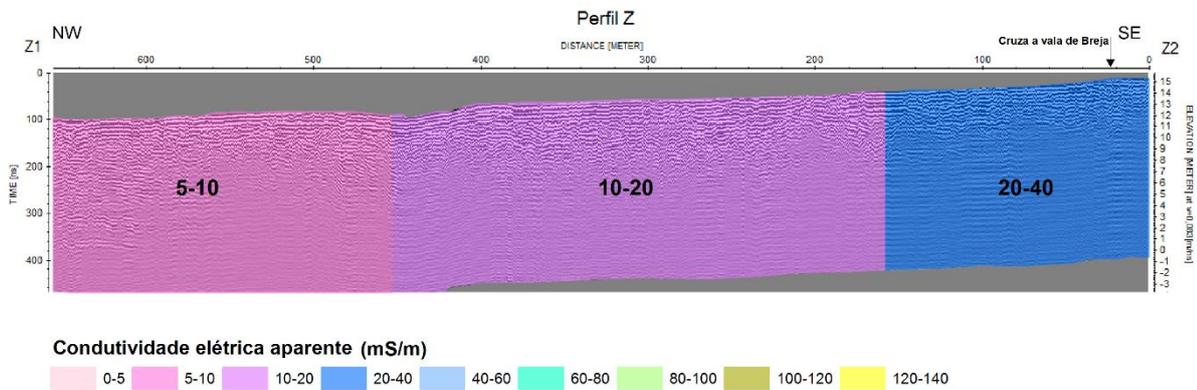


Figura V9.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil Z.

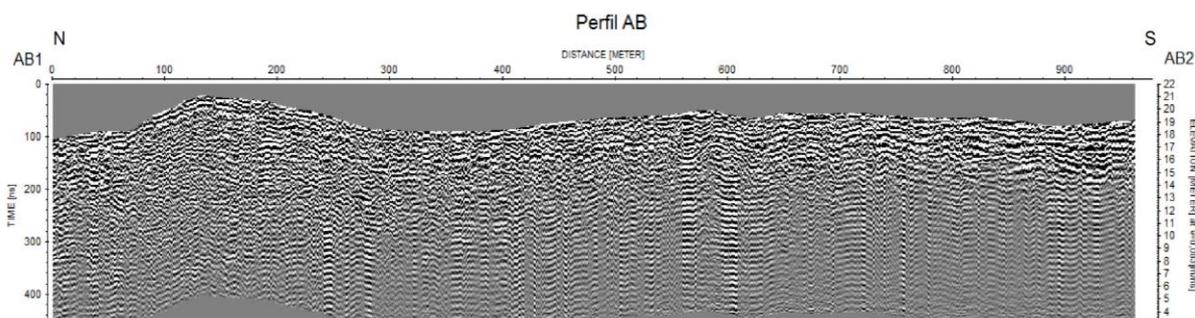


Figura V.10- Radargrama referente ao perfil AB após o processamento dos dados.

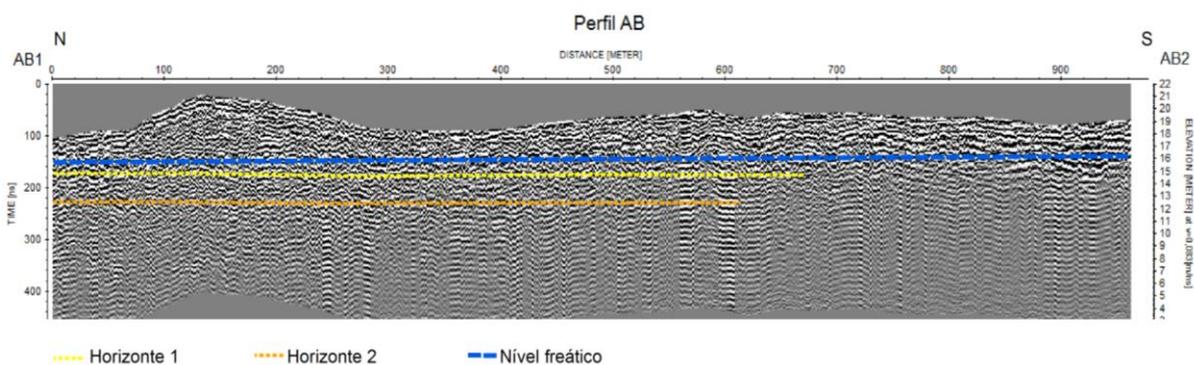


Figura V10.1- Interpretação do nível freático e das formações geológicas no radargrama referente ao perfil AB.

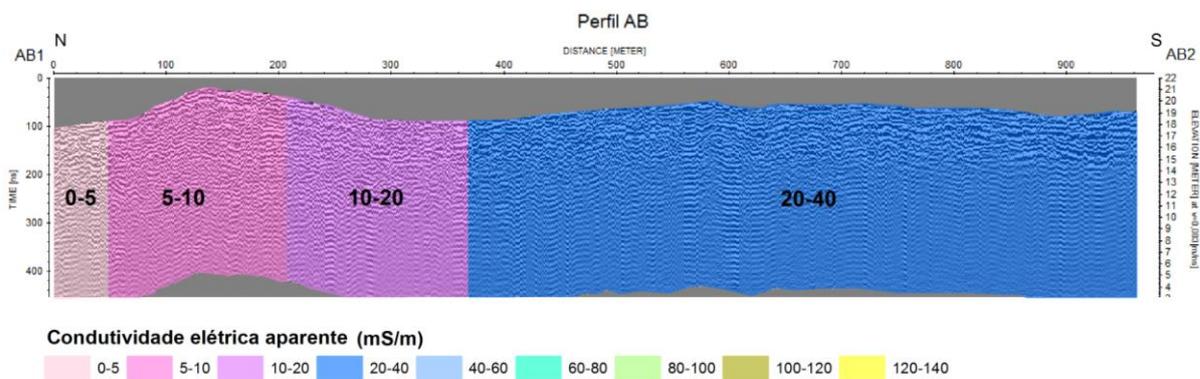


Figura V10.2- Projeção das medidas de condutividade elétrica aparente realizadas por Ordens (2007) no radargrama referente ao perfil AB.

Estudo hidrogeoquímico e mapeamento de georadar do aquífero superficial de Estarreja

Anexo VI - Parâmetros físico- químicos e concentrações de elementos inorgânicos nas amostras analisadas.

Elemento:	pH	σ	Al	Ag	As	Ba	Be	Bi	Ca	Ce	Cl	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	HCO ₃	K	Li	Mg
Unidades:		μS/cm	mg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	mg/L	μg/L	mg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Limite de detecção:			0,1	5	30	20	2	20	0,1	30		2	2	20	2	0,01		0,1	0,05	0,1
Método analítico:			ICP-OES	IC	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	Balanço Iônico	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES							
1	5,62	483	0,2	<5	<30	30	<2	<20	7,7	<30	68,0	<2	3	<20	<2	0,35	40,0	3,00	<0,05	1,5
9	2,45	11530	8,5	<5	<30	20	3	<20	225	50	2421,4	<2	20	<20	4	4,04	0,0	44,6	<0,05	11,7
13	5,99	602	<0,1	<5	330	40	<2	<20	53,3	<30	42,6	<2	<2	<20	13	0,03	100,0	11,6	<0,05	5,7
14	3,74	391	2,7	<5	<30	50	<2	<20	12,7	<30	62,7	<2	7	<20	<2	0,03	0,0	1,4	<0,05	1,2
15	5,25	572	<0,1	<5	<30	70	<2	<20	26,7	<30	45,8	<2	<2	<20	6	0,09	40,0	16,3	<0,05	3,3
16	4,57	751	0,5	<5	<30	50	<2	<20	56,5	<30	55,9	<2	<2	<20	6	0,07	30,0	11,5	<0,05	6,8
17	1,82	14300	12,4	<5	<30	20	4	<20	291	80	3830,6	<2	29	<20	4	18,4	0,0	49,7	<0,05	18,9
18	4,73	2270	0,2	<5	<30	50	<2	<20	44,3	<30	1784,3	2	10	<20	3	0,09	0,0	12,2	<0,05	5,9
19	5,63	1826	<0,1	<5	<30	50	<2	<20	49,1	<30	311,3	<2	3	<20	3	0,02	0,0	13,5	<0,05	4,8
20	5,92	1182	0,1	<5	<30	50	<2	<20	31,9	<30	234,3	<2	6	<20	10	0,07	10,0	11,4	<0,05	3,5
21	5,3	821	<0,1	<5	<30	30	<2	<20	33,2	<30	109,5	<2	4	<20	7	0,02	30,0	22,4	<0,05	4,2
22	5,62	712	<0,1	<5	<30	30	<2	<20	34,9	<30	94,9	<2	<2	<20	2	0,02	10,0	17,9	<0,05	4
23	5,82	633	<0,1	<5	<30	<20	<2	<20	29,3	<30	61,5	<2	<2	<20	20	0,19	40,0	22,4	<0,05	3,1
24	5,85	1674	<0,1	<5	<30	40	<2	<20	40,8	<30	381,0	<2	6	<20	24	1,1	0,0	14,1	<0,05	4,5
25	5,32	2080	1,2	<5	<30	20	<2	<20	45,3	<30	508,4	2	14	<20	166	2,11	0,0	16,4	<0,05	6,6
26	5,92	322	0,2	<5	<30	30	<2	<20	15,8	<30	23,5	<2	<2	<20	6	0,15	40,0	9,3	<0,05	3
27	5,88	339	0,2	<5	<30	40	<2	<20	10,4	<30	51,1	<2	<2	<20	<2	0,88	0,0	12,1	<0,05	4,7
28	5,63	480	<0,1	<5	<30	40	<2	<20	36,5	<30	30,6	<2	<2	<20	4	0,02	40,0	13,2	<0,05	4,4

Anexo VI (Continuação)- Parâmetros físico- químicos e concentrações de elementos inorgânicos nas amostras analisadas.

Elemento:	Mn	Mo	Na	NO2	NO3	NH4	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Si	Sn	SO4	Sr	Te	Ti	Tl	U	V	W	Y	Zn
Unidades:	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Limite de detecção:	0,01	5	0,1				5	0,02	10	1	10	20	0,1	10		10	10	10	10	0,05	10	10	10	5
Método analítico:	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	AAS	IC	AAS	ICP-OES	IC	ICP-OES															
1	0,13	<5	65,8	0,01	5,8	2,62	<5	<0,02	<10	20	<10	<20	6,7	<10	54,8	30	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	149
9	0,61	<5	1940	0,09	15,8	0,29	7	0,16	10	328	<10	<20	7,2	<10	859,3	1220	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	40	1200
13	0,03	<5	35,6	0,88	66,4	0,06	<5	0,04	<10	18	<10	<20	5,5	<10	54,4	180	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	31
14	0,01	<5	38,9	0,01	12,2	0,34	<5	<0,02	<10	13	<10	<20	4,1	<10	38,8	50	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	431
15	0,04	<5	37,2	0,03	52,2	0,39	<5	<0,02	<10	15	<10	<20	5,6	<10	44,3	60	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	14
16	0,06	<5	35,7	0,01	140,2	1,51	<5	<0,02	<10	22	<10	<20	5,8	<10	64,9	180	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	9
17	0,88	<5	2410	0,30	15,8	3,27	9	0,16	<10	454	<10	<20	6,7	<10	1379,8	1640	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	60	1180
18	0,27	<5	240	0,11	148,8	2,63	<5	<0,02	<10	68	<10	<20	5,8	<10	915,8	130	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	863
19	0,16	<5	234	0,01	17,8	0,08	<5	<0,02	<10	69	<10	<20	3,3	<10	209,3	130	10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	144
20	0,07	<5	157	0,04	37,0	1,30	<5	<0,02	<10	35	<10	<20	6,7	<10	110,9	110	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	564
21	0,07	<5	86	0,05	69,4	0,88	<5	<0,02	<10	24	<10	<20	7,6	<10	73,1	110	20	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	123
22	0,06	<5	66,8	0,12	87,1	0,93	<5	0,02	<10	18	<10	<20	5,5	<10	51,3	90	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	140
23	0,02	<5	50,7	0,06	61,9	3,61	<5	0,71	<10	13	<10	<20	6,9	<10	35,5	70	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	27
24	0,19	<5	223	0,44	15,2	3,65	<5	0,04	<10	50	<10	<20	4,7	<10	146,2	200	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	347
25	0,38	<5	300	0,01	18,3	3,23	<5	0,05	<10	63	<10	<20	5,2	<10	193,7	180	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	20	271
26	0,03	<5	14,7	0,03	17,9	0,03	<5	<0,02	<10	8	<10	<20	7,1	<10	20,9	50	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	13
27	0,02	11	29	0,01	2,4	0,13	<5	<0,02	<10	10	<10	<20	9,3	<10	57,7	20	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	7
28	<0,01	<5	30,4	0,00	101,5	0,03	<5	<0,02	<10	11	<10	<20	2,3	<10	33,2	70	<10	<10	<10	<0,05	<10	<10	<10	7