



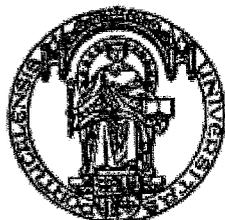
Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



Patrícia Kydy Sara Gameiro da Cruz

Simulação do Transporte e Reabilitação de Contaminações de Hidrocarbonetos em Solos



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

**SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE E REABILITAÇÃO DE
CONTAMINAÇÕES DE HIDROCARBONETOS EM SOLOS**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Ramo de Geoambiente

Autora: Patrícia Kydy Sara Gameiro da Cruz (Licenciada em Engenharia de Minas)

Orientador: Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Novembro de 2003

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 79602
CDU 628(043)
Data 13 12 2004

À minha mãe por tudo ...

RESUMO	I
LISTA DE SÍMBOLOS	V
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 IMPORTÂNCIA E ENQUANDRAMENTO DO TEMA	2
1.3 ORGANIZAÇÃO.....	3
CAPÍTULO 2 – CONTAMINAÇÃO DO SOLO	5
2.1 INTRODUÇÃO.....	5
2.2 O SOLO.....	5
2.2.1 <i>ACÇÕES E EFEITOS DAS SUBSTÂNCIAS CONTAMINANTES</i>	6
2.2.2 <i>CONSIDERAÇÕES ASSOCIADAS AO RISCO</i>	7
2.3 PROBLEMÁTICA DO SOLO CONTAMINADO POR BTEX	8
2.3.1 <i>BTEX E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS</i>	11
2.3.2 <i>REPERCUSSÕES DO BTEX NA SAÚDE HUMANA</i>	13
CAPÍTULO 3 – ÁGUA SUBTERRÂNEA	15
3.1 CICLO HIDROGEOLÓGICO	15
3.2 ASPECTOS GLOBAIS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	16
3.3 ASPECTOS QUALITATIVOS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	18
3.4 IMPORTÂNCIA E USO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	18
CAPÍTULO 4 – TRANSPORTE E COMPORTAMENTO DE POLUENTES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	20
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	20
4.2 PROCESSOS FÍSICOS.....	21
4.3 PROCESSOS QUÍMICOS.....	28
4.3.1 <i>SORÇÃO</i>	28
4.4 PROCESSOS BIOLÓGICOS	31
4.5 COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS	33

4.5.1	<i>TRANSPORTE NA FASE LÍQUIDA</i>	34
4.5.2	<i>TRANSPORTE EM FASE ADSORVIDA</i>	36
4.5.3	<i>TRANSPORTE EM FASE DE VAPOR</i>	38
CAPÍTULO 5 – CONTENÇÃO DA CONTAMINAÇÃO		40
5.1	INTRODUÇÃO.....	40
5.2	TECNOLOGIAS FÍSICAS DE REABILITAÇÃO	41
5.2.1	<i>CONSIDERAÇÕES GERAIS</i>	41
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE BOMBAGEM E TRATAMENTO.....	42
5.4	CAMPO DE APLICAÇÃO DAS TEORIAS DE BOMBAGEM E TRATAMENTO.....	43
5.5	LIMITAÇÕES NA APLICAÇÃO DA TEORIA DE BOMBAGEM E TRATAMENTO.....	44
5.6	MECANISMOS DE DESCONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	47
CAPÍTULO 6 - MODELAÇÃO DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES PETROLÍFEROS		49
6.1	INTRODUÇÃO.....	49
6.2	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	49
6.3	ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	51
6.3.1	<i>GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA</i>	51
6.4	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E TEXTURA DO SOLO	52
6.5	ENQUADRAMENTO HIDROGEOLÓGICO	57
6.5.1	<i>ASPECTOS GLOBAIS DA MORFOLOGIA E DO CLIMA</i>	58
6.5.1.1	PRECIPITAÇÃO	58
6.5.1.2	TEMPERATURA.....	59
6.5.1.3	EVAPOTRANSPIRAÇÃO	60
6.5.1.4	INFILTRAÇÃO	60
6.5.2	<i>CÁLCULO ESTIMATIVO DA INFILTRAÇÃO</i>	62
6.5.3	<i>BALANÇOS HÍDRICOS A NÍVEL DA ÁREA DE ESTUDO</i>	65
6.5.3.1	CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICAS	67
6.5.3.1.1	Sistemas de aquíferos	68

6.5.3.1.2	Condutividade hidráulica e transmissividades	69
6.5.3.1.3	Resultados dos testes impulsivos.....	70
6.6	MONITORIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	71
6.6.1	<i>MEDIÇÕES NOS PIEZÓMETROS</i>	71
6.6.2	<i>LEITURA DOS PIEZOMÉTROS</i>	73
6.7	CONSTRUÇÃO DE UM MODELO ESTRATIGRÁFICO	75
6.7.1	<i>MODELO SOL DE COBERTURA – BEDROCK</i>	75
6.7.2	<i>MODELO ZONA DE INFILTRAÇÃO E AQUÍFERO</i>	78

**CAPÍTULO 7 – MODELAÇÃO MATEMÁTICA DO ESCOAMENTO NO
AQUÍFERO..... 80**

7.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	80
7.2	PRINCIPAIS TIPOS DE MODELOS.....	81
7.2.1	<i>MODELOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA</i>	82
7.2.1.1	MODELOS NUMÉRICOS	84
7.2.1.1.1	Método das Diferenças-Finitas	85
7.2.1.1.2	Método dos Elementos-Finitos	87
7.2.2	<i>METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE UM MODELO NÚMÉRICO ..</i>	88
7.2.2.1	FASES PARA A ELABORAÇÃO DE UM MODELO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA: VISÃO GERAL	89
7.3	SELECÇÃO DO MODELO.....	90
7.3.1	<i>MODFLOW</i>	91
7.3.1.1	FORMULAÇÃO DO MODFLOW.....	92
7.3.1.1.1	Equações que governam o fluxo.....	92
7.3.1.1.2	Equações que governam o transporte	94
7.3.1.2	DISCRETIZAÇÃO DO MODELO NO MODFLOW	97
7.4	DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE FLUXO	98
7.4.1	<i>INTRODUÇÃO</i>	98
7.4.2	<i>DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DO MODELO</i>	99
7.4.2.1	CONDIÇÕES DE FRONTEIRA DO MODELO.....	100
7.4.2.2	ELEVAÇÃO DO TOPO DE CADA UMA DAS CAMADAS	101
7.4.2.2.1	Análise geoestatística bi-dimensional - Krigagem	102

7.4.2.3	PROPRIEDADES HIDRÁULICAS DE CADA UMA DAS CAMADAS	105
7.4.2.4	DESENVOLVIMENTO DA GRELHA.....	106
7.4.2.5	PROPRIEDADES DOS FUIROS	107
7.4.2.6	RECARGA.....	108
7.5	RESULTADO FINAL DA CALIBRAÇÃO DO MODELO DE ESCOAMENTO.....	109
7.6	VERIFICAÇÃO DO MODELO E CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS	110
CAPÍTULO 8 – MODELO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES		113
8.1	CARATERIZAÇÃO SÚMARIA DE CONTAMINAÇÕES TÍPICAS.....	113
8.2	MIGRAÇÃO DO PRODUTO LIVRE.....	114
8.3	DESCRIÇÃO DO CENÁRIO DE CONTENÇÃO	117
8.3.1	<i>ESTRUTURA</i>	118
8.3.2	<i>PROFUNDIDADE</i>	118
8.3.3	<i>LOCALIZAÇÃO</i>	119
8.4	DESCRIÇÃO DO MODELO UTILIZADO	119
8.4.1	<i>CONSIDERAÇÕES GERAIS</i>	119
8.4.2	<i>MT3DMS</i>	120
8.4.3	<i>DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE TRANSPORTE</i>	121
8.4.3.1	CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE CADA CONTAMINANTE EM CADA CAMADA.....	122
8.4.3.2	POROSIDADE E DENSIDADE APARENTE.....	122
8.4.3.3	PARÂMETROS DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES ...	123
8.4.3.3.1	Advecção	123
8.4.3.3.2	Dispersão e Difusão.....	124
8.4.3.3.3	Sorção	125
8.4.3.3.4	Parâmetros das transformações químicas.....	127
8.5	RESULTADO FINAL DA CALIBRAÇÃO DO MODELO DE TRANSPORTE	128
8.5.1	<i>CONSIDERAÇÕES INICIAIS</i>	128
8.5.2	<i>VERIFICAÇÃO DO MODELO DE TRANSPORTE</i>	129
CAPÍTULO 9 – RESULTADOS DO MODELO E DISCUSSÕES		134

9.1 MODELO INTERPRETATIVO DE FLUXO.....	134
9.2 MODELO DE TRANSPORTE	136
CAPÍTULO 10 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	138
10.1 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	136
10.2 SÍNTESE CONCLUSIVA E RECOMENDAÇÃO DE DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	140
GLOSSÁRIO.....	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	152
ANEXO I.....	79
ANEXO II.....	156

RESUMO

Com o presente trabalho a autora pretende abordar os mecanismos de transporte e destino dos contaminantes no subsolo mediante a utilização de um conjunto de técnicas geo-referenciadas integradas: i) construção de um modelo estratigráfico, ii) análise geoestatística bi-dimensional (Krigagem), iii) interpretação mediante um modelo integrado de transporte e destino de contaminantes. Constitui objectivo principal, utilizar um modelo dinâmico numérico que possa ser utilizado para avaliar a eficácia de um sistema de reabilitação baseado na extracção e tratamento de águas subterrâneas (“*Pump and treat*”) utilizado para conter plumas de contaminação, num contexto real de uma refinaria de produtos petrolíferos, e para que sirva de comparação com outras possíveis estratégias de reabilitação que eventualmente venham a ser consideradas.

Na metodologia adoptada utiliza-se um modelo tri-dimensional de diferenças finitas para o fluxo de água subterrânea, quer em regime estacionário, quer dinâmico, que possa providenciar, de forma minuciosa, as características do fluxo de água subterrânea no sistema hidrogeológico, permitindo assim, a criação de um modelo de transporte de contaminante na referida área. A modelação matemática do fluxo de água subterrânea e do transporte de contaminantes, pode também representar uma importante ferramenta para avaliar a instalação de um novo sistema de captação de poços para controlo do sistema de aquíferos presentes na área considerada

ABSTRACT

This thesis intends to consider the mechanisms of transportation and fate of contaminants in the subsoil considering a set of different geo-referenced methods: i) construction of a stratigraphic model, ii) bi-dimensional geo-statistical analysis through kriging, iii) interpretation using an integrated model of transportation and fate, simultaneously conceptual and quantitative. The main objective is to use a numerical dynamic model to evaluate the efficiency of a remediation system based on the pumping and treatment of groundwater, which can be used to hold the contamination plume. Data was partially collected at a real site, in a local refinery. It is also intended that the results could later be used to compare with other remediation alternatives.

A three dimensional finite differences groundwater model, was used for both the steady state and the dynamics, allowing a detailed quantitative description of the groundwater flux and of the contaminant transport inside the refinery area. We also exploited software tools of the same type to evaluate the effectiveness of a potential new system of wells that could be used in order to control and keep the groundwater contamination inside the service area.

RÉSUMÉ

Ce travail a pour but l'abordage des mécanismes de transport et destin des contaminants dans le sous-sol en utilisant un ensemble de techniques geo-referenciées intégrées : i) construction d'un modèle stratigraphique, ii) analyse geo-statistique bi-dimensionnel (krigage), iii) interprétation selon un modèle intégré de transport et destin, simultanément conceptuel et quantitative. Le but principal est l'utilisation d'un modèle dynamique numérique pour évaluer l'efficacité d'un système de réhabilitation basé sur l'extraction et le traitement des eaux souterraines ("*Pump and treat*") qu'on peut utiliser pour contenir des plumes de contamination. On a aussi l'intention que les résultats peuvent être postérieurement utilisés pour comparer avec des autres alternatives de réhabilitation.

On utilise un modèle tri-dimensionnel de différences finies pour simuler le flux de l'eau souterraine, en régime stationnaire et en régime transitoire, ce qui permet une description quantitative du processus de transport dans l'intérieur d'une raffinerie. On exploite aussi des utilitaires similaires pour évaluer l'efficacité d'un nouveau potentiel système de pompage qu'on pourrait utiliser pour contrôler et maintenir l'eau souterraine dans les limites des zones de service.

AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de expressar o seu reconhecimento ao Gabinete de Relações Internacionais da Ciência e do Ensino Superior (GRICES) pelo financiamento facultado.

De forma idêntica gostaria de agradecer à Fundação Casa da Cultura de Língua Portuguesa Serviço de Apoio Social da Universidade do Porto, na pessoa do seu Presidente, Professor Doutor Nuno Rodrigues Grande, por todo apoio.

Em particular desejava agradecer:

Ao Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia pelos meios disponibilizados, pelo acolhimento e facilidades de acesso, e pelo incondicional apoio por parte dos professores e funcionários do mesmo.

Ao meu orientador professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza, pela disponibilidade, e a ajuda nas mais diferentes tarefas que acompanhou.

À minha família por tudo.

Ao Moisés Gonçalves Pereira Marques pelos conselhos e por estar sempre presente.

À todos aqueles que de uma forma directa ou indirecta contribuíram para a realização desta tese.

LISTA DE SIMBOLOS

A	Secção transversal
B	permeabilidade
A, B	Constantes (Henry)
a	amplitude
a_L	Factor de dispersividade dinâmica
b	Espessura da camada
C	Concentração do soluto (massa por volume)
C	Concentração na água
\bar{C}	Concentração sorbida no solo (Zheng)
C_c	Concentração do contaminante adsorvido pelo carbono orgânico
C_s	Concentração no solo
C_S	Concentração da água na fonte/sumidouro
C_0	Concentração do contaminante no octanol
D	Coefficiente de difusão molecular do soluto
D_{ar}	Difusividade no ar
$D_{água}$	Difusividade na água
D_L	Coefficiente longitudinal de dispersão hidrodinâmica
D^*	Coefficiente de difusão molecular na água do solo
D_{ij}	Coefficiente de dispersão hidrodinâmico
e	Porosidade (fracção de vazios)
F	Fluxo de massa do soluto
f_{co}	Fracção de carbono orgânico no solo
g	Aceleração da gravidade

h	Carga hidráulica (piezométrica)
h	Distância entre pontos (krigagem)
H	Constante de Henry
H'	Constante de Henry (adimensional)
L	Comprimento da linha de fluxo
K_{xyz}	Conductividade hidráulica
K_{co}	Coefficiente de partilha do carbono orgânico
K_s	Coefficiente de partilha solo – água
k_{ow}	Coefficiente de partição octanol – água
m	Massa de contaminante
N	Número de Avogrado
P	Pressão do fluido
P_0	Pressão de referência
q_s	Débito de injeção/extracção das fontes/sumidouros
Q	Caudal
R	Constante dos gases perfeitos
R	Factor de retardação (Zheng)
r	Raio médio
r	Constante de decaimento de 1ª ordem (Biodegradação)
S	Concentração na fase sorbida
S	Superfície específica das partículas (Kozeny)
SS	Coefficiente de armazenamento específico
S_s	Coefficiente de armazenamento específico
T	Temperatura absoluta
$T_{x,y,z}$	Transmissividades
$T_{1/2}$	Tempo de semi-vida

v	Velocidade média da água subterrânea
V	Volume
W'	Fluxo vertical (diferenças-finitas)
X	Concentração no solo
z	Elevação

Simbologia Grega

μ	Viscosidade do fluido
α	Coefficiente experimental
η	Porosidade
θ	Porosidade eficaz do meio
λ	Constante de biodegradação da reacção de 1ª ordem
ρ	Densidade aparente (granel)
γ	Semi-variograma
Φ	Potencial do fluido

Abreviaturas

BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos
BCF	Factor de bioconcentração nos organismos aquáticos
DNAPL	Dense Nonaqueous Phase Liquid
Dep.	Departamento
EPA	Environmental Protection Agency
Er	Evapotranspiração real
Etp	Evapotranspiração potencial

EW	Extraction well
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Infilt	infiltração
PAH	Hidrocarbonetos poli-aromáticos
Precip	Precipitação
LNFA	Líquidos em fase não aquosa
LNA	Líquidos não aquosos
MTBE	Metil-t-butil-eter
MCL	Concentração máxima limite
MW	Monitoring well
NAPL	Nonaqueous Phase Liquid
PCBs	Bifenis policlorados
RAS	Reserva de água no solo
TPH	Produtos petrolíferos totais
Temp	Temperatura

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do BTEX (Fontes variadas).....	11
Tabela 2.2 – Propriedades físico-químicas do BTEX (Fontes variadas).....	12
Tabela 2.3 – Propriedades tóxicas do BTEX (Adaptado da Legislação Holandesa, 2000).....	14
Tabela 6.1. – Classificações das partículas do solo.....	53
Tabela 6.2. – Textura do solo da refinaria.....	54
Tabela 6.3. – Textura do solo da refinaria na amostra 1.....	54
Tabela 6.4. – Textura do solo da refinaria na amostra 22.....	55
Tabela 6.5. – Textura do solo da refinaria na amostra 35.....	55
Tabela 6.6 – Temperatura média mensal e média anual (° C).....	59
Tabela 6.7 – Cálculo estimativo da evapo-transpiração real.....	63
Tabela.6.8 – Dados meteorológicos (precipitação mensal), recolhidos no sistema nacional de informação de recursos hídricos.....	66
Tabela.6.9 – Análise estatística sumária dos valores da pluviosidade.....	66
Tabela.6.10 – Coeficiente de condutividade hidráulicas para diferentes tipos de solos (K)(Matos Fernandes, 1994).....	70
Tab.6.11 – Pormenores da construção dos poços de monitorização da água do freático.....	72
Tabela 6.12 – Leitura dos Piezómetros.....	74
Tabela 6.2.1 – Dados Normais Decendiais Estação: porto/ Inst.. geofísico período: 1961 – 1990.....	79
Tabela.6.3 – Dados Meteorológicos (Precipitação Mensal), recolhidos no sistema nacional de informação de recursos hídricos (http://SNIRH.INAG.PT); Estação: 06/02 – Leça da Palmeira.....	79

Tabela 7.1 – Diferenças entre métodos numéricos.....	88
Tabela.7.2 – Parâmetros de construção do variograma experimental na direcção principal(0,90).....	104
Tabela.7.2.1 – Parâmetros de modelização variográfica direcção principal (0,90)...	104
Tabela 7.3 – Propriedades hidráulicas iniciais das camadas.....	106
Tabela.7.4 – Propriedades dos poços de extracção.....	108
Tabela 8.1 – Concentrações dos componentes do BTEX na água do aquífero (Novembro,1996).....	114
Tabela 8.2 – Repartição da libertação dos componentes do BTEX nas fases sólida, líquida e gasosa.....	126
Tabela 8.3 – Coeficiente de partilha do carbono orgânico dos constituintes do BTEX.....	125
Tabela 8.4 – Constante de reacção (λ) ou tempo de semi-vida dos constituintes do BTEX.....	128
Tabela 8.5 – Análise estatística sumária da simulação em MODPATH.....	130

LISTA DE FIGURAS

Fig.3.1 – Consumo de águas subterrâneas/superficiais para o abastecimento doméstico e industrial em Portugal Continental.....	19
Fig.3.2 – Consumos totais de águas subterrâneas /superficiais em Portugal Continental.....	19
Fig.4.1 – Dispersão da plumas de contaminação.....	23
Fig.4.2 – Fenómeno de Histerese.....	29
Fig.4.3 – Corte vertical esquemático da divisão da água abaixo da superfície.....	35
Fig.5.1 – Evolução clássica de um cenário de bombagem, com decréscimo da concentração na água extraída até à estabilização num valor residual mínimo (extraído de Keeley, 1989)....	46
Fig.5.2 – Representação do aumento da concentração após a paragem dos processos de bombagem (extraído de Keeley, 1989).....	47
Fig.6.1 – Localização da área de estudo.....	50
Fig 6.2. - Análise Granulométrica da amostra 1.....	56
Fig.6.3. – Análise Granulométrica da amostra 22.....	56
Fig.6.4. – Análise Granulométrica da amostra 35.....	57
Fig.6.5. – Temperaturas média, mínima e máxima mensais, e média anual.	59
Fig.6.6 – Divisão da água abaixo da superfície.....	62
Fig.6.7 – Gráfico da evolução da infiltração na área de estudo.....	64
Fig.6.8 – Gráfico da evolução da precipitação mensal na área de estudo.....	67
Fig.7.1 – Grelhas de diferenças finitas num aquífero. A - Bloco centrado. B - Malha centrada.....	86
Fig.7.3 – Variograma experimental da camada1.....	104
Fig.8.1 – Esquema de distribuição da pluma de contaminante nas diferentes fases do solo (adaptado de API, 1996).....	116

Fig.8.7 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1, levando em consideração processos de advecção e dispersão, utilizando como pontos de observação os poços de monitorização MW-4 e MW-24.....	133
Fig.8.8 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1, tendo em consideração processos de biodegradação e sorção, utilizando como pontos de observação os poços de monitorização MW-4 e MW-24.....	169
Fig.6.10 – Topografia do terreno de cobertura.....	A-1
Fig.6.10.1 – Topografia da superfície.....	A-2
fig.6.11 – topografia da superfície do Maciço rochoso.....	A-3
Fig.6.11.1 – Topografia da superfície do Bed-rock.....	A-4
Fig.6.11.2 – Sobreposição da superfície topográfica e do maciço rochoso.....	A-5
Fig.6.12 – Rede Triangular (TIN).....	A-6
Fig.6.13 – Modelo estratigráfico.....	A-7
Fig.6.14 – Cortes estratigráficos do modelo.....	A-8
Fig.6.15 – Esquema de localização dos perfis.....	A-9
Fig.6.16 – Leitura dos perfis estratigráficos do subsolo.....	A-10
Fig.6.16.1 – Perfis estratigráficos do subsolo.....	A-11
Fig.6.17.1 – Rede Triangular (TIN) do modelo hidrogeológico.....	A-12
Fig.6.17.2 – Modelo hidrogeológico (Zona de Infiltração e aquífero) da área de estudo.....	A-13
Fig.6.18 – Cortes estratigráficos do modelo hidrogeológico (Zona de Infiltração e aquífero).....	A-14
Fig.6.9 – Localização dos piezómetros no terreno da refinaria.....	A-15
Fig.7.2 – Limites do modelo, ilustração da área de estudo com representação das fronteiras “No-Flow” e “Specified - Head”.....	A-16
Fig. 7.4 – Grelha de diferenças finitas para o modelo numérico tri-dimensional de fluxo da área de estudo.....	A-17
Fig. 7.5 – Mapa de localização dos 7 Poços de extracção e dos 29 piezómetros.....	A-18
Fig.7.6 – Distribuição dos valores da recarga utilizados no modelo de fluxo.....	A-19

Fig.7.7.1 - Linhas de fluxo do topo da camada 1 no modelo de escoamento. Intervalo entre as linhas 2,4 m.....	A-20
Fig.7.7.2 - Linhas de fluxo do topo da camada 1 no modelo de escoamento, distribuição dos vectores de fluxo para esta camada.....	A-21
Fig.7.8.1 – Linhas de fluxo do topo da camada 2 no modelo de escoamento. Os pontos pretos indicam a localização dos poços de extracção. Intervalo entre linhas 2,4 m	A-22
Fig.7.8.2 – Linhas de fluxo do topo da camada 2 no modelo de escoamento, distribuição dos vectores de fluxo para esta camada. Os pontos pretos indicam a localização dos poços de extracção.....	A-23
Fig.7.9.1 – Distribuição das cargas hidráulicas simuladas para as camadas 1 do modelo de escoamento, considerando que $k_1 > k_2$, o intervalo entre contornos é 6,6 m.....	A-24
Fig.7.9.2 – Distribuição das cargas hidráulicas simuladas para as camadas 2 do modelo de escoamento, considerando que $k_1 > k_2$, o intervalo entre contornos é 6,6 m.....	A-25
Fig. 8.2 – Linhas de trajectória para partículas geradas nos poços de extracção, nos períodos de 1000 e 3000 dia.....	A-26
Fig.8.3.1 – Linhas de trajectória das partículas geradas na área dos reservatórios. Considerando a camada semi-confinada do modelo (camada 2).....	A-27
Fig.8.3.2– Linhas de trajectória das partículas geradas na área dos reservatórios. Zona de captação dos poços de extracção, ilustrada a verde, considerando a camada semi-confinada do modelo (camada 2).....	A-28
Fig.8.4.1 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1 do modelo ao fim de 300 dias. Número de linhas de nível é de 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho.....	A-29
Fig.8.4.2 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1 do modelo ao fim de 1500 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho.....	A-30
Fig.8.4.3 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1 do modelo ao fim de 3000 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho.....	A-31

- Fig.8.5.1 – Simulação do transporte de contaminante na camada 2 do modelo ao fim de 300 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 2 estão representados a vermelho.....A-32
- Fig.8.5.2 – Simulação do transporte de contaminante na camada 2 do modelo ao fim de 1500 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 2 estão representados a vermelho.....A-33
- Fig.8.5.3 – Simulação do transporte de contaminante na camada 2 do modelo ao fim de 3000 dias. Número de linhas 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho.....A-34
- Fig.8.6.1 – Simulação do transporte de contaminante considerando processos de biodegradação na camada 1 do modelo ao fim de 300 dias. Número de linhas de nível 15 com um intervalo de $2,6 \cdot 10^{-5}$ m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a preto.....A-35
- Fig.8.6.2 – Simulação do transporte de contaminante considerando processos de biodegradação na camada 1 do modelo ao fim de 1500 dias. Número de linhas de nível é de 15 com um intervalo de $2,6 \cdot 10^{-5}$ m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a preto.....A-36
- Fig.8.6.3 – Simulação do transporte de contaminante considerando processos de biodegradação na camada 1 do modelo ao fim de 3000 dias. Número de linhas de nível é de 15 com um intervalo de $2,6 \cdot 10^{-5}$ m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a preto.....A-37

PARTE I

INTRODUÇÃO

CONCEITOS GERAIS

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 INTRODUÇÃO

A problemática dos solos contaminados por hidrocarbonetos e seus derivados tem vindo a ser objecto de preocupação e esforço crescente a nível científico e tecnológico.

A tecnologia de reabilitação apropriada depende em muito das características do contaminante e simultaneamente dos processos associados ao mecanismo de transporte e distribuição no solo. Estas constituem as informações imprinscendíveis para a escolha da técnica apropriada para um dado problema ambiental de contaminação.

Constituí objecto desta dissertação a criação de uma metodologia de quantificação do transporte e destino de hidrocarbonetos no subsolo. A escolha de um modelo tridimensional prende-se principalmente com a necessidade de uma caracterização exhaustiva do solo contaminado e da contaminação em si, e por motivos de anisotropia uma descrição a três coordenadas espaciais revela-se adequada.

O processo de modelação no computador ou simulação utilizando software apropriado constitui uma ferramenta útil que reproduz um sistema natural para uma melhor compreensão do comportamento do sistema de água subterrânea sob diferentes condições. Permite-se assim obter uma visão do conjunto de processos naturais que nele podem actuar, analisar a incidência de cada um dos factores ou variáveis nele intervenientes, podendo-se prever o seu comportamento e a forma como o sistema aquífero responde as mudanças quando submetido a uma situação de perturbação determinada. E ainda, para comparar diferentes cenários de contaminação e reabilitação do sistema aquífero.

O programa Groundwater Modelling System (GMS) inicialmente desenvolvido pelo Departamento de Defesa dos Estados Unidos, é um software que oferece uma interface gráfica para diferentes módulos de análise (MODFLOW, MT3D, MODPATH, SEAMED, FEMWATER). Este software providencia uma interface gráfica para o módulo de fluxo de água subterrânea MODFLOW e para o transporte dos contaminantes o módulo MT3D. O GMS foi usado para simular e avaliar o transporte e destino final dos hidrocarbonetos numa área virtualmente contaminada e que foi implantada em informação geográfica digitalizada referente à refinaria de Leça da Palmeira (Matosinhos) da PETROGAL – SA.

Grande parte do trabalho prático foi desenvolvido no Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

1.2 IMPORTÂNCIA E ENQUANDRAMENTO DO TEMA

A presente dissertação é resultado da eminente preocupação em se resolver os problemas ambientais que se registam um pouco por toda parte, e demonstra por si só a importância que tem nos nossos dias o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos constituintes dos combustíveis. A principal preocupação deve-se à existência de alguns compostos tóxicos, e alguns cancerígenos, com efeitos nocivos para a saúde humana e para o ecossistema.

A forma como os contaminantes são transportados e o destino final destes, é de extrema importância para a caracterização da propagação da contaminação e para selecção da técnica apropriada para a remoção dos contaminantes no meio. A libertação, a mobilidade e a dispersão destes no solo e na água subterrânea influenciam o transporte dos contaminantes. Para os hidrocarbonetos o transporte é feito essencialmente por advecção, difusão molecular, dispersão hidrodinâmica e por processos de atenuação, retardação e incremento da mobilidade, sendo mais importantes os processos de adsorção.

As características intrínsecas do contaminante, tais como a solubilidade, a pressão de vapor, a constante de Henry, o coeficiente de partilha solo-água, condicionam as taxas de repartição pelas diferentes fases envolvidas; mesmo no caso aparentemente mais favorável de retenção pelas partículas do solo, podem constituir uma ameaça para os aquíferos a uma eventual libertação periódica, sempre que as condições envolventes assim o permitam.

1.3 ORGANIZAÇÃO

Esta dissertação é constituída por três partes principais, cujas subdivisões constituem dez capítulos, a citar:

Parte I. Constitui uma introdução genérica do trabalho, onde se faz uma síntese dos conceitos gerais mais relevantes sobre hidrogeologia e contaminação da água subterrânea. Nesta parte tanto o primeiro como os dois capítulos posteriores (segundo e terceiro) são introdutórios. O primeiro constitui uma introdução genérica do trabalho, e no segundo e no terceiro é feita a introdução de alguns conceitos básicos a serem utilizados posteriormente nos capítulos seguintes. Seguindo em linha de conta os capítulos anteriores é abordada a problemática dos solos contaminados por hidrocarbonetos, com especial destaque para os contaminantes BTEX. Lembra-se que BTEX é o grupo formado pelos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e o xilenos (meta-xileno, orto-xileno e para-xileno). A sua abordagem, em termos de transporte e distribuição, é feita em particular nos capítulos 3 e 4. O capítulo 3 apresenta uma síntese dos conhecimentos necessários ao desenvolvimento do tema central, realçando-se os principais aspectos sobre a poluição das águas subterrâneas. De seguida, são descritos no capítulo 4, os processos de transporte de poluentes, assim como, a previsão da sua evolução no meio hídrico subterrâneo. No capítulo 5, faz-se uma síntese do conjunto de técnicas de contenção capazes de minimizar a migração dos poluentes.

Parte II. Nesta faz-se a descrição geral da área de estudo, que é feita de forma exaustiva no capítulo 6, apresentando-se as características e particularidades da área que se

revelam de maior importância. Assim, faz-se uma caracterização da área em análise, em termos morfológicos, geológicos e hidrogeológicos. É ainda feita a caracterização da área a partir de um modelo estratigráfico criado a partir de análises de campo, recorrendo-se aos perfis estratigráficos descritivos da zona, assim como a análise geoestatística aplicando-se o método de Krigagem.

Parte III. Constituí a parte final da dissertação, e também a mais importante deste trabalho. Nos capítulos 7 e 8, faz-se a modelação do transporte dos hidrocarbonetos no solo, através de um conjunto de técnicas geo-referenciadas integradas para obtenção de um modelo global que permita uma interpretação fiável do transporte e destino de contaminações de hidrocarbonetos no subsolo. A selecção do modelo numérico é feita com base nas considerações efectuadas no âmbito da modelação do transporte dos hidrocarbonetos no subsolo, desenvolvendo-se um modelo interpretativo e fazendo a sua posterior calibração. No capítulo 9 apresentam-se os resultados da simulação. Por último, são tecidas considerações quanto aos resultados obtidos e às considerações experimentais estipuladas. As considerações finais são efectuadas no último capítulo, capítulo 10, onde se sugerem tópicos para o desenvolvimento de futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2 – CONTAMINAÇÃO DO SOLO

2.1 INTRODUÇÃO

O conceito de solo utilizado na problemática ambiental é distinto do utilizado em outras áreas científicas. Na perspectiva ambiental as três vertentes química, física e biológica são igualmente importantes e devem ser conhecidas e realçadas. Se ao longo do processo de transporte e deposição dos contaminantes no solo prevalecem os fenómenos físicos e químicos, já durante a regeneração do mesmo podem prevalecer quer os biológicos, quer os físicos, quer os químicos.

A formação de um solo é muito lenta, e sendo este considerado por muitos como um recurso não renovável à escala de milhares de anos, a destruição deste recurso natural pode por em causa a sobrevivência do homem.

2.2 O SOLO

O subsolo é um meio poroso constituído por formações geológicas consolidadas ou não, cuja parte superior da cobertura é designada por solo.

Em termos geológicos a sua formação é originada pela erosão da rocha mãe ou de sedimentos não consolidados, seguida de transporte, deposição e acumulação do material. O solo varia localmente devido à acção das amplitudes térmicas, de processos geo-químicos, movimento da água e da actividade biológica. Varia ainda devido à interacção específica de factores como: a localização, a profundidade, a idade do material de origem, o clima e a topografia.

Os constituintes originais podem ser alterados biotica ou abioticamente. A cinética da decomposição biológica dos contaminantes orgânicos depende da natureza do poluente, do genótipo dos microrganismos existentes, do pH, das condições de nutrição do solo e das suas propriedades adsorventes. Alguns produtos da decomposição podem ser mais tóxicos que os iniciais quer para os próprios microorganismos, quer para os animais, quer para o homem.

2.2.1 ACÇÕES E EFEITOS DAS SUBSTÂNCIAS CONTAMINANTES

O derrame a e a conseqüente acumulação de poluentes nocivos no solo, pode pôr em causa funções vitais de um solo, alterando-lhe as propriedades físicas, químicas e biológicas. Quando a taxa de retenção dos poluentes é superior à capacidade de regeneração do solo, podendo-se atingir valores cumulativos rapidamente.

A contaminação de solos resulta essencialmente de incidentes, provocados por derrames nas infra-estruturas de transporte e na deposição dos contaminantes por vezes originados na falta de assistência técnica a essas estruturas de transporte.

A periculosidade humana e ambiental dos compostos químicos de origem petrolífera tem sido objecto de estudo por inúmeras instituições, como agências estatais, universidades e indústria privada. Dentro desses podemos realçar três grandes classes de compostos: (i) compostos químicos preocupantes, (ii) hidrocarbonetos poli-aromáticos (PAH) prioritários encontrados nos hidrocarbonetos petrolíferos totais (TPH) e compostos adicionais. Dos compostos químicos preocupantes destacam-se os compostos do grupo BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos).

Não se têm reduzido em Portugal os locais com solos contaminados, situação que não é compatível com as políticas ambientais existentes que pretendem evitar o agravamento das situações em fase evolutiva, e ainda prevenir possíveis casos de contaminação.

2.2.2 CONSIDERAÇÕES ASSOCIADAS AO RISCO

As concentrações baseadas no risco são calculadas para cada compartimento ambiental afectado e para cada via de exposição.

A forma de associar ao risco um efeito temporal consiste na consideração dos conceitos de *acção imediata versus acção lenta*. Sendo assim, um risco com efeitos imediatos, pode ser visto, como aquele que requer uma actuação pronta e eficiente. Um risco com efeitos demorados pode persistir durante um elevado período de tempo sem manifestar efeitos significativos.

Na determinação do risco utiliza-se a *relação dose-efeito*. A dose refere-se a quantidade de um certo agente tóxico a que um indivíduo está exposto e o efeito refere-se à resposta do indivíduo que sofreu a exposição.

Segundo publicações da EPA, à semelhança de outras entidades similares, a informação disponível para avaliação de risco pode basear-se em determinada metodologia, na qual se consideram quatro fases metodológicas fundamentais:

1. Identificação dos agentes, ou seja, das fontes primárias (concentrações, variabilidade espacial e temporal); fontes secundárias (concentrações, variabilidade espacial); determinação da dispersão ambiental dos contaminantes (concentrações);
2. Avaliação da exposição, onde se identifica a população exposta e o cenário de exposição;
3. Avaliação da toxicidade (dados toxicológicos, dados ecotoxicológicos, doses de referência);
4. Caracterização do risco, distribuição espacial, valores médios e mapas de risco e distribuições estatísticas de risco.

Para identificação das fontes de contaminação numa análise de risco é necessário que se faça um levantamento dos compostos tóxicos presentes no local e a determinação da sua distribuição espacial, assim como é igualmente necessário um real conhecimento dos mecanismos através do quais os contaminantes se podem deslocar de um local para outro. A escolha dos contaminantes mais susceptíveis de influenciar de forma negativa o ambiente é feita com base em critérios como: (i) o meio onde ocorrem (zona do solo, água subterrânea); (ii) estatística da distribuição de cada contaminante, (iii) dados toxicológicos, (iv) índices de toxicidade, (v) ordem decrescente de toxicidade e (vi) selecção dos compostos responsáveis por 99% da toxicidade total.

Os cenários de exposição da população receptora ao local contaminado são padronizados e pretendem representar exposições médias de várias franjas da população: a que trabalha no local (cenário industrial) e a que reside no local (cenário residencial), para além de alguns outros cenários locais de exposição. A partir de um cenário de exposição e dos dados toxicológicos pode-se inferir qual a concentração do contaminante que origina o risco máximo aceitável.

2.3 PROBLEMÁTICA DO SOLO CONTAMINADO POR BTEX

Para se compreender integralmente o transporte e o destino dos contaminantes de origem petrolífera no ambiente é necessária uma compreensão básica da sua composição e propriedades.

A contaminação do solo e da água subterrânea por hidrocarbonetos está, na maior parte das vezes, relacionada com o derrame de produtos derivados do petróleo, como é o caso da gasolina ou do gasóleo. É do conhecimento geral que nos países desenvolvidos existe um grande número de depósitos que contêm petróleo ou produtos derivados deste, estando estes depósitos habitualmente relacionados com estações de serviço, áreas de armazenagem de combustíveis de zonas industriais, e refinarias.

A instalação e o estado de conservação destas estruturas nem sempre são as mais desejáveis, acontecendo, frequentemente, derrames de substâncias nocivas para o solo,

sendo os derrames em postos de abastecimentos de combustíveis as fontes mais expressivas, não pelo seu volume individual da contaminação, mas pelo carácter sistemático que representam e pela repercussão que geram sobre a qualidade dos aquíferos.

Poder-se-á dizer que a problemática dos derrames tem início nas refinarias, onde se dá a destilação do petróleo em rama e a sua manipulação e circulação através de *pipelines*, no interior destas instalações, ou no exterior, onde são transportados para abastecimento de navios tanque, camiões e vagões cisterna.

Durante o transporte podem ocorrer acidentes com os veículos cisterna, de rotura ou fissuras nos pipelines, que se estiverem enterrados permitem o derrame de produtos em vários pontos, com conseqüente perigo de derrame para o solo de grandes quantidades de combustíveis, que podem atingir os níveis aquíferos mais superficiais e/ou os seus compostos podem migrar na fase gasosa. Sendo a fase gasosa associada a estes derrames altamente tóxica para os seres vivos e quando acumulada em áreas subterrâneas não arejadas pode atingir um nível de concentração que constitui um sério risco de explosão.

A gasolina é uma mistura complexa, de composição variável, misturando fracções da destilação de várias temperaturas, por forma a obter um produto que pode ser usado como combustível em vários tipos de motores e em condições operatórias variadas. A composição da gasolina varia segundo a refinaria que a produz, a companhia que a comercializa e é diversificada em diferentes tipos dentro da mesma refinaria. Os aditivos utilizados em muitas refinarias, incluem os compostos anti-detonantes, corantes, inibidores da corrosão, anti-oxidantes, intensificadores do índice de octanas e inibidores de congelação. Os aditivos mais utilizados que aumentam o índice de octanas são os aromáticos BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos. Encontram-se normalmente nas seguintes proporções típicas:

- Benzeno: 0,1 a 3,5%
- Tolueno: 2,7 a 21,8%
- Etilbenzeno: 0,4 a 2,9%

– Xilenos: 3,2 a 8,5

A presença de BTEX nos gases do solo funciona como um indicador da presença da contaminação; estes compostos constituem o grupo de substâncias mais preocupante para a saúde pública, devido a características como a sua elevada mobilidade e toxicidade, sendo facilmente detectáveis. O MTBE (metil-t-butil-eter) é um outro aditivo utilizado quer nas gasolinas normais, nas gasolinas sem chumbo e nas de número de octanas mais elevado de modo a aumentar o valor desse índice. As concentrações mais elevadas encontram-se na gasolina sem chumbo a 99%. Tendo uma solubilidade de 4,3% na água é um dos compostos da gasolina mais solúveis neste solvente. Como a adsorção varia inversamente com a solubilidade, o MTBE é um dos primeiros compostos a ser lixiviado do solo, passando rapidamente para a água subterrânea onde se move mais rapidamente que os outros compostos libertados, originando plumas de dispersão que podem ser utilizadas como sinais percursos de uma futura contaminação a partir da gasolina.

É usual estudar-se o impacte dos componente mono-aromáticos, particularmente o benzeno e alquibenzenos (tolueno, etilbenzeno e xilenos) no meio ambiente, isto porque, a legislação existente relacionada com essas situações está baseada nos limites máximos admissíveis para aqueles compostos.

A periculosidade humana e ambiental dos compostos orgânicos de origem petrolífera está hoje em dia bastante bem documentada em inúmera bibliografia resultante de investigações conduzidas por inúmeros organismos. Neste contexto, far-se-á uma análise dos parâmetros físico-químicos que condicionam o destino ambiental dos componentes do BTEX, verificando-se especialmente a sua repartição entre as fases sólida, líquida e gasosa.

2.3.1 BTEX E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do BTEX (Fontes variadas)

	Benzeno	Tolueno	m-Xileno ^(a)	o-Xileno ^(b)	p-Xileno ^(c)	Etilbenzeno
Fórmula química	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ .CH ₃	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ .C ₂ H ₅
Massa molar (g.mol ⁻¹)	78,12	92,15	106,18	106,18	106,18	106,18
Solubilidade (mg.L ⁻¹)	1780	515	175	130	196	152
Pressão de vapor (mmHg) (20°C)	76	22	6,5	6,5	6,4	7
Densidade específica (g.cm ⁻³) (20°C)	0,8787	0,8669	0,8642	0,8801	0,8611	0,8670
Coef.de partição Etanol/água (log Kow) (20°C)	2,12	2,73	3,20	3,12	3,15	3,14
Const.Henry (atm.m ³ /mol) (25°C)	5,55E-03	6,64E-03	7,34E-03	5,19E-03	7,66E-03	7,88E-03
Polaridade	Não polar	Não polar	Não polar	Não polar	Não polar	Não polar
Biodegradabilidade	Aeróbia / Anaeróbia	Aeróbia / Anaeróbia	Aeróbia / Anaeróbia	Aeróbia / Anaeróbia	Aeróbia / Anaeróbia	Aeróbia / Anaeróbia
Coef.de adsorção (K _{oc}) (mL.g ⁻¹) (25°C)	59	182	407	363	389	363
MCL ¹ (mg.L ⁻¹)	0,005	1	10	10	10	0,7

(a) m-xileno–meta-xileno; (b) p-xileno–para-xileno; (c) o–xileno–orto-xileno

¹ MCL: concentração máxima limite (“Maximum Contaminant Level” na terminologia anglo-saxónica)

Tabela 2.2 – Propriedades físico-químicas do BTEX (Fontes variadas)

	Benzeno	Tolueno	m-Xileno	o-Xileno	p-Xileno	Etilbenzeno
Difusividade no ar $D_{ar}(cm^2.S^{-1})$	8,8E-02	8,7E-02	7E-02	8,7E-02	7,69E-02	7,5E-02
Difusividade na Água $D_{água}(cm^2.S^{-1})$	9,8E-06	8,6E-06	7,8E-06	1E-05	8,44E-06	7,8E-06
Massa volúmica do gás ($Kg.m^{-3}$) (25°C)	1,42	1,27	n.d	1,21	n.d	1,22
Ponto de ebulição (°C)	80	111	139,1	144	138,7	136
Conc. vapor saturado ($Kg.m^{-3}$) (25°C)	0,40	0,14	n.d	0,05	n.d	0,06
Limiar inferior de explosão no ar (%)	0,012	0,011	1,1E-7	1E-6	n.d	0,008
Estado físico nas condições normais de pressão e temperatura	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido

n.d – Não disponível

Os parâmetros apresentados nas tabelas anteriores revestem-se de grande importância no que se refere à classificação e ao comportamento do grupo BTEX no meio ambiente e, em particular, no solo. As características físico-químicas como a massa molar, a solubilidade, a polaridade, a volatilização, os coeficientes de partição, a pressão de vapor, a densidade específica, a viscosidade, etc, permitem, em certa medida, a interpretação dos dados obtidos durante a fase de avaliação da extensão da contaminação, além de permitirem excluir e seleccionar as tecnologias de tratamento de solos, adequadas à situação.

No Glossário desta tese é feita uma breve descrição destes parâmetros.

No decorrer das operações de tratamentos do solo, o conhecimento destas propriedades, em conjunto com o conhecimento das características do solo, é fundamental para orientar as actividades de diagnóstico dos impactos gerados pelos derrames, bem como para desenvolver uma técnica de remediação económica e ambientalmente viável.

2.3.2 REPERCUSSÕES DO BTEX NA SAÚDE HUMANA

Todos os compostos constituintes do grupo BTEX são considerados tóxicos e embora tenham diferentes toxicidades, têm um efeito notável na saúde humana em doses elevadas.

As principais vias de exposição destes contaminantes no solo incluem a ingestão do solo, o contacto dérmico com o solo, a inalação do vapor do solo, a ingestão e o contacto com a água contaminada com compostos orgânicos.

Dos estudos realizados, conclui-se que o benzeno é considerado como uma substância com características cancerígenas, e que pode induzir a leucemia, pode ainda induzir efeitos sinérgicos: a contaminação do sangue por este composto em condições favoráveis pode originar reacções que tenham como produto o fenol, substância muito mais cancerígena que o benzeno.

A inalação de tolueno e de xilenos em concentrações na ordem dos 0,4 mg/L causam dores de cabeça, náuseas e irritação nas membranas mucosas. Em altas concentrações o tolueno e os xilenos levam a perda de capacidade de coordenação dos membros. Um longo tempo de exposição a estes dois últimos compostos está provado que levam a danos no cérebro, alterando o sistema nervoso central, não sendo contudo considerados como substâncias cancerígenas. A tabela seguinte apresenta os riscos, a toxicidade e os valores limites para o grupo BTEX.

A tabela seguinte apresenta os riscos, a toxicidade e os valores limites para o grupo BTEX, tendo como base a legislação holandesa, uma das mais rigorosas da Europa. Os valores limites indicam a concentração acima da qual podem surgir efeitos nefastos para a saúde humana e/ou para o ecossistema.

A legislação holandesa é particularmente rigorosa pois se baseia numa perspectiva de multi-utilização do solo, o que obriga a que este deve sempre obedecer às limitações derivadas dos cenários de exposição mais restritivos.

Tabela 2.3 – Propriedades tóxicas do BTEX (Adaptado da Legislação Holandesa, 2000)

Composto	Vias de exposição	Toxicidade	Valores limites	
			Solo/Sedimentos (mg/kg de solo seco)	Água subterrânea (µg/L em solução)
Benzeno	Inalação	- Altamente perigoso para saúde humana;	*0.01 mg/kg problemático para a saúde humana	*0.2 mg/kg problemático para a saúde humana
	Absorção	- Pode causar cancro, leucemia;		
	Ingestão	- Tóxico por inalação, contacto dérmico e por ingestão;	**1 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,	**30 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,
	Contacto dérmico	- Corrosivo para os olhos e perigoso para o sistema respiratório; - Afecta o sistema nervoso central; - Altamente inflamável	necessitando de uma intervenção imediata.	necessitando de uma intervenção imediata.
Tolueno	Inalação	- Perigoso por inalação;	*0.01 mg/kg problemático para a saúde humana	*7 mg/kg problemático para a saúde humana
	Absorção	- Pode provocar danos no fígado e nos rins; - Irritante para a pele;		
	Ingestão	- Corrosivo para os olhos e perigoso para o sistema respiratório;	**130 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,	**1000 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,
	Contacto dérmico	- Afecta o sistema nervoso central; - Altamente inflamável	necessitando de uma intervenção imediata	necessitando de uma intervenção imediata.
Etilbenzeno	Inalação	- Afecta o sistema nervoso central;	*0.03 mg/kg problemático para a saúde humana	*4 mg/kg problemático para a saúde humana
	Absorção			
	Ingestão	- Irritante para a pele;	**50 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,	**150 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,
	Contacto dérmico	- Altamente inflamável	necessitando de uma intervenção imediata.	necessitando de uma intervenção imediata.
Xilenos	Inalação	- Irritante para a pele;	*0.1 mg/kg problemático para a saúde humana	*0.2 mg/kg problemático para a saúde humana
	Absorção	- Perigoso por inalação;		
	Ingestão	- Corrosivo para os olhos e perigoso para o sistema respiratório;	**25 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,	**70 mg/kg mais perigoso para a saúde humana,
	Contacto dérmico	- Afecta o sistema nervoso central; - Altamente inflamável	necessitando de uma intervenção imediata.	necessitando de uma intervenção imediata.

*Valores de intervenção - indicam a concentração acima da qual podem surgir efeitos nefastos para a saúde humana e/ou para o ecossistema, ou seja, a existência de solos contaminados. **Valor alvo – valor aceite para situações em que haja uma qualidade sustentável do solo, indicam o nível que deve ser alcançado para garantir uma segura e completa funcionalidade das propriedades do solo para benefício dos seres humanos, da fauna e flora do ecossistema.

CAPÍTULO 3 – ÁGUA SUBTERRÂNEA

A consciencialização da contaminação da água subterrânea e a sua relação directa com a saúde dos seres humanos, e com a degradação do meio ambiente, faz com que esta consequência negativa do desenvolvimento industrial seja objecto de de investigação aprofundada e sobre inúmeras vertentes.

A contaminação da água subterrânea é um problema significativo para existência dos seres humanos porque mais de 95% da água doce no planeta tem como fonte principal a água subterrânea (Van der Leeden et al.,1990).

3.1 CICLO HIDROGEOLÓGICO

O transporte de contaminantes no subsolo, como já foi referenciado, é influenciado, no tempo e no espaço, pelo fluxo da água subterrânea.

A transferência contínua da água entre a atmosfera, a superfície e o subsolo designa-se por ciclo hidrogeológico.

Este pode iniciar-se por exemplo, pela precipitação na forma de chuva, neve ou granizo. A água ao cair no solo pode infiltrar-se, sofrer evaporação ou ser ainda transportada como constituinte da seiva que a transporta das raízes até às folhas onde sofre evapotranspiração. As escorrências superficiais concentram-se na forma de cursos de água, ribeiros, rios até confluir para lagos, oceanos.

É de realçar que a água que se infiltra no solo, começa por encontrar a zona de infiltração, ou a zona não saturada, meio poroso em que se distinguem três fases: a fase sólida, constituída pelos materiais não consolidados do subsolo, a fase líquida

constituída pela água que se encontra aprisionada nos interstícios do meio ou em movimento e por uma fase gasosa. A água que atingir a zona saturada movimentar-se-á das zonas de alto gradiente hidráulico para as zonas de pressão hidráulica inferior, podendo eventualmente recarregar outros sistemas de fluxo de água subterrânea.

Para a área em estudo tem particular importância a fase em que a água atravessa o solo e se dirige em profundidade para o lençol freático. Este processo não linear designa-se por infiltração, e tem a capacidade de dissolver e arrastar para zonas mais profundas as substâncias poluentes introduzidas nas zonas mais superficiais do solo, e depende fundamentalmente do estado de saturação do solo.

3.2 ASPECTOS GLOBAIS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

As águas subterrâneas fazem parte do ciclo hidrogeológico terrestre e representam uma importante vertente deste ciclo, nomeadamente em termos de estratégias de reservas de água doce a nível mundial. A sua relevância como recurso hídrico aproveitável evidencia-se para as formações geológicas que contém e são capazes de transmitir água em quantidades significativas, que se designam por *aquíferos*.

O ciclo da água no meio subterrâneo, ou no subsolo, divide-se em três etapas distintas: recarga do solo, circulação da água e descarga dessa. Durante essas diferentes etapas existem uma série de factores que condicionam a circulação da água, nomeadamente: (1) clima da zona, (2) a geomorfologia; (3) o tipo de ocupação do solo e o (4) enquadramento geológico da zona.

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

As propriedades físicas das formações geológicas, como a sua tectónica e litologia, são responsáveis pelas características do escoamento subterrâneo. Estas propriedades dão origem a classificação dos processos de circulação ou de transferência de água no solo, em dois tipos de aquíferos a distinguir:

- Aquíferos homogéneos – caracterizam-se por uma permeabilidade, basicamente, invariável no espaço, pelo que, a velocidade de escoamento é, geralmente, uniforme e lenta. São exemplos deste tipo de formações os materiais sedimentares como as areias;
- Aquíferos heterogéneos – onde a permeabilidade é variável de ponto para ponto. A circulação da água é efectuada maioritariamente nas discontinuidades do tipo diaclases, fracturas e cavidades cársticas, pelo que a velocidade de circulação é mais rápida nas discontinuidades, mas irregular no espaço. São exemplos deste tipo de meio as formações metamórficas e plutónicas com elevado grau de fracturação e, também, os maciços cársticos.

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

Factor relevante é o facto das águas subterrâneas terem uma velocidade de escorrência muito inferior à das águas superficiais. Esta características de lenta circulação, associada às características químicas e biológicas do meio subterrâneo, tornam-nas em reservatórios de água de elevada estabilidade, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo. Caracterizando-os por uma grande estabilidade no espaço e no tempo, fazendo com que se torne vantajosa a utilização deste recurso.

Outro aspecto relacionado com as características do aquífero é a sua dimensão, que é muito variável, quer em termos da sua espessura quer da sua extensão. A sua profundidade em relação a superfície do terreno, condiciona a viabilidade e a rentabilidade da sua exploração.

3.3 ASPECTOS QUALITATIVOS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

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

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

Outros factores que interferem na qualidade das águas circulantes, são a heterogeneidade e a anisotropia da matriz sólida que constitui o aquífero, sujeitando a água a processos de dispersão, alterando-lhes os percursos e tempo de contacto.

As características físicas, químicas e biológicas referidas condicionam, assim a susceptibilidade de um determinado sistema hidrogeológico à poluição, isto é a sua vulnerabilidade à poluição.

3.4 IMPORTÂNCIA E USO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Dentro dos recursos hídricos em geral, as águas subterrâneas constituem globalmente uma importante fonte de abastecimento de água para fins domésticos, agrícolas e industriais.

Em Portugal as águas subterrâneas constituem uma importante percentagem do total de águas utilizadas. Lobo-Ferreira e Oliveira (1993) apresentam o valor de 73,3% como a média calculada para a dependência de águas subterrâneas do abastecimento doméstico e industrial em Portugal Continental (Fig.3.1). Segundo os mesmos autores a média calculada para Portugal Continental da dependência do abastecimento doméstico e industrial e para a rega em relação às águas subterrâneas é de 68,8% (Fig.3.2).

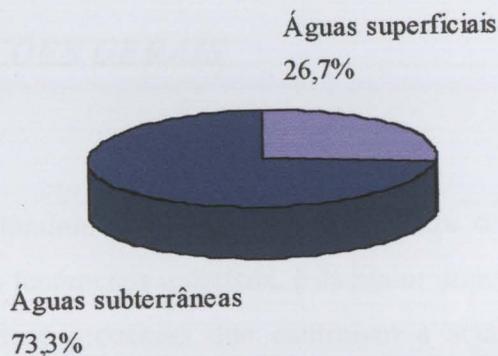


Fig.3.1 – Consumo de águas subterrâneas/superficiais para o abastecimento doméstico e industrial em Portugal Continental.

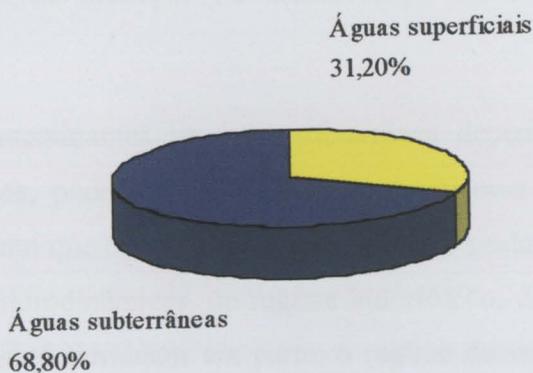


Fig.3.2 – Consumos totais de águas subterrâneas /superficiais em Portugal Continental.

Através de uma análise integrada dos problemas é possível adoptar estratégias de gestão dos recursos hídricos existentes, prevenindo-se a sua contaminação ou, caso esta já exista, providenciando a sua contenção ou reabilitação.

CAPÍTULO 4 – TRANSPORTE E COMPORTAMENTO DE POLUENTES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O conhecimento e o domínio da relação existente entre o contaminante e o meio envolvente, à escala dos fenómenos químicos, é da maior importância para o domínio, à escala global dos diversos processos que controlam a acumulação, o transporte e, finalmente, o destino dos poluentes no subsolo.

Para cada situação hidrogeoquímica pode-se verificar a tendência do contaminante para ser solubilizado, e então transportado na fase líquida, ou de ficar retido à superfície do solo por fenómenos de adsorção ou ainda, sofrer transformações químicas e/ou biodegradações.

O transporte de contaminantes na água subterrânea depende de processos físicos, químicos e biológicos, podendo alguns destes mecanismos retardar o transporte do contaminante, enquanto que outros o aceleram, depende ainda do tipo de aquífero e das suas características hidrodinâmicas, do regime hidrológico, das condições climáticas da área. Estas últimas determinam em parte, o regime de recarga e o escoamento no subsolo.

A dinâmica dos processos de transporte de contaminantes em águas subterrâneas pode ser alterada por uma combinação dos seguintes conjuntos de mecanismos:

- *Processos Físicos*: advecção, dispersão, difusão molecular, filtração (oclusão mecânica) e volatilização;

- *Processos Químicos*: reacções de oxidação-redução, permuta iónica, complexação, precipitação, partilha entre fases imiscíveis, sorção, hidrólise, ionização e solubilização;
- *Processos Biológicos*: degradação aeróbia, degradação anaeróbia, cometabolismo e ingestão biológica.

Este conjunto de fenómenos pode atingir diversas escalas de importância em função das características do meio onde se processam e dos contaminantes presentes, como é o caso dos fenómenos de dispersão que ocorrem em escalas muito diversas, de alguns metros a vários quilómetros, como resultado da heterogeneidade e anisotropia do meio. A existência de heterogeneidades na condutividade hidráulica dos estratos origina um débito superior nos estratos mais permeáveis em detrimento de outros. Também as reacções químicas e biológicas entre os contaminantes e o meio envolvente são condicionadas pela razão entre a escala de tempo das reacções químicas e a velocidade de escoamento das águas subterrâneas, condicionando, assim, a existência ou não de equilíbrio.

Nas secções seguintes faz-se uma síntese dos aspectos básicos dos mecanismos que afectam o transporte de contaminantes.

4.2 PROCESSOS FÍSICOS

A um nível macroscópico o meio poroso determina as direcções de escoamento, mas a um nível microscópico o meio poroso é constituído por partículas sólidas discretas e por poros ou vazios. A água flui apenas através dos poros, e os contaminantes solúveis na água são transportados pelo movimento desta. Este movimento hidrodinâmico deve-se ao seguinte conjunto de processos:

a) *FLUXOS POR ADVECÇÃO*

O transporte por advecção, também conhecido por convectivo, é originado pela existência de um gradiente de pressão hidráulico e caracteriza-se pela velocidade do escoamento através de um meio poroso, ou seja, os contaminantes solúveis na água são transportados pelo movimento desta adquirindo com este facto uma relação directa com a velocidade do fluido no solo. A advecção pode ser denominada como sendo o processo primário responsável pela migração do contaminante através do meio poroso. No mais simplista regime unidimensional de fluxo de água subterrânea, o fluxo advectivo é definido como resultante da velocidade da água subterrânea, da porosidade. Com tudo assume-se que na maior parte das situações, a água subterrânea e a massa dissolvida de contaminante mover-se-ão a mesma velocidade de fluxo. A velocidade média linear do transporte advectivo, v , é definida pela seguinte equação:

$$v = -\frac{K}{\eta} \frac{\partial h}{\partial l} \quad (\text{Eq.4.1})$$

onde: k é a condutividade hidráulica, η é a porosidade, e $\frac{\partial h}{\partial l}$, o gradiente hidráulico.

b) *DISPERSÃO CINEMÁTICA E HIDRODINÂMICA*

A dispersão é o movimento de transporte do contaminante através das linhas de fluxo não paralelas a direcção do escoamento, devido a flutuações no movimento a pequena escala, relativamente aos movimentos médios. O efeito mais importante da dispersão é o alastramento do contaminante em outras direcções que não apenas a direcção principal de escoamento. Por esta razão a plumas de contaminação têm uma evolução espaço-

temporal em forma elíptica segundo a direcção da água subterrânea idêntica à representada na figura.

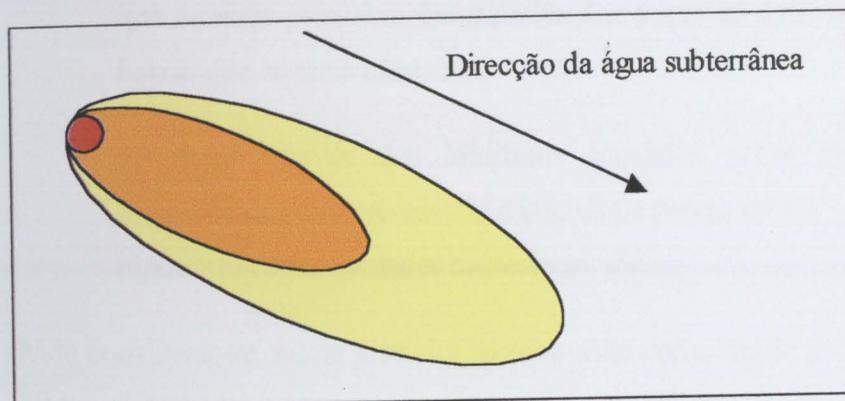


Fig.4.1 – Dispersão da plumas de contaminação.

Este mecanismo de transporte de contaminante é responsável pela diminuição da concentração de poluentes no fluido de percolação, ou seja, os contaminantes são transportados fundamentalmente por advecção e a sua concentração é alterada por dispersão.

O movimento das partículas poluentes pode processar-se na mesma direcção do que o escoamento principal – denomina-se neste caso dispersão longitudinal – ou constituindo um ângulo em relação a direcção média do escoamento subterrâneo – denominando-se então, dispersão transversal.

DISPERSÃO CINEMÁTICA

O percurso do fluido de percolação muda de direcção milhões de vezes rodeando as partículas sólidas. Esta dispersão, também designada por *dispersão mecânica* resulta de

vários factores que provocam as diferentes velocidades de viagem das moléculas do líquido:

- Atrasos diferenciados das diferentes camadas laminares de líquido, notando-se que as mais próximas das paredes dos poros se deslocam a velocidades mais baixas que as mais afastadas;
- Percursos através dos labirintos impostos pelos poros levam a atrasos diferenciados à micro-escala; e também a macro-escala – fracturas, estratos com diferentes condutividades hidráulicas, etc.

Pode considerar-se, numa primeira aproximação como sendo proporcional à velocidade média da água (quociente entre a velocidade de infiltração e a porosidade cinemática), sendo a_L o coeficiente de proporcionalidade, de dimensão [L].

$$\text{Dispersão mecânica} = a_L \cdot v_x \quad (\text{Eq.4.2})$$

v_x : velocidade linear média de água subterrânea, e a_L é o factor de dispersividade dinâmica (a_L) que apresenta valores progressivamente maiores com a escala de observação em que é determinado. Este facto verificado na expressão seguinte, segundo Newman:

$$a_L = 0.0175 L^{1.46} \quad (4.2)$$

c) FLUXOS POR DIFUSÃO MOLECULAR

Quando o contaminante entra em contacto com o solo forma-se um gradiente de concentração.

Na ausência de outros gradientes, tais como potenciais de temperatura, electromagnéticos, hidráulicos ou gravíticos, as moléculas de um composto existente numa fase única mover-se-ão sempre das regiões de maior concentração para as de menor concentração, como resultado do movimento molecular aleatório. O gradiente de

concentração origina um fluxo mássico na direcção do gradiente, a difusão cessa quando o gradiente de concentração se torna inexistente. Este processo designa-se por *difusão molecular*.

O processo difusivo predomina nos meios porosos onde a velocidade é mais lenta, e é intrinsecamente, um fenómeno de diluição de componentes solúveis sendo um dos principais processos formadores da fase dissolvida, fase responsável pela maior mobilidade dos contaminantes.

A difusão através da atmosfera do solo é inferior à difusão no ar, devido a secção reduzida da área normal à direcção do fluxo disponível para ocorrer a difusão; há um aumento no comprimento do caminho percorrido devido à tortuosidade dos canais e também devido ao bloqueio que a água produz na ligação dos poros.

A difusão da massa de substância dissolvida, que passa através de uma dada secção transversal por unidade de tempo, sob condições de estado estacionário e unidimensional, é proporcional ao gradiente de concentração. Este fenómeno foi modelado por Fick, sendo expresso como:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq.4.4})$$

onde:

F – fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo $[M L^{-2} T^{-1}]$

D – coeficiente de difusão molecular do soluto, área por unidade de tempo $[L^2 T^{-1}]$

C – concentração do soluto, massa por volume $[ML^{-3}]$

$\frac{\partial C}{\partial x}$ - gradiente de concentração $[M.L^{-4}]$

sendo que o sinal negativo indica que o fluxo de material dissolvido se dá no sentido da variação do gradiente de concentração, ou seja, da região de maior concentração para à de menor concentração.

Para sistemas unidimensionais onde a concentração sofre variações ao longo do tempo, aplica-se a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq.4.5})$$

onde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$ é a variação da concentração em função do tempo, e o coeficiente de difusão molecular, este pode ser determinado teoricamente pela distribuição estatística da velocidade das moléculas em função da temperatura, com base na teoria cinética dos gases. No entanto os valores experimentais são preferíveis. O coeficiente varia linearmente com a temperatura de acordo com a expressão:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \mu r} \quad (\text{Eq.4.6})$$

R – constante dos gases perfeitos

T – temperatura absoluta (em graus Kelvin)

N – número de Avogrado

μ – viscosidade do fluido

r – raio médio dos agregados moleculares que estão a sofrer difusão

Nos meios porosos, no caso de haver transporte, este provoca um outro tipo de dispersão:

- Que é devido a atrasos resultantes do escoamento laminar, dando origem a velocidades diferenciadas menores junto aos grãos;
- Que é originado pelo facto dos percursos labirínticos entre os poros, levarem a água a percorrer ora percursos mais longos, ora atalhos, verificando-se que a difusão D da

expressão anterior aumenta na presença do transporte, e diminui pelo efeito dos poros dificultarem a difusão.

No meio poroso, o coeficiente de difusão molecular (D) não assume o valor que tem em meio aquoso livre. Definiu-se então para uma difusão retardada pelas tortuosidades dos poros, o coeficiente D^* , que obtem-se experimentalmente a partir da expressão $D^* = W D$, sendo W^2 , inferior a um, o coeficiente determinado empiricamente que reflecte a tortuosidade³ do meio poroso.

Os processos físicos descritos são os principais responsáveis pela deslocação do poluente no aquífero, conjuntamente com esses actuam os processos químicos e biológicos que se descrevem em seguida.

d) DISPERSÃO - DIFUSÃO

Designa-se por difusão - dispersão a acção conjunta das duas acções de transporte compreendendo a difusão molecular conjugada com a dispersão mecânica.

$$D_L = a_L v_x + D^* \quad (\text{Eq.4.3})$$

onde D_L é o coeficiente longitudinal de dispersão hidrodinâmica, a_L é o factor de dispersividade dinâmica, v_x é a velocidade linear média de água subterrânea, e, D^* é o coeficiente de difusão molecular na água do solo.

² Existem várias fórmulas para estimar W numa delas W é igual ao quociente da porosidade pela raiz quadrada da tortuosidade

³ Tortuosidade é o quociente entre o comprimento do percurso da linha de corrente pelos poros e o caminho rectilíneo correspondente.

4.3 PROCESSOS QUÍMICOS

A alteração da concentração dos contaminantes na água subterrânea deve-se, em grande parte, às reacções químicas que se processam entre a matriz sólida e a água.

Do conjunto de processos químicos responsáveis pela migração ou pela retenção de poluentes no subsolo, existem os que impedem o transporte dos contaminantes quer pela sua remoção, quer pela sua imobilização a partir de um estado livre (a solução aquosa ou de vapor). Os que reduzem a massa de contaminante dão lugar, em alguns casos, a transformação da estrutura molecular da substância. Existem também os processos que incrementam a mobilidade dos contaminantes no subsolo.

Deve-se notar que nos processos de retardação os contaminantes imobilizados não são transformados e que os processos são reversíveis, ao passo que, na atenuação a massa do contaminante é reduzida, e pode ocorrer processos de remoção irreversível ou de transformação da estrutura molecular do poluente.

4.3.1 SORÇÃO

O fenómeno de sorção que ocorre no subsolo é a aderência de compostos orgânicos na superfície das partículas constituintes do solo, quer estas sejam constituídas por material húmico, quer disponham de uma elevada área específica (argilas).

Alguns contaminantes dissolvidos podem ao longo do seu percurso de fluxo entrar em contacto com as partículas sólidas do aquífero. A transferência por adsorção da massa de contaminante da água para a matriz sólida do meio poroso, enquanto ocorre, origina uma retardação temporária do contaminante na superfície do sólido, originando um retardamento na frente de avanço do contaminante.

Os factores que controlam a sorção dos compostos orgânicos são a fracção de carbono orgânico do solo através do qual o poluente movimenta-se e a concentração e mobilidade dos componentes orgânicos. A sorção é directamente proporcional à fracção de carbono orgânico e inversamente proporcional à solubilidade.

A sorção é um *processo reversível*, sendo a reacção inversa designada por *dessorção*. Esta ocorre ou pelo facto da concentração do soluto ter diminuído, ou porque a concentração sorbida é demasiadamente elevada. Podem ainda, ocorrer efeitos de *histerese*. A dessorção pode ser extremamente lenta originando uma longa cauda de decréscimo da concentração, o que limita a aplicação das tecnologias ditas de bombagem e tratamento, tal como se ilustra na figura seguinte.

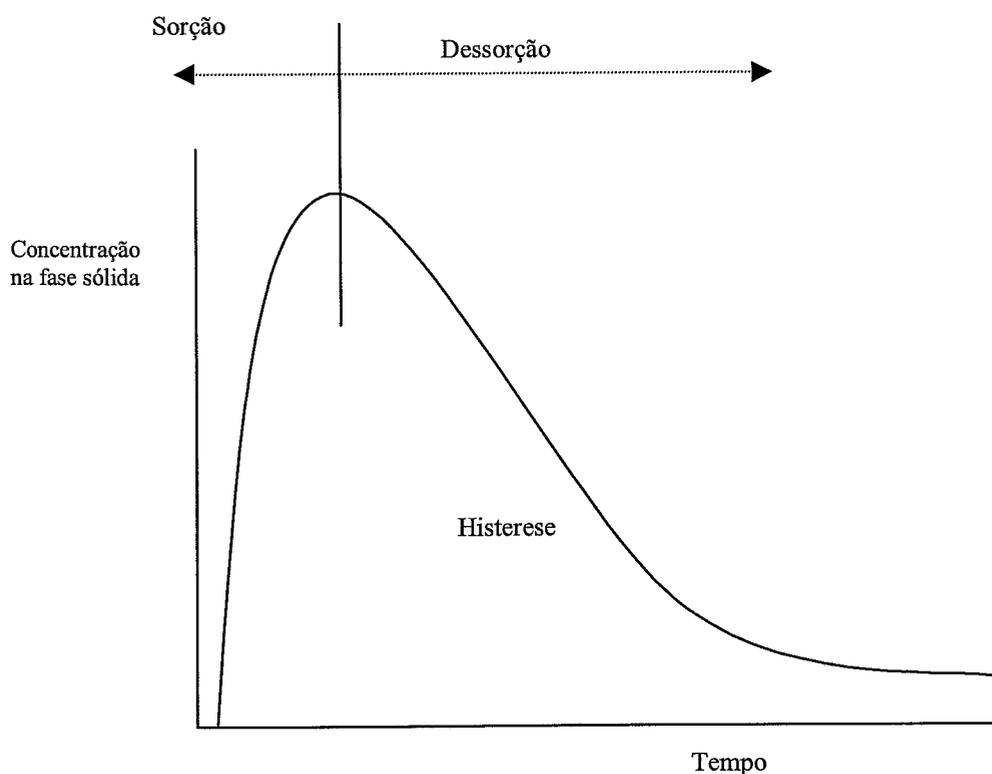


Fig.4.2 – Fenómeno de Histerese

A maior parte dos contaminantes orgânicos tóxicos são não polares e portanto hidrófobos, tais como o tricloroetano, o benzeno, os pesticidas clorados. Para estes compostos o factor dominante é a concentração do solo em matéria orgânica, apesar de também poderem ser adsorvidos por partículas minerais de fino calibre, como as argilas.

As propriedades do sorbido que afectam o processo de sorção são fundamentalmente:

- Tamanho da molécula, quanto maior for a molécula mais fácil será a sua adsorção;
- A hidrofobicidade, a adsorção para compostos não iónicos varia inversamente com a solubilidade em água e directamente com o coeficiente de partilha octanol-água;
- A carga da molécula, algumas moléculas consoante o pH podem ser apolares ou iónicas;
- A estrutura, alguns isómeros podem ser mais facilmente adsorvidos que outros.

A sorção é determinada experimentalmente pela quantificação da partição do contaminante entre um sedimento particular, solo ou rochas e a fase aquosa em contacto com estes. Os diversos modelos aplicados na sorção (S) permitem estimar a concentração dos solutos na fase sólida. Os resultados são apresentados graficamente, ou na forma de expressões calculadas a temperatura constante, e designadas por “isotérmicas de sorção”. A isotérmica de Freundlich é o modelo não-linear mais largamente utilizado, cuja expressão é:

$$S = K_S C^\alpha \quad (\text{Eq.4.7})$$

onde:

S é a concentração na fase sorbida, ou seja, a massa de soluto adsorvida no sólido por unidade de massa seca do meio poroso (mg C/kg solo),

K_S (L/kg) é um parâmetro experimental,

C a concentração do contaminante dissolvido (mg C/L),

α é um coeficiente obtido experimentalmente, depende do soluto, do meio poroso e de outras condições do sistema.

Se $\alpha = 1$, a Eq.4.7 é conhecida como *isotérmica linear*. Esta é apropriada para casos em que o potencial da sorção aumenta uniformemente com o aumento da concentração.

Como acima referenciado, a isotérmica de Freundlich, é a mais utilizada; como tal os seus parâmetros encontram-se determinados experimentalmente para sistemas contaminante-água-solo. É prudente no entanto, fazer uma verificação experimental destes. Logaritmando a expressão anterior, resulta

$$\log S = \alpha \log C + \log k_s \quad (\text{Eq.4.8})$$

No caso da relação entre C e S ser linear, α em (Eq.4.9) vale um, e a pendente da recta, dá-se o nome de coeficiente de distribuição ou coeficiente de partilha solo-água:

$$\frac{S}{C} = K_s \quad (\text{Eq.4.9})$$

onde $\left(\frac{S}{C}\right)$ representa a partição do contaminante entre a solução e a matriz sólida.

4.4 PROCESSOS BIOLÓGICOS

A maior parte dos compostos orgânicos no subsolo sofrerá transformações em moléculas de menor dimensão através de mecanismos de oxidação e redução induzidos pela actividade metabólica de microrganismos nativos, ou que são nele depositadas para o efeito. Este tipo de transformação é designada por biodegradação.

A biodegradação é um dos principais processos responsáveis pela degradação de compostos orgânicos no subsolo em condições aeróbias e anaérobias. Um ambiente rico em oxigénio e em microrganismos proporciona as condições favoráveis para a degradação dos orgânicos por parte dos microrganismos existentes. A taxa de biodegradação poderá ser considerada por uma função complexa que é função de factores como a presença de bactérias em elevado número no ambiente subterrâneo, a toxicidade dos poluentes, condições climáticas do local, presença de oxidantes

(aceitadores de electrões) e do potencial de oxidação-redução, a presença de outros nutrientes para o metabolismo dos microrganismos, solubilidade dos compostos químicos, entre outros factores.

Como a concentração de oxigénio no solo é extremamente baixa, a maior parte das transformações resulta de processos anaeróbios. A biodegradação anaeróbia no subsolo tem uma cinética muito lenta; contudo, favorece a desalogenação de compostos clorados que resistem a degradação aeróbia, apesar de, nem sempre transformar os compostos orgânicos em formas menos tóxicas. Os produtos da degradação ou os produtos intermédios formados durante o processo de degradação podem ser mais ou menos tóxicos que os componentes originais; constituindo motivo de preocupação a nível ambiental.

Não obstante, existe um conjunto de substâncias orgânicas de difícil ou, mesmo, impossível biodegradação, que constituem elevado motivo de preocupação: os compostos refractários ou recalcitantes. Os compostos orgânicos de elevada massa molecular e de estrutura complexa que são pouco solúveis na água, não são voláteis e sendo refractários são aqueles que oferecem maior perigo de poluição do subsolo.

Na maioria dos casos a degradação pode ser descrita por uma cinética de primeira ordem, na qual a taxa de degradação é proporcional à massa de contaminante:

$$\frac{dm}{dt} = -\lambda m \quad (\text{Eq.4.10})$$

onde λ [T^{-1}] é a constante de reacção de primeira ordem, que se relaciona com o tempo de semi-vida $T_{1/2}$ pela expressão:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (\text{Eq.4.11})$$

4.5 COMPORTAMENTO E EVOLUÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Verificou-se que existem três mecanismos fundamentais de transporte de contaminantes no subsolo: a advecção, a dispersão hidrodinâmica e a difusão molecular. Para além destes processos podem ocorrer uma grande variedade de reacções químicas e biológicas que afectam o destino dos contaminantes no subsolo, cujos os três tipos essenciais podem ser considerados como: a retardação, a atenuação e o incremento da mobilidade.

De acordo com as características dos poluentes orgânicos (propriedades físicas, químicas e biológicas) o seu movimento no subsolo pode processar-se em quatro fases distintas:

1. Na *fase livre* caracterizada por uma dinâmica com características próprias e diferentes da dinâmica da água. Tratam-se de compostos orgânicos imiscíveis com a água, existindo numa fase autónoma, que designa-se por NAPL (Nonaqueous Phase Liquid, na terminologia anglo-saxónica). Dentro deste tipo de compostos individualizam-se dois tipos de categorias distintas: (1) NAPL (Nonaqueous Phase Liquid) que são mais leves que a água e flutuam por cima desta; (2) DNAPL (Dense Nonaqueous Phase Liquid) quando são mais densos, e afundam-se no seio do aquífero até encontrarem uma camada impermeável, movendo-se pelo fundo de acordo com as suas características físicas (nomeadamente a viscosidade). São exemplos da primeira categoria os hidrocarbonetos como a gasolina, diesel e determinados óleos. Os DNAPL mais comuns incluem os óleos de lubrificação e compostos tais como os hidrocarbonetos clorados como clorofenóis, clorobenzenos, tetracloroetileno e bifenis policlorados (PCBs) todos eles contendo compostos clorados como característica comum.
2. Em *dissolução na água*, seguindo o movimento principal de escoamento. Os factores que mais influenciam o processo de dissolução são a solubilidade do

composto, temperatura e o seu grau de contacto entre a fase de contaminante e a água. Os compostos orgânicos denominados insolúveis em água, não apresentam, geralmente, total insolubilidade, mas sim valores de solubilidade extremamente baixos, que podem ser seguramente desprezados.

3. Na *fase gasosa*, para compostos orgânicos altamente voláteis a transferência da fase líquida para a fase gasosa faz-se com grande facilidade, dependendo de determinados factores como a massa molar, a pressão de vapor, a solubilidade, constante de Henry entre outros factores.
4. Na *fase adsorvida*, num derrame no solo, o poluente ao migrar pela zona não saturada é parcialmente retido (adsorvido) pelas partículas do solo, formando assim a fase adsorvida. Esta fase adsorvida pode ser subdividida em uma fase em que as moléculas do contaminante estão sorbidas às partículas da matriz sólida do solo, fase adsorvida propriamente dita, e em outra onde pequenas quantidades do poluente estão isoladas e sem mobilidade na matriz do solo, designada por fase residual.

A complexidade da migração dos compostos orgânicos não permite fazer uma descrição exaustiva dos processos responsáveis pelo seu transporte, sejam eles característicos dos compostos orgânicos ou do meio envolvente. De maneira genérica os principais processos de transporte abordados neste capítulo serão o transporte na fase líquida imiscível (NAPLs), transporte na fase adsorvida para compostos solúveis ou parcialmente solúveis, transporte em fase de vapor (volatilização) para os voláteis.

4.5.1 TRANSPORTE NA FASE LÍQUIDA

O transporte de solventes orgânicos geralmente não se processa em simultâneo com a água quando estes são imiscíveis, ou parcialmente miscíveis com este solvente. Com efeito a condutividade hidráulica depende da densidade e da viscosidade do fluido, e os mecanismos de destino são diferentes para os solventes aquoso e orgânicos.

O comportamento dos contaminantes na zona não saturada é mais complexo do que na zona saturada. Nas condições não saturadas os fluídos têm um percurso mais tortuoso a percorrer, o que se traduz numa maior resistência, sendo o movimento nesta normalmente lento e restrito a poros com grandes áreas específicas.

Sendo assim a migração na zona não saturada ou zona de infiltração (ou arejada ou vadosa) é essencialmente no sentido descendente, com espalhamento lateral muito mais lento e muitíssimo menos extenso, que poderá ser intensificado quando se verifica a intersecção com uma camada de permeabilidade menor. A zona vadosa é um meio de textura heterogénea e com instabilidade no movimento. Nela coexistem três fases do contaminante: a sólida, a líquida e a gasosa.

Outra condicionante do movimento dos NAPLs é a quantidade de água presente no solo na medida em que a ausência ou fraca quantidade de água intersticial pode facilitar ligações do composto com as partículas do solo dificultando o seu movimento.

Ao atingir a franja capilar surge uma forte tendência para a migração com elevada componente horizontal, dada a menor densidade dos LNAPLs em relação á água. Tem lugar, com o decorrer do tempo, a formação de uma camada líquida espessa nessa zona, que provoca, inicialmente, um assentamento que, após algum tempo de acumulação progride até a zona saturada.

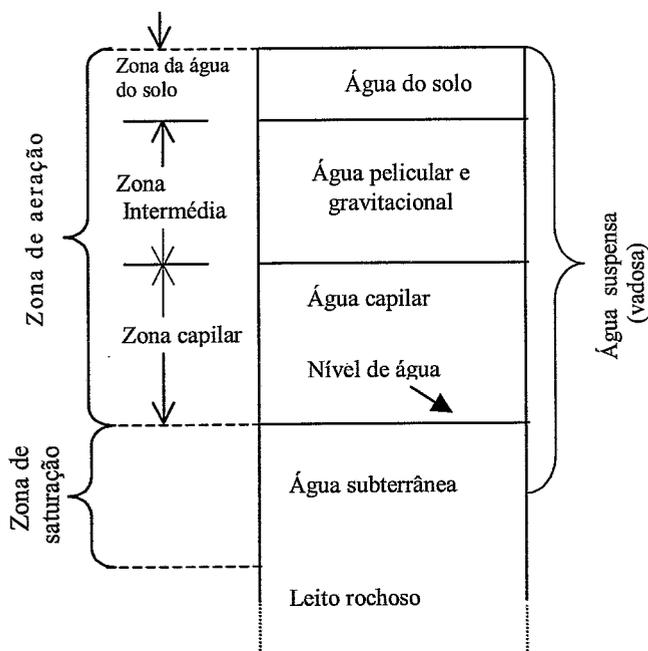


Fig.4.3 – Corte vertical esquemático da divisão da água abaixo da superfície

Ao entrar em contacto com a superfície freática ou com uma camada de condutividade muito baixa, o contaminante tem tendência a espalhar-se sobre a superfície desta, em diversas direcções, sendo a direcção predominante a do gradiente hidráulico e constituindo uma fase livre. Uma parcela do produto que atinge o lençol freático dissolve-se em contacto com a água subterrânea, formando uma pluma de contaminação designada por fase dissolvida. Características como o grau de difusão e de transporte na água dependem directamente do gradiente hidráulico e da viscosidade do poluente.

Aos solos mais permeáveis corresponde a formação de uma massa líquida menos espessa, mas de maior extensão.

Para os compostos mais densos (DNAPLs) o movimento no subsolo é essencialmente vertical, movem-se em profundidade no seio do aquífero até encontrarem uma camada impermeável. Dada a sua baixa solubilidade, alta densidade e baixa viscosidade o processo de migração destes compostos é, em geral, mais rápido que o dos LNAPLs.

Do ponto de vista ambiental, os DNAPLs apresentam uma elevada perigosidade quando comparados com os LNAPLs. Isto deve-se ao facto de migrarem através da espessura saturada do aquífero, até atingirem a base impermeável, dando-se ao longo deste trajecto o transporte de produtos com alguma solubilidade na água. Os LNAPLs são também motivo de preocupação, tanto pela sua elevada persistência no subsolo como pela capacidade de contaminar grandes volumes de água.

4.5.2 TRANSPORTE EM FASE ADSORVIDA

Diversos estudos realizados sobre o comportamento dos compostos orgânicos no subsolo sugerem haver uma maior afinidade dos poluentes orgânicos hidrófobos (hidrocarbonetos aromáticos e clorados) com as superfícies orgânicas do que com as superfícies de minerais (Senesi, 1993).

O conteúdo em matéria orgânica apresentado pelo estrato é o aspecto principal nas reacções de adsorção das moléculas hidrófobas, e controla este tipo de fenómeno. Sendo assim, a extensão da reacção de adsorção pode ser estimada se o conteúdo em matéria orgânica do solo for conhecido (Karickhoff *et al.*, 1979) através da expressão:

$$K_s = K_{co} f_{co} \quad (\text{Eq.4.13})$$

onde:

f_{co} : fracção de carbono orgânico no solo

K_{co} : coeficiente de partilha do carbono orgânico

K_s : coeficiente de partilha do solo-água.

Na realidade K_s mede a tendência que um composto tem em ser adsorvido pelo solo, ou por sedimentos, e pode ser definido pela relação entre a concentração no solo (ppb ou $\mu\text{g}/\text{kg}$) e a concentração na água (ppb ou $\mu\text{g}/\text{L}$).

No entanto, como a maior parte dos compostos orgânicos que são adsorvidos por um solo ficam ligados à matéria orgânica aí existente, define-se um coeficiente de partilha mais apropriado, coeficiente de partilha do carbono orgânico. O valor de K_{co} para diversos compostos encontrar-se tabelado em literatura especializada, podendo também ser determinado através de ensaios laboratoriais.

A existência de partículas de contaminante adsorvidos na matriz sólida do aquífero constitui uma fonte permanente de contaminante, devido à reversibilidade do processo de adsorção, que é dependente de uma série de factores todos eles susceptíveis de variar ao longo do tempo, nomeadamente o pH e Eh do meio e da água subterrânea.

A utilização conjunta de processos de adsorção/dessorção como medidas de reabilitação tem o seu campo de aplicação principal não no aumento da adsorção do contaminante, uma vez que a diminuição da poluição na água é instável e depende de factores difíceis de controlar a longo prazo, mas sim, e pelo contrário, na indução da dessorção dos poluentes aprisionados na matriz sólida para a água. Esta utilização implica a

conjugação de dois factores distintos (1) o aumento da dessorção dos poluentes da matriz para a água, para posterior remoção e (2) a análise de possíveis desequilíbrios químicos gerados quer pela lenta difusão de zonas estagnadas ou derivadas da própria cinética de reacção de dessorção (Appelo e Postma, 1993). Esta é a base da tecnologia de reabilitação designada por lavagem in-situ (“*soil flushing*”)

4.5.3 TRANSPORTE EM FASE DE VAPOR

A volatilização é um processo de grande importância na eliminação dos orgânicos na zona vadosa, libertando-os para a atmosfera sendo, por isso, muito frequentemente utilizado como medida de reabilitação da contaminação por compostos orgânicos. Na realidade esta fase de vapor resulta principalmente da volatilização dos contaminantes em fase adsorvida presentes na zona não saturada.

Nesta tecnologia de reabilitação o contaminante passa da fase líquida para a fase gasosa, constituindo o principal mecanismo de eliminação de compostos orgânicos voláteis, através da sua transferência para a atmosfera; dada a natureza de transferência ocorre somente na zona vadosa e à superfície do nível freático.

A volatilização pode ocorrer a partir de três fontes do subsolo: produto livre, água da zona de infiltração e água subterrânea. As variáveis principais são a *pressão de vapor*, a *área de contacto* entre o ar do solo e cada uma das fontes, e a *constante de Henry* para os compostos solubilizados na água. A porosidade do solo depois de lhe ser retirada a humidade é um bom indicador do grau de contacto. Quer o produto livre na zona saturada, quer o produto existente na zona de infiltração apresentam uma área de contacto com o ar existente no solo muito maior do que a fracção de composto existente na água subterrânea.

A quantificação do grau de volatilização é um processo complexo, na medida em que depende não só da capacidade de evaporação dos componentes, mas também das condições do meio envolvente para que o processo se desenvolva. Poder-se-á

eventualmente determinar quais os compostos capazes de migrar na fase gasosa, i.e, o seu potencial de migração. Na maioria dos casos, os poluentes em fase de vapor tendem a seguir caminhos preferenciais e têm uma direcção de fluxo segundo um gradiente de pressão, migram das áreas de maior pressão para as áreas de pressão menor. São mais densos que o ar, podendo acumular-se, eventualmente, em prédios, garagens, valas de drenagem subterrâneas, e outras estruturas que estejam em contacto com a atmosfera, apresentando riscos de pessoas e instalações, devido à possibilidade de explosão.

CAPÍTULO 5 – CONTENÇÃO DA CONTAMINAÇÃO

5.1 INTRODUÇÃO

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

Como a contaminação da água subterrânea é geralmente gerada a partir do solo, características como a reactividade do poluente e o seu destino final determinam, em grande parte, se o processo de reabilitação deverá ser *in-situ*, ou se a contenção física ou a remoção da poluição é a mais apropriada.

O sucesso de um processo de reabilitação é determinado pela conjugação do bom uso das técnicas disponíveis com uma adequada compreensão dos fenómenos de transporte e das reacções dos poluentes em cada meio (Wilson e Brown, 1989).

Após se ter detectado o problema de contaminação, ou seja, a fuga de uma ou mais substâncias susceptíveis de causar danos ao ambiente, deve-se aplicar um conjunto de medidas de contenção capazes de minizar a migração dos poluentes para áreas mais afastadas da fonte de poluição. O processo de contenção evita, assim, a criação de problemas mais vastos, mais complexos e, conseqüentemente, de mais morosa resolução, tem como objectivo principal evitar o recurso a reabilitação e reduzir a ameaça de poluição das águas subterrâneas.

As principais razões que estão na origem da utilização exclusiva de medidas de contenção são (Jefferis, 1992): (1) inexistência de uma tecnologia eficaz disponível; (2) poluentes degradáveis cujos teores podem ser atenuados para níveis aceitáveis; (3)

poluentes que não são destrutíveis e, portanto, a contenção e a extracção são os únicos métodos disponíveis e (4) as tecnologias disponíveis para tratamento têm cinéticas muito lentas podendo causar, sem medidas de contenção, a migração da poluição para extensões muito grandes durante o processo de reabilitação.

Nas técnicas de contenção, os contaminantes não são retirados do local mas é prevenida a sua migração através de barreiras físicas ou hidrodinâmicas.

Nesta secção referem-se, de forma sucinta, as principais características das barreiras hidrodinâmicas, em que o controlo do regime hidrodinâmico pode ser efectuado segundo os seguintes níveis: i) através do rebaixamento da superfície freática, evitando que a água circule na zona poluída e que haja descarga de água subterrânea para cursos de água como rios ou lagos; ii) através do confinamento da pluma a uma determinada área, através da extracção de caudais apropriados para o efeito e iii) através do isolamento hidráulico de uma determinada área por injeção de água. Todos os sistemas referidos implicam a instalação de diversos furos em locais seleccionados que, através da injeção ou bombagem de água, permitam controlar o movimento da fase aquosa e os poluentes em solução por ela transportados.

5.2 TECNOLOGIAS FÍSICAS DE REABILITAÇÃO

5.2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os sistemas de furos de captação como medida física de reabilitação, têm como objectivo principal o controlo hidráulico da massa de água poluída dentro de determinados limites físicos, através da sua extracção para posterior tratamento.

Nos sistemas de bombagem e tratamento (*Pump-and-treat* na terminologia anglo-saxónica), a circulação da água na zona poluída do aquífero permite remover os poluentes dissolvidos na água e, mais lentamente, os que se encontrarem adsorvidos na

matriz sólida do solo ou em fases líquidas imiscíveis, desde que se encontrem no interior da zona de captura, ou área de influência, dos poços de extracção.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE BOMBAGEM E TRATAMENTO

As características hidrogeológicas e hidroquímicas dos aquíferos e as características dos poluentes neles presentes, constituem os dados básicos para a definição do sistema de bombagem e de tratamento mais indicado para a resolução de um determinado problema.

Num sistema de bombagem a localização dos poços de captação deverá respeitar as seguintes condições básicas (Canter e Knox, 1985): (1) a extracção deverá ser suficientemente elevada para provocar a formação de linhas de fluxo que envolvam os limites laterais e superiores da pluma de contaminação; (2) os furos de captação devem ser colocados a jusante do limite da pluma por forma a inverter o gradiente hidráulico nesse limite e (3) os rebaixamentos resultantes das extracções de água não devem exceder a espessura saturada do aquífero.

Para a reabilitação de águas poluídas por compostos em dissolução, os furos devem localizar-se de modo a controlar e conter o movimento da pluma de contaminação dentro dos limites desejáveis. Os furos de extracção devem ser totalmente penetrantes e abertos em toda a espessura saturada do aquífero. Caso contrário os poluentes presentes em zonas não abrangidas pelos ralos podem não ser captados.

Quando a pluma de contaminação se encontra identificada e se conhecem as características globais do aquífero a reabilitar, é possível determinar os principais parâmetros do sistema de bombagem – (1) número óptimo de furos; (2) a sua localização por forma a impedir que haja fuga de poluente entre os furos e (3) o caudal de extracção óptimo por captação – através quer de procedimentos gráficos quer analíticos.

5.4 CAMPO DE APLICAÇÃO DAS TEORIAS DE BOMBAGEM E TRATAMENTO

Segundo Ferreira, 1997, citando Keeley (1984), este método fornece uma orientação dos cenários mais indicados para a reabilitação dos aquíferos baseando-se no conceito de zona de captura de furos, isto é, no pressuposto que a um determinado caudal de extracção corresponde uma área de captura específica que aumenta para caudais superiores.

A aplicação desta técnica de reabilitação só é viável em aquíferos em que a condutividade hidráulica das formações é suficientemente elevada. A existência de heterogeneidades na condutividade hidráulica leva a que zonas com condutividades hidráulicas mais elevadas, no seio de outras de menor permeabilidade, dificultem ou mesmo impossibilitem a aplicação destas tecnologias, por não ser possível o controlo hidráulico da área.

Quanto ao tipo de poluentes, a aplicação desta técnica é extensiva a poluentes dissolvidos na água e, ainda, poluentes com densidades diferentes da água que se encontram numa fase líquida individual (NAPLs). Estes últimos impõem maiores dificuldades de recuperação, devido aos lentos processos de difusão para a água durante o período de extracção.

Para poluentes que tendem a flutuar sobre a água (LNAPLs), tais como o benzeno e outros hidrocarbonetos, tem havido algum sucesso na sua remoção para a superfície. Os dispositivos de bombagem são localizados de forma a retirar o produto livre localizado acima do cone de depressão formado pela bombagem. Para os caso dos líquidos mais densos do que a água (DNAPLs), caso dos solventes clorados e óleos ricos em bifenis policlorados (PCBs), o sucesso da sua remoção por bombagem tem sido diminuto (Fetter citando Mackay e Cherry, 1989).

Os sistemas ideais para este tipo de reabilitação são aqueles em que os contaminantes se encontram dissolvidos na água, onde as formações geológicas locais são relativamente homogêneas, onde a permeabilidade das formações é uniforme e elevada e onde a contaminação é relativamente recente (McDonald e Kavanaugh, 1994).

5.5 LIMITAÇÕES NA APLICAÇÃO DA TEORIA DE BOMBAGEM E TRATAMENTO

A partir de diversos estudos realizados para análise da eficiência dos sistemas de bombagem e de tratamento, segundo diversos autores, concluí-se que não obstante o papel desempenhado por este tipo de sistemas, o balanço do sucesso obtido na aplicação destas tecnologias é limitado, quando se pensa em reabilitação para níveis de qualidade das águas equivalentes ao da água para o consumo humano. Pode-se registrar apenas alguns casos em que foi conseguido o restabelecimento da qualidade da água para este nível de padrão.

Estes sistemas apresentam uma série de limitações que a seguir se sintetizam:

Os líquidos imiscíveis na água são de difícil remoção por meio de bombagem da fase aquosa. Os NAPLs são mais facilmente removidos, uma vez que, por serem mais leves, flutuam por cima desta, não deixando, contudo, de necessitar de processos especiais para a sua extração. O que não acontece aos líquidos mais densos (DNAPLs) devido as suas propriedades físico-químicas. A reabilitação deste tipo de poluentes não excede os 90 a 95% restando sempre uma fase livre residual, que é responsável pela contínua e lenta dissolução de poluentes para as águas subterrâneas, este valor residual apesar de ser baixo pode persistir por grandes períodos de tempo.

- As heterogeneidades do meio, por exemplo a existência de meios fracturados, conferem ao escoamento de água subterrânea caminhos preferenciais o que dificulta o controlo hidráulico. Um outro aspecto dos meios fracturados, que dificulta a utilização de técnicas de bombagem para

remoção de poluentes, é a tendência de o escoamento se processar através das fracturas verificando-se a deposição de determinados poluentes, como por exemplo os NAPLs, em zonas terminais das fracturas restando imóveis nessas por determinado período de tempo, que pode ou não ser longo, difundidos ou adsorvidos pela matriz sólida. Este tipo de características torna impraticável a reabilitação de NAPLs em meios fracturados.

- Para os poluentes que se encontrem na água em baixas concentrações, da ordem dos $\mu\text{g/L}$, há necessidade de períodos de tratamento longos para que os lentos processos de difusão responsáveis pela sua presença na água cessem. A reabilitação desse tipo de poluentes para níveis aceitáveis na água para consumo, quando exclusivamente efectuados por intermédio de processos de bombagem podem demorar centenas a milhares de anos (Ross, 1993). A difusão de poluentes para as regiões de difícil acesso, como pequenos poros sem continuidade pode trazer dificuldades de remoção através de bombagem, podendo constituir pequenos e múltiplos focos de contínua poluição remanescente, mesmo após diversos anos de tratamento.
- Dada a adsorção de poluentes na matriz sólida, quer por reacções químicas, quer por atracções físicas, o processo de remoção por bombagem e tratamento pode vir a tornar-se lento, como consequência do movimento de escoamento ser mais lento que a circulação das águas subterrâneas.

Regra geral, para a maior parte dos processos de reabilitação por bombagem e tratamento verifica-se que, nos primeiros tempos de bombagem, existe um notável decréscimo da concentração de poluentes na água extraída, seguido de uma estagnação desses níveis e, por vezes, de um declínio gradual que poderá durar décadas (Mackay e Cherry, 1989). Para esses casos, é usual verificar-se a persistência de concentrações em determinados poluentes que, apesar de serem baixas, podem causar problemas de toxicidade, em especial para os elementos cujo valor máximo admissível é da ordem dos $\mu\text{g/L}$ (Keeley, 1989). A figura seguinte representa a evolução clássica de um cenário de bombagem para reabilitação. Neste tipo de cenário a reabilitação da qualidade das águas subterrâneas para níveis de qualidade equivalentes aos da água para

consumo humano tornam os custos de reabilitação muito elevados, pelo que deve ser decidido o grau de reabilitação mais indicado.

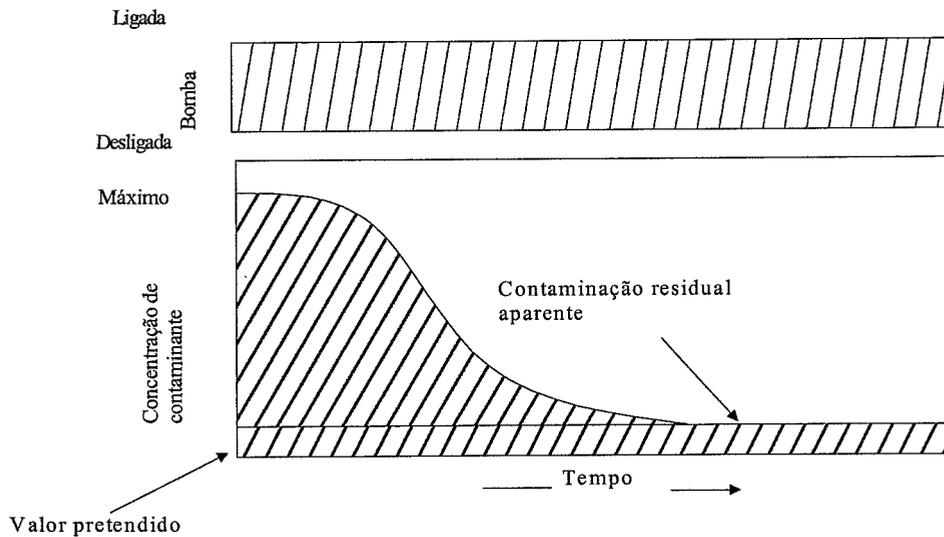


Fig.5.1 – Evolução clássica de um cenário de bombagem, com decréscimo da concentração na água extraída até à estabilização num valor residual mínimo (extraído de Keeley, 1989).

Um outro fenómeno muito vulgar neste tipo de processos de reabilitação é, que após ter cessado o tempo de bombagem, verifica-se um novo incremento nos níveis de poluente presente na água. A origem desses fenómenos deve-se, essencialmente, a processos de lenta difusão e dessorção dos poluentes da matriz sólida, e também das zonas menos permeáveis, de novo para a solução quando esta entra em contacto com a água de circulação que apresenta concentrações baixas em poluentes. Este cenário pode ser ilustrado na figura seguinte.

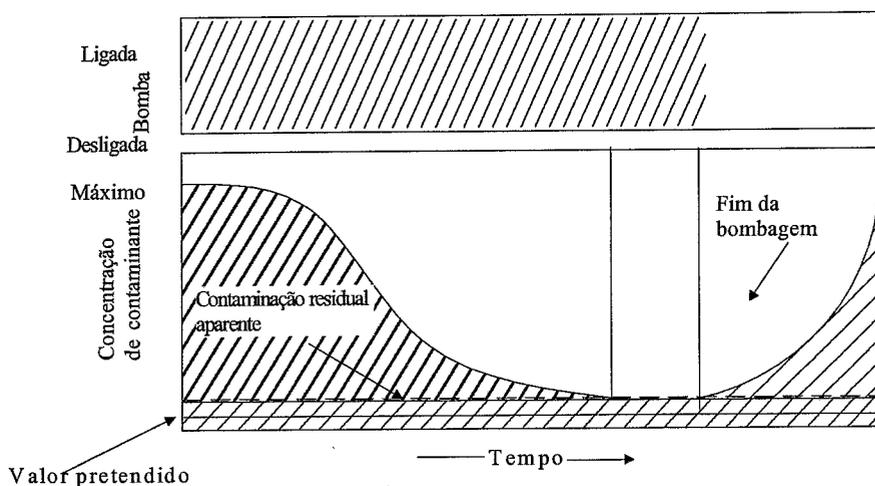


Fig.5.2 – Representação do aumento da concentração após a paragem dos processos de bombagem (extraído de Keeley, 1989)

Considerando a quantidade de água drenada através do sistema, as condições hidrogeológicas, o número de anos de operação, considera-se que a reabilitação das águas subterrâneas para níveis de qualidade admissíveis através do sistema de bombagem e de tratamento só é possível para um número limitado de situações que apresentam características relativamente simples, e mesmo para essas haverá sempre uma parte do sistema com níveis de descontaminação acima dos níveis de água para consumo humano.

5.6 MECANISMOS DE DESCONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os processos de reabilitação da água subterrânea podem ser caracterizados em dois cenários, reabilitação activa e reabilitação passiva. A reabilitação activa é um processo que pode ser perfeitamente classificado como ex-situ, envolve a remoção física da fonte de contaminação e a sua deposição, e também a remoção da água contaminada e o seu

tratamento ex-situ. Por sua vez a reabilitação passiva é considerada um tratamento in-situ da água contaminada, onde a capacidade dos nutrientes existentes ou adicionados ao aquífero para remoção dos contaminantes desempenham um papel muito importante.

Seja ela activa ou passiva, a descontaminação da água subterrânea é fortemente influenciada pela capacidade demonstrada pelo sistema de água subterrânea em atenuar a poluição através de meios físicos, químicos ou biológicos.

A previsão da migração da pluma de contaminação requer um conhecimento profundo de como se distribui o poluente, da quantificação do fluxo da água subterrânea, do transporte do soluto, e dos processos de transformação, incluindo as fases da atenuação natural. Para que haja uma quantificação efectiva da migração e atenuação da contaminação numa situação real, a criação de um modelo interpretativo do transporte e destino final dos contaminantes revela-se importante. A metodologia utilizada tem as seguintes fases: a recolha de dados, a construção de um modelo conceptual, e o desenvolvimento para efeitos de simulação de modelos de fluxo de água subterrânea e de transporte de contaminantes.

PARTE II

**DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO
CRIAÇÃO DE MODELOS ESTRATIGRÁFICOS**

CAPÍTULO 6 - MODELAÇÃO DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES PETROLÍFEROS

6.1 INTRODUÇÃO

Apesar da refinaria de Leça da Palmeira existir há cerca de quatro décadas e ter sido construída numa época em que a sensibilidade aos problemas ambientais era quase nula, é só a partir de 1995 é que se começaram a fazer estudos esporádicos, com objectivos pontuais, normalmente imediatos. Estes estudos foram essencialmente de diagnóstico sobre o estado da contaminação dos solos e da água subterrânea.

Neste capítulo utilizam-se dados que resultam de trabalhos anteriores obtidos em observações e amostras de campo na área de estudo. Nele estão presentes os dados relevantes para implementação de um modelo numérico de simulação do transporte e destino de contaminantes petrolíferos na área escolhida.

Quando não existiam dados de campo que permitissem determinar o valor de parâmetros relevantes, foram arbitrados valores médios expectáveis atendendo ao conhecimento empírico que se possui sobre os parâmetros.

6.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área em estudo está localizada na freguesia de Leça da Palmeira, concelho de Matosinhos, distrito do Porto. Possui uma área aproximada de 290 hectares, a oeste desenvolve-se paralelamente à linha de costa; e está interligado ao terminal para petroleiros

no porto de Leixões por vários oleodutos com cerca de 2 Km de extensão; a vizinhança é constituída a este e a norte essencialmente por moradias unifamiliares com edifícios térreos autónomos, enquanto que a sul é constituída por edifícios de apartamentos recentes construídos numa área que era parcialmente de protecção a própria refinaria. Existem ainda lotes vazios, espaços comerciais e áreas agrícolas minúsculas.

Possui uma capacidade de armazenagem da ordem de 1880,000 m³, dos quais cerca de 680,000 m³ são para ramos de petróleo e 1.200.000 m³ para produtos intermédios e finais. A instalação processa anualmente entre 4,4 e 5,4 milhões de metros cúbicos anuais de petróleo bruto. Os produtos intermédios e intermediários armazenam-se principalmente em depósitos localizados na superfície.

Os produtos da refinaria incluem: gasolina, querosene, “fuel oil”, combustível para turbinas (“Jet fuel”), óleos lubrificantes, gases de baixa pressão e aromáticos.

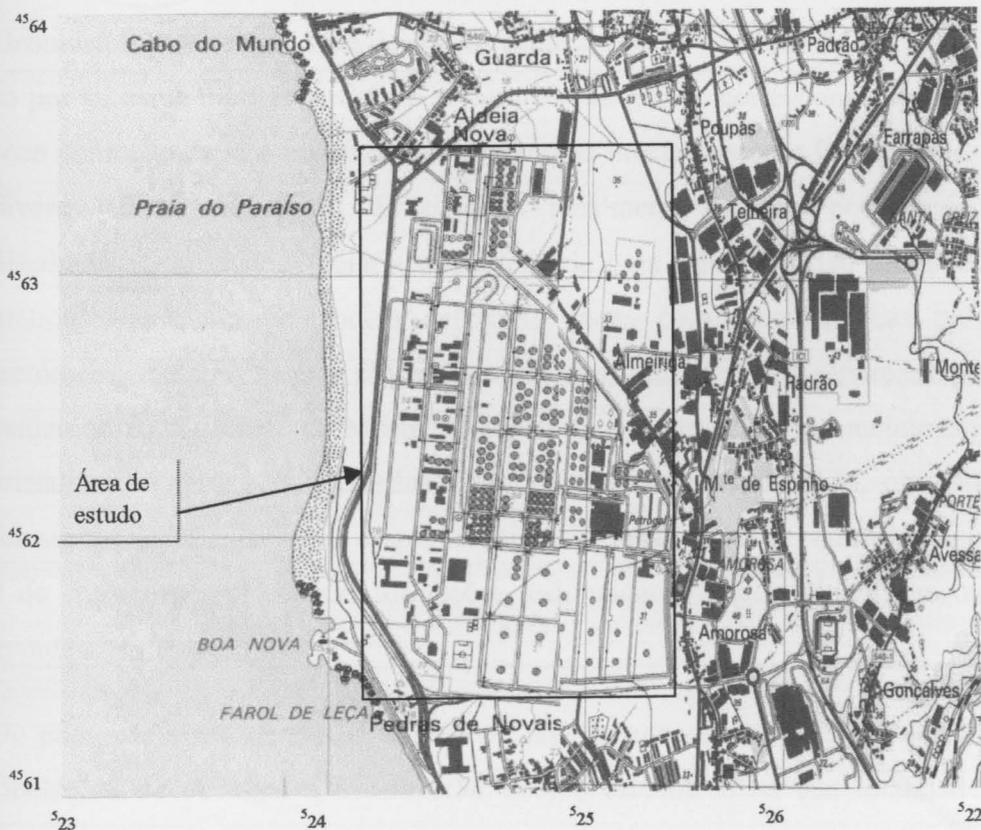


Fig.6.1 – Localização da área de estudo

6.3 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

Para a criação de um modelo de fluxo e transporte representativo e eficiente, reveste-se de grande importância um conhecimento aprofundado da geologia, da geomorfologia e da hidrogeologia da região em que esta inserida a área de estudo.

6.3.1 GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA

Geomorfologicamente a área de estudo enquadra-se no *MACIÇO ANTIGO*, que representa, só por si, cerca de dois terços do território português e corresponde a parte de um antigo soco compreendendo, essencialmente, terrenos Precâmbrios e Paleozóicos, afectados por diversas fases orogénicas. Encontra-se localmente coberto por depósitos detríticos discordantes de idade Terciária e Quaternária cuja espessura não ultrapassa os 200-300 metros. Nesse maciço podem definir-se zonas com características paleogeográficas, tectónicas, metamórficas e plutónicas distintas, muitas vezes separadas por importantes acidentes cavalgantes. O Maciço Hespérico é constituído essencialmente por rochas cristalinas, ígneas e metamórficas. Em diversos pontos do País, ele está coberto por formações sedimentares, de origem continental, regra geral de reduzida expressão em área e de fraca espessura. Estas formações sedimentares nunca dão origem a aquíferos de grande significado.

Do ponto de vista geológico, a área em análise encontra-se inserida na folha 1 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000, e estende-se na sua totalidade por terrenos pertencentes ao Maciço Hespérico, onde predominam as rochas eruptivas essencialmente de natureza granítica, cuja instalação se ficou a dever aos movimentos hercínicos do final da era Primária.

A geologia da zona pode ser sumariamente caracterizada pela predominância de um maciço granítico-gneissíco recoberto ou por solos residuais graníticos, ou por aterros do mesmo material, ou por depósitos de areias finas pouco compactas. Na zona leste da área predominam os solos residuais, e na zona ocidental predominam os solos arenosos e os aterros.

Em termos de topografia local, o terreno apresenta uma topografia aplanada, com ondulações suaves, tendo parte das suas formas geomorfológicas sido obtidas artificialmente através dos inúmeros aterros feitos a quando da construção da refinaria.

Os solos da refinaria caracterizam-se, na zona mais ocidental, por um depósito arenoso superficial, que, em profundidade, se vai progressivamente confundindo com a zona de alteração do substrato rochoso dos migmatitos. Mais para a nascente os terrenos apresentam na zona mais superficial solo com húmus e, a maior profundidade, depósitos residuais de rocha alterada.

Dos vários trabalhos de escavação e aterro realizados aquando da construção da refinaria e nas sucessivas obras de ampliação e de alteração da unidade fabril, verificou-se que em muitos locais a parte superficial do solo é caracterizada por uma grande heterogeneidade.

Desenvolve-se mais adiante neste trabalho uma análise pormenorizada da topografia do local através da criação de um modelo estratigráfico.

6.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E TEXTURA DO SOLO

O solo é uma mistura de diferentes materiais orgânicos e inorgânicos. Referenciando-se neste quatro fracções: a matéria mineral; a matéria orgânica; a água e o ar.

A micro-escala ocorrem um conjunto de fenómenos que constituem o destino dos contaminantes no solo. A textura é a característica dominante, quer a macro-textura constituída por agregados, quer a micro-textura que pode ser concebida como um sistema particulado; sendo a micro-textura caracterizada pela análise granulométrica e pela fracção

em carbono orgânico; e a macro-textura expressa quantitativamente pela curva de partição dos calibres, ou seja determinando-se as fracções em argilas, siltos, areias e gravilha.

A fracção inorgânica consiste essencialmente em grãos minerais finos, que se subdividem de acordo com o calibre.

As percentagens de cada componente constituem uma base para classificar os solos de acordo com a sua *textura*.

Os minerais de argila são geralmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo total ou parcialmente o alumínio em alguns minerais. Os minerais de argila mais frequentes no solo são os minerais do grupo da caulinite, da montmorilonite e das ilites.

Tabela 6.1. – Classificações das partículas do solo

Classificação	Descrição	Diâmetro efectivo
Argila	Partículas minerais de natureza colóidal, laminadas em camadas ou placas	< 0,002 mm diâmetro
Silto	Partículas finas de minerais provenientes da formação mãe	[0,002; 0,075] mm
Areia	Partículas intermédias de minerais provenientes da formação mãe	[0,075; 2] mm
Seixos	Partículas grosseiras dos minerais provenientes da formação mãe	[2; 75] mm

Para caracterização da textura do solo foram elaboradas análises granulométricas por crivagem de três amostras recolhidas (Fiuza, 2000): 1, 22, e 35, cujos resultados obtidos apresentam-se nas figuras e tabelas seguintes.

Não foram, determinadas as fracções granulométricas inferiores a 10 μ pois estas exigiam recurso a outros instrumentos: ciclosizer ou granulómetro laser; e tempo para efectuar as determinações.

Assim, utilizando a classificação textural acima mencionada determinaram-se as fracções de gravilha, areia, e siltes (incluindo eventualmente argilas).

Tabela 6.2. – Textura do solo da refinaria

TEXTURA DO SOLO			
	Amostra 1	Amostra 22	Amostra 35
Seixos (%)	24,23	8,75	11,52
Areia (%)	47,88	84,68	74,58
Siltos + Argilas (%)	27,89	6,57	13,90

Nas tabelas e figuras seguintes; Tabelas 6.3; 6.4; 6.5 e Figuras 6.2; 6.3; 6.4; poderão ser consultadas as análises à textura do solo efectuadas.

Tabela 6.3. – Textura do solo da refinaria na amostra 1

Amostra 1		
Calibre[μ mm]	Histograma [%]	Cumulante inferior [%]
-75	27,89	27,89
75	3,94	
105	2,25	31,83
150	3,95	34,08
212	3,94	38,03
300	3,66	41,97
425	5,35	45,63
600	7,61	50,98
850	17,18	58,59

Tabela 6.4. – Textura do solo da refinaria na amostra 22

Amostra 22		
Calibre[μ mm]	Histograma [%]	Cumulante inferior [%]
-75	6,56	
75	1,97	6,56
105	1,75	8,53
150	2,84	10,28
212	7,22	13,12
300	21,44	20,34
425	33,7	41,78
600	5,69	75,48
850	10,07	81,17
2000	8,75	91,24

Tabela 6.5. – Textura do solo da refinaria na amostra 35

Amostra 35		
Calibre[μ mm]	Histograma [%]	Cumulante inferior [%]
-75	13,89	
75	4,02	13,89
105	3,84	17,91
150	4,75	21,75
212	4,39	26,5
300	6,03	30,89
425	7,31	36,92
600	9,87	44,23
850	34,37	54,1
2000	11,52	88,47

Fig.6.2. - Análise Granulométrica da amostra 1

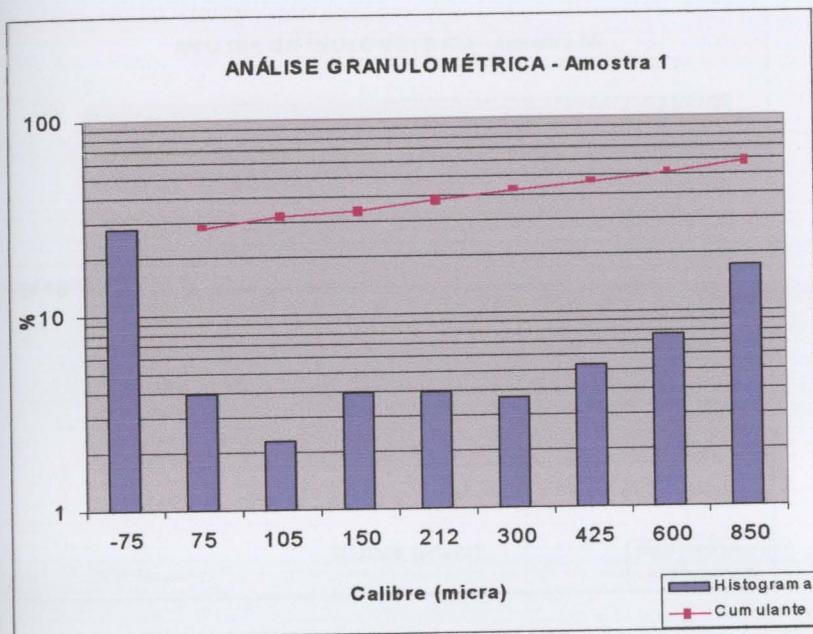


Fig.6.3. - Análise Granulométrica da amostra 22

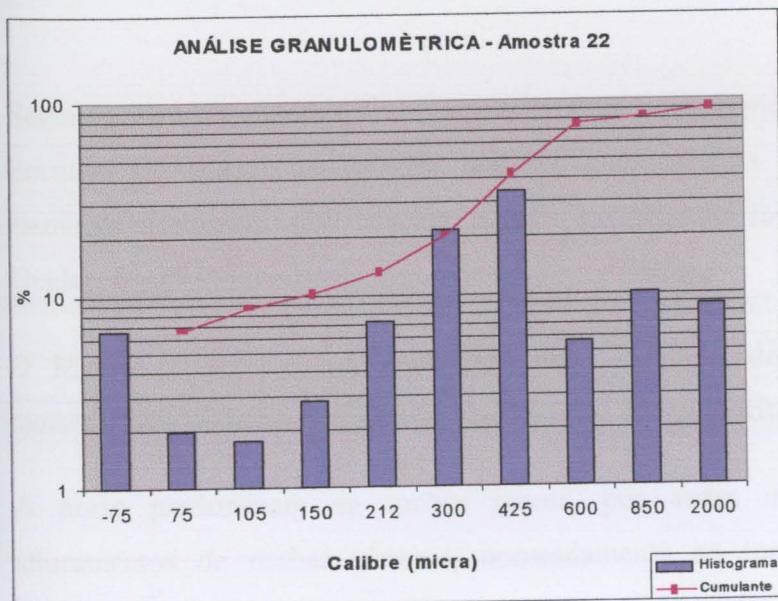
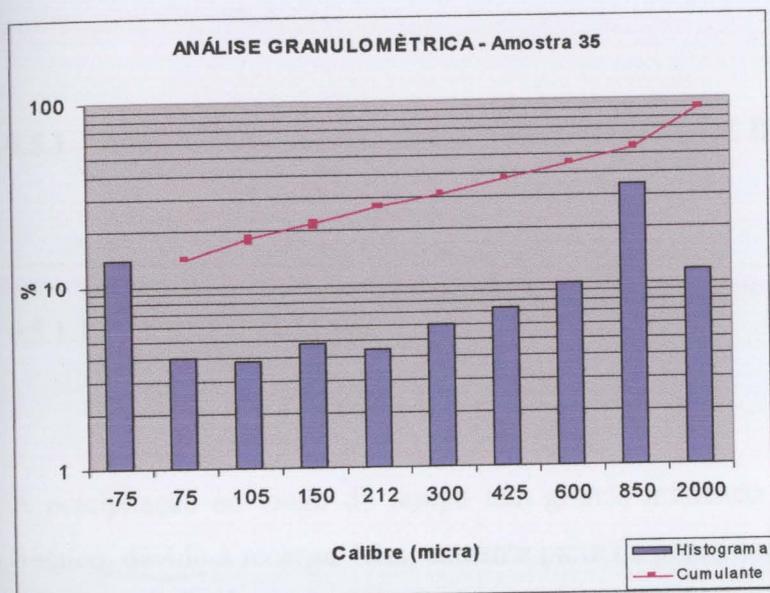


Fig.6.4. – Análise Granulométrica da amostra 35



6.5 ENQUADRAMENTO HIDROGEOLÓGICO

Segundo Ferreira, citando Rodrigues et al. (1989), as grandes divisões hidrogeológicas de Portugal pertencem às grandes divisões geotectónicas nacionais, Maciço Hespérico (também designado por Maciço Antigo ou Meseta Ibérica), Orlas Mesocenozóicas Ocidental e Oriental e Bacia Terciária do Tejo e Sado.

O Maciço Hespérico apresenta um vasto conjunto de rochas cristalinas, ígneas e metamórficas onde se verifica a virtual ausência de aquíferos porosos.

A norte predominam as rochas ígneas, por vezes interrompidas por importantes afloramentos de rochas xistosas, nomeadamente ao longo da fronteira com a Orla Ocidental, nas faixas metassedimentares entre Esposende e Castro de Aire, entre Mesão Frio e Barca d'Alva e a grande mancha xistosa de Trás-os-Montes.

A elevada precipitação que se verifica no NW do país torna esta região mais interessante para a captação de águas subterrâneas. Nas regiões mais a sul quer a produtividade quer as reservas são claramente inferiores.

6.5.1 ASPECTOS GLOBAIS DA MORFOLOGIA E DO CLIMA

6.5.1.1 PRECIPITAÇÃO

A precipitação ao longo do tempo tem grande influência na variação temporal do nível freático, devido à recarga. Mas, somente parte da precipitação que cai na área irá infiltrar o solo e recarregar o aquífero, a outra parte sofre evapo-transpiração e escorrência superficial.

O balanço hídrico varia com a intensidade da precipitação e com as características da bacia, tais como a topografia, o tipo de solo e humidade, a geologia, o tipo de vegetação presente, e uso da terra. Geralmente, a quantidade que se infiltra é menor em terrenos de elevado declive numa situação com precipitação de pequena intensidade, com condições de saturação de solos favoráveis, e em zonas pavimentadas ou urbanas. (Freeze e Cherry; Fetter 1999).

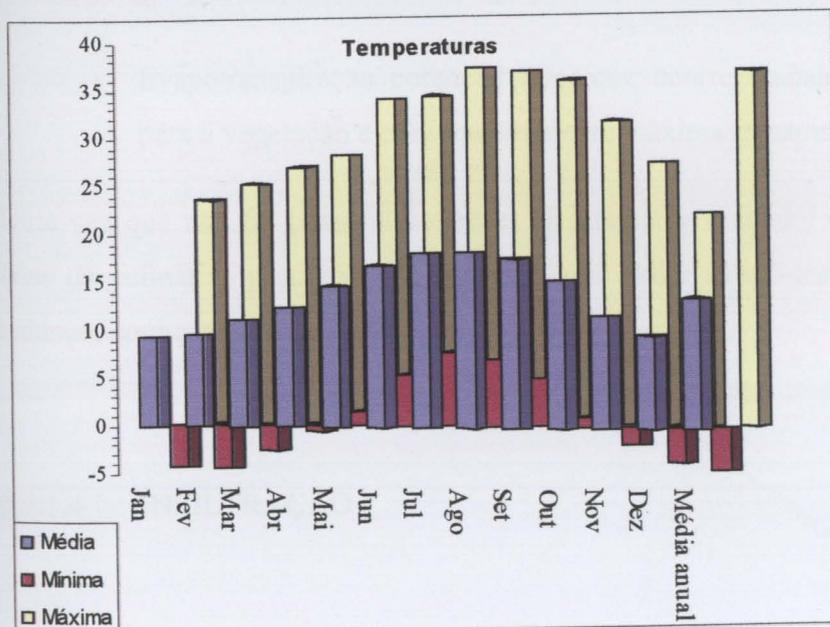
A água da chuva pode ter vários destinos após atingir a superfície da terra. Inicialmente uma parte infiltra-se; quando o solo atinge seu ponto de saturação, ficando encharcado, a água passa a escorrer sobre a superfície em direção aos vales. Dependendo da temperatura ambiente uma parte da água da precipitação volta à atmosfera na forma de vapor. Em países frios, ou em grandes altitudes, a água acumula-se na superfície na forma de neve ou gelo, ali podendo ficar por muito tempo. A parcela da água que se infiltra vai dar origem à água subterrânea.

6.5.1.2 TEMPERATURA

A temperatura média mensal oscila entre 9,3°C correspondente ao mês de Janeiro e 18,4°C no mês de Agosto, ao passo que a temperatura mínima oscila entre -4,5°C no mês de Fevereiro e os 7,8°C no mês de Julho; já a temperatura máxima varia entre 23,3°C em Janeiro e os 37°C em Julho a amplitude térmica anual é extremamente baixa (9,1°C), enquanto que a amplitude entre a temperatura mínima e máxima verificada em cada mês é relativamente elevada, em média 30°C.

Tabela 6.6 – Temperatura média mensal e média anual (°C)

MÊS	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Média Anual
Média	9,3	9,6	11,2	12,6	14,8	17,0	18,3	18,4	17,8	15,5	11,8	9,8	13,8
Mínima	-4,4	-4,5	-2,6	-0,6	1,5	5,4	7,8	7,0	5,0	1,0	-1,8	-3,7	-4,5
Máxima	23,3	25	26,8	28,1	34,0	34,4	37,3	37,0	36,2	31,9	27,6	22,2	37,3
Amplitude	27,7	29,5	29,4	28,7	32,5	29,0	29,5	30,0	31,2	30,9	29,4	25,9	29,5



Fonte: Dados da GHCN 1 obtidos a partir de 349 meses entre 1961 e 1990

Fig.6.5. – Temperaturas média, mínima e máxima mensais, e média anual

6.5.1.3 EVAPOTRANSPIRAÇÃO

Nem toda a água precipitada alcança a superfície terrestre, já que uma parte, na sua queda, volta a evaporar-se. A água que se infiltra no solo é sujeita a evaporação directa para a atmosfera e é retida pela vegetação, que através da transpiração, a devolve à atmosfera. Este processo chamado *evapo-transpiração* ocorre no topo da *zona não saturada*, ou seja, na zona onde os espaços entre as partículas de solo contêm tanto ar como água. A água que continua a infiltrar-se e atinge a *zona saturada* das rochas, entra na circulação subterrânea e contribui para um aumento da água armazenada (*recarga dos aquíferos*).

A quantidade da evapotranspiração depende de factores climáticos, tipo e extensão da vegetação e do solo.

Para efeitos de cálculo do balanço hídrico, subdividi-se a evapotranspiração em:

- Evapotranspiração efectiva (E_r)
- Evapotranspiração potencial (E_p) que ocorre quando há abundância de água para a vegetação e conseqüentemente máxima transpiração.

Uma vez que não foi possível conhecer directamente o caudal de água que se infiltra na área da refinaria, procura-se conhecer a que sofre evapo-transpiração, e por simples balanço, conhecer-se a infiltrada.

6.5.1.4 INFILTRAÇÃO

O processo através do qual a água atravessa o solo e se dirige em profundidade para o lençol freático, designa-se por infiltração, sendo um processo não linear, na medida em que, consoante o estado de saturação do solo, a quantidade de água que se infiltra não é a

mesma para a mesma precipitação, isto é, o comportamento do solo depende da sua história recente e não é um invariante no tempo.

A taxa de infiltração de água no solo depende de muitos factores:

- *Porosidade*: A presença de argila no solo diminui a sua permeabilidade não permitindo uma grande infiltração.
- *Cobertura vegetal*: Um solo coberto por vegetação é mais permeável do que um solo desmatado.
- *Inclinação do terreno*: em declives acentuados a água tem uma movimentação mais rápida diminuindo o tempo de infiltração.
- *Do tipo de chuva*: Chuvas intensas saturam rapidamente o solo, ao passo que chuvas finas e demoradas tem mais tempo para se infiltrarem.

A importância da infiltração de água na contaminação de solos é a de constituir um veículo com capacidade de dissolver e arrastar para zonas profundas substâncias anteriormente introduzidas nas zonas superficiais do solo.

A água que se infiltra está submetida a duas forças fundamentais: a *gravidade* e a força de adesão de suas moléculas às superfícies das partículas do solo (*força de capilaridade*). Pequenas quantidades de água no solo tendem a distribuir-se uniformemente pela superfície das partículas. A força de adesão é mais forte do que a força da gravidade que age sobre esta água. Como consequência ela ficará retida, quase imóvel, não atingindo zonas mais profundas. Chuvas finas e passageiras fornecem somente água suficiente para repor esta humidade do solo. Para que haja infiltração até a zona saturada é necessário primeiro satisfazer esta necessidade da força capilar. A recarga dos aquíferos, feita por infiltração através da superfície do solo de água resultante da precipitação atmosférica, atravessa as zonas apresentadas no corte vertical da seguinte figura:

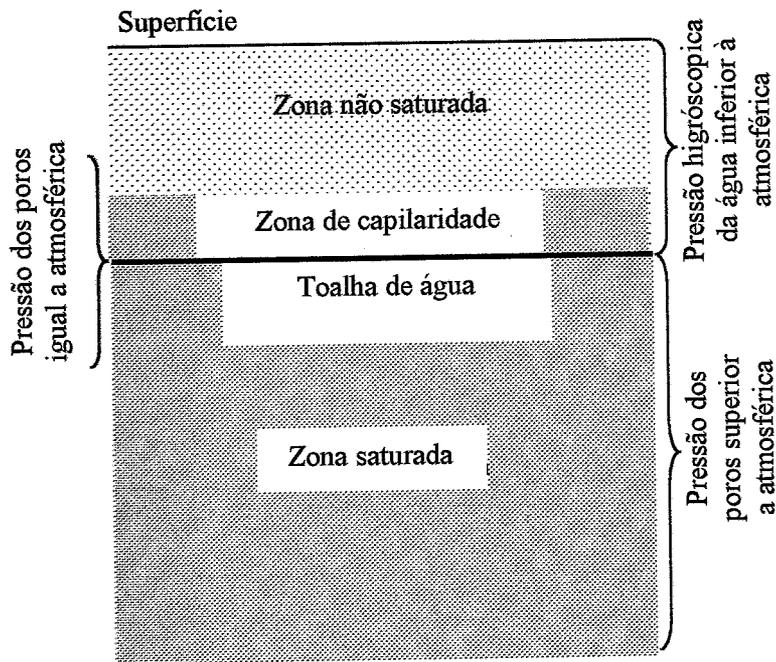


Fig.6.6 – Divisão da água abaixo da superfície

6.5.2 CÁLCULO ESTIMATIVO DA INFILTRAÇÃO

A quantidade de água que se infiltra no solo não pode ser conhecida directamente, já que não é directamente observável. Na impossibilidade de se conhecer directamente o caudal de água que se infiltra, procura-se conhecer a que sofre evapo-transpiração para, por um simples balanço, se conhecer a infiltrada, embora, a água que sofra evapo-transpiração também não seja observável directamente, na medida em que ela se escapa para a atmosfera na forma de vapor.

A evapo-transpiração real é estimada através do seguinte raciocínio:

- Procura-se obter uma estimativa da evapo-transpiração máxima para determinadas condições climáticas, isto é, a máxima quantidade de água que seria possível extrair do solo, supondo que este tinha armazenada uma quantidade de água que não se esgotava; designa-se por evapo-transpiração

potencial este valor, que se obtém a partir de diversas fórmulas provisórias (Thornthwaite, Blaney, Cridle, Penman) ;

- Arbitra-se uma reserva de água no solo (RAS), por exemplo é vulgar arbitrar-se que o solo saturado detém uma reserva de 100 mm de precipitação (ou de 100 L/m²);
- Arbitra-se um intervalo de tempo para integração da equação de balanço;
- Ao fim de cada intervalo de tempo calcula-se a diferença entre a reserva de água no solo acrescida da precipitação e diminuída da evapo-transpiração potencial; enquanto aquela reserva não for esgotada considera-se a evapo-transpiração real igual à potencial; quando é esgotada passa a ver uma reserva nula; quando o solo satura o excesso considera-se como correspondendo à infiltração.

A tabela 6.7 e figura 6.7 seguintes, indicam a marcha de cálculo utilizada, conhecendo-se os valores normais decendiais da cidade do Porto no período de 1961 – 1990, tabela 6.3 presente em ANEXO I, supondo que a reserva máxima de água no solo é de 100 mm, e que no início era igualmente de 100 mm, sendo dadas a precipitação e a evapo-transpiração potencial.

Tabela 6.7 – Cálculo estimativo da evapo-transpiração real

Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Média anual
Temp (°C)	9,3	10,1	11,47	12,9	15,1	18,1	19,9	19,8	19,0	16,2	12,3	10,0	14,5
Etp (mm)	7,4	11,7	23,2	32,7	43,1	48,8	53,7	47,6	32,6	19,8	9,3	7,2	28,1
Precip(mm)	56,9	44,5	37,3	37,3	29,5	17,7	5,2	7,2	21,4	43,8	50,6	58,5	33,7
RAS (mm)	99,0	97,3	14,4	83,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	52,0	85,3	96,0	43,9
Infilt (mm)	49,5	52,8	90,7	78,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,0	44,0	44,7	32,4
Etr (mm)	7,4	11,7	76,6	32,7	53,8	17,7	5,2	7,2	21,4	19,8	9,3	7,2	23,5

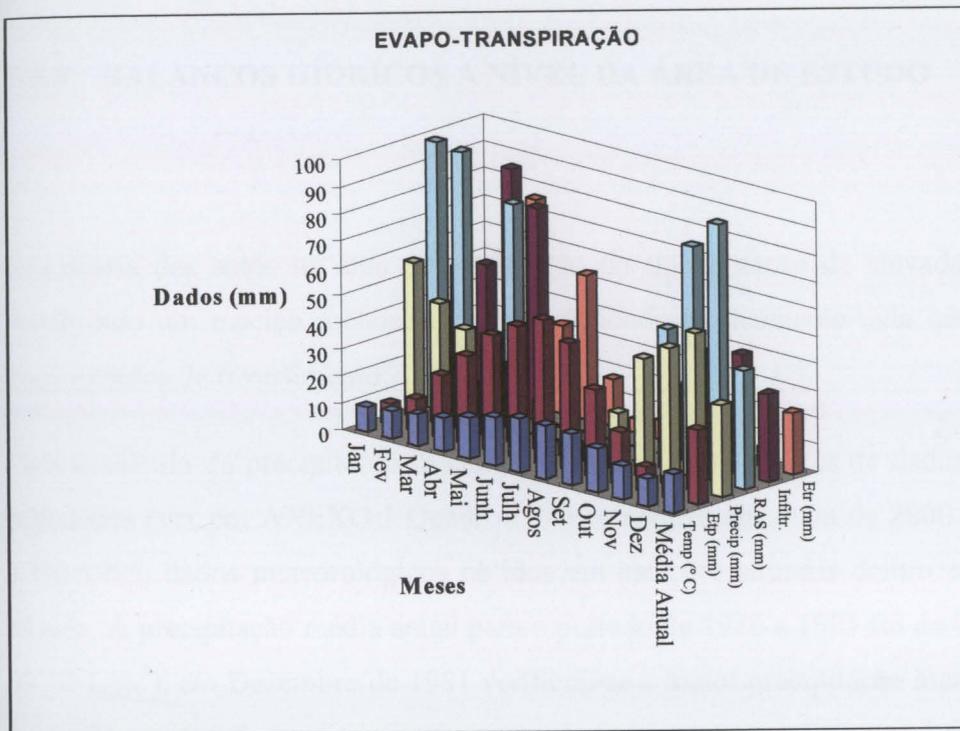


Fig.6.7 – Gráfico da evolução da infiltração na área de estudo

Apesar de haver diferenças de precipitação, observa-se na prática uma relativa constância do valor da evapo-transpiração real que é, para as regiões temperadas, sensivelmente igual a 470 mm/ano.

Caso não se disponha de dados, para climas temperados, pode adoptar-se a seguinte distribuição da precipitação: 55% destina-se à evapo-transpiração, 25% ao escoamento superficial e 20% é infiltrado.

Da totalidade da precipitação que ocorre na área da refinaria foi considerada que 70% corresponde conjuntamente a evapo-transpiração e a evaporação; e 30% a infiltração, não foi considerado nenhum escoamento superficial uma vez que se trata de uma zona com um declive pouco acentuado e densamente urbanizada, a inclinação dos terrenos de superfície é de 0,9 %, direcção Leste-Oeste; e a do maciço rochoso, na mesma direcção pode ser estimada entre 1,1 % e 1,8 %.

6.5.3 BALANÇOS HÍDRICOS A NÍVEL DA ÁREA DE ESTUDO

A maioria dos solos na área de estudo são do tipo arenoso de elevada permeabilidade recobrando um maciço rochoso de permeabilidade praticamente nula quando comparada com os solos de revestimento.

Para o cálculo da precipitação média anual, utilizaram-se séries de dados de precipitação registados (ver em ANEXO I Quadro 6.4) referentes aos anos de 2000 e do período de 1980-1995, dados meteorológicos obtidos em estações situadas dentro e fora da área de estudo. A precipitação média anual para o período de 1980 a 1995 foi de 88,52 mm (ou de 88,52 L/m²), em Dezembro de 1981 verificou-se a maior precipitação mensal, alcançando-se o valor de 408,5 mm.

Este estudo da distribuição da precipitação na área da refinaria poderá ser observado, respectivamente, na figura e tabelas seguintes, Fig.6.8, e na tabela 6.8, tabela 6.9.

Tabela.6.8 – Dados meteorológicos (precipitação mensal), recolhidos no sistema nacional de informação de recursos hídricos

MÊS	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Média anual
1979/1980	105,0	73,6	117,3	45,6	93,2	10,2	30,1	25,9	41,2	271,0	76,5	111,5	1001,1
1980/1981	12,6	18,0	146,4	22,3	74,6	41,0	2,1	2,5	34,7	112,4	87,4	25,9	579,9
1981/1982	24,9	68,6	14,0	13,5	67,8	6,4	25,2	34,7	110,9	122,8	0,0	408,5	897,3
1982/1983	13,8	123,0	16,0	245,7	139,8	27,4	12,2	56,5	29,0	43,9	-	49,0	756,3
1983/1984	203,5	35,5	122,8	96,6	90,6	60,4	2,0	28,7	44,8	37,1	213,7	191,9	1127,6
1984/1985	184,8	183,7	103,5	104,5	40,0	57,5	18,8	4,0	1,0	155,8	400,1	117,4	1371,1
1985/1986	155,8	225,0	53,0	75,3	78,7	46,7	0,0	19,0	145,9	24,0	189,4	295,9	1308,7
1986/1987	102,4	179,8	113,5	160,5	6,6	38,1	7,7	36,0	114,0	73,9	173,5	91,4	1097,4
1987/1988	254,0	105,6	12,0	109,0	107,6	77,7	71,0	0,0	12,0	332,8	53,7	206,5	1341,9
1988/1989	34,5	145,0	95,7	106,2	69,1	20,0	1,8	23,0	1,5	171,8	42,5	20,0	731,1
1989/1990	121,6	47,0	4,0	36,7	8,0	24,0	4,0	18,0	16,0	121,5	348,5	251,2	1000,5
1990/1991	195,0	132,0	336,0	30,5	45,4	65,2	20,0	15,0	27,0	356,7	127,5	120,0	1470,3
1991/1992	86,5	27,0	20,0	73,5	130,0	45,0	0,0	31,0	75,0	104,5	171,0	152,0	915,5
1992/1993	71,0	0,0	56,0	209,5	213,0	103,0	0,0	2,0	82,0	174,0	92,5	176,0	1179,0
1993/1994	207,9	140,2	22,7	45,3	173,9	13,3	0,5	40,8	60,0	288,0	131,7	86,2	1210,5
1994/1995	113,2	-	6,0	72,0	76,1	0,0	12,8	0,0	-	91,4	231,8	95,4	698,7

Fonte: <http://SNIRH.INAG.pt> ; Estação: 06/02 – Leça da Palmeira

Tabela.6.9 – Análise estatística sumária dos valores da pluviosidade

MÊS	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
Nºvalores	16,0	15,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	15,0	16,0	15,0	16,0	16
Mínimo	12,6	0,0	4,0	13,5	6,6	0,0	0,0	0,0	1,0	24,0	0,0	20,0	579,9
Máximo	254,0	225,0	336,0	245,7	213,0	103,0	71,0	56,5	145,9	356,7	400,1	408,5	1470,3
Média	117,9	100,3	77,4	90,4	88,4	39,7	13,0	21,1	53,0	155,10	156,0	149,9	1042,9

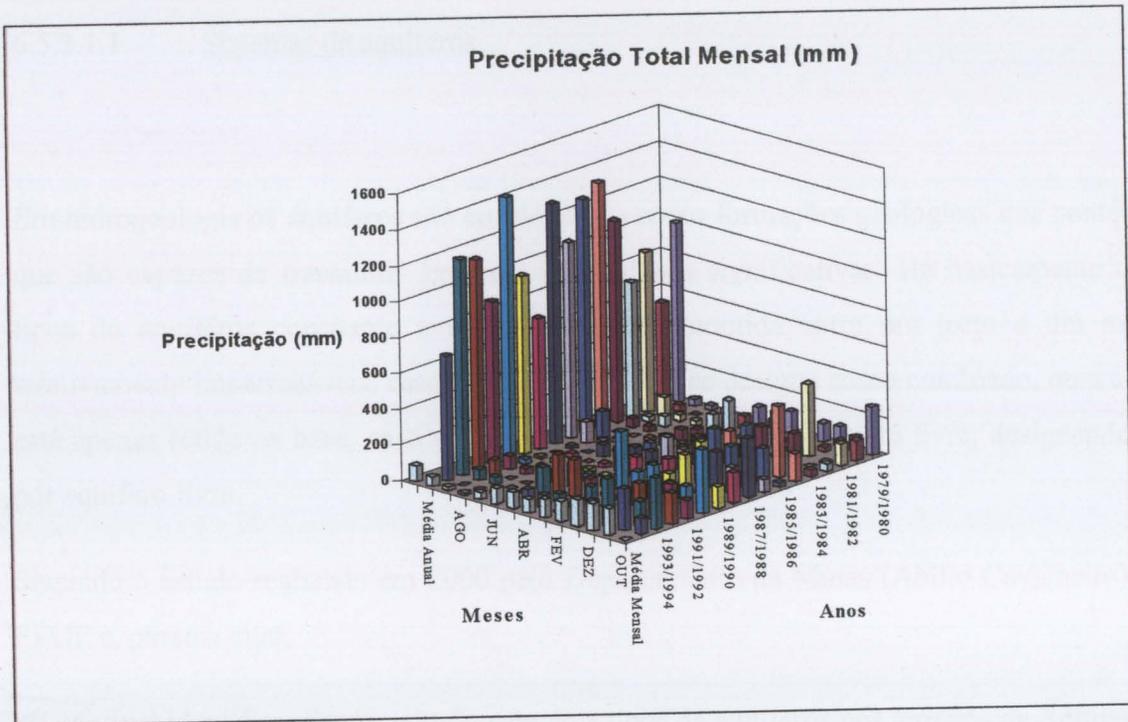


Fig.6.8 – Gráfico da evolução da precipitação mensal na área de estudo

6.5.3.1 CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICAS

Nos 30 piezómetros existentes, designados por MW-1 até MW-30, em cada um deles recolheu-se uma amostra da água freática onde se analisaram os seguintes parâmetros: BTEX total, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, entre outros, sendo estes os mais relevantes para este trabalho.

Utilizando toda a informação histórica acumulada obteve-se dados, que são de grande utilidade para a definição dos parâmetros hidrogeológicos.

6.5.3.1.1 Sistemas de aquíferos

Em hidrogeologia os aquíferos são considerados como formações geológicas que contém e que são capazes de transmitir água em quantidades significativas. Há basicamente dois tipos de aquíferos consoante a água se encontra contida entre um tecto e um muro relativamente impermeáveis, caso em que o aquífero se designa como confinado, ou a água está apenas retida na base, caso em que a superfície do aquífero está livre, designando-se por aquífero livre.

Segundo o estudo realizado em 2000 pelo Departamento de Minas (Abílio Cavalheiro) da FEUP e, passo a citar,

“É possível identificar fundamentalmente dois tipos de aquíferos nos terrenos da Refinaria:

- Um sistema superficial constituído por um meio poroso, que apresenta porosidade em pequeno, que se pode caracterizar como um aquífero livre;
- Um sistema fracturado, coincidindo com o substrato rochoso, cuja profundidade se estende muito provavelmente até uma centena de metros, profundidade a partir da qual a circulação passa a fazer-se pela matriz da rocha, constituindo um meio fissurado de porosidade em grande, que se pode caracterizar como um aquífero semi-confinado”.

Nos aquíferos livres a pressão da água na superfície da zona saturada está em equilíbrio com a pressão atmosférica, com a qual se comunica livremente. São os aquíferos mais comuns e mais explorados pela população e são também os que apresentam maiores problemas de contaminação.

Em aquíferos livres o nível da água varia segundo a quantidade de precipitação. Em épocas com mais chuva o nível freático eleva-se e em épocas que chove pouco o nível freático desce. Um poço perfurado no verão poderá ficar seco se a sua penetração na zona saturada for menor do que esta variação do nível da água.

6.5.3.1.2 Condutividade hidráulica e transmissividades

A condutividade hidráulica é a medida da razão à qual a água se movimenta através dos poros do meio, sob acção de uma unidade do gradiente hidráulico. A transmissividade é a razão através da qual a água se movimenta através de uma unidade de espessura do aquífero e é igual à condutividade hidráulica multiplicada pela espessura saturada do aquífero.

A condutividade hidráulica é função das propriedades do fluído e do meio poroso através do qual o fluxo se movimenta. Excepto para condições pouco usuais, como a intrusão salina ou fluídos de alta temperatura, as propriedades do fluído (viscosidade e densidade) no aquífero podem ser consideradas como sendo constantes. Como resultado, a condutividade hidráulica poderá ser considerada como uma propriedade do meio poroso. Em sedimentos, o tipo e forma dos grãos, e a orientação afectam a condutividade hidráulica.

A condutividade poderá ser estimada recorrendo-se a vários métodos, incluindo testes de laboratório de permeâmetros, análises do tamanho dos grãos, testes impulsivos (“slug tests”) e testes de bombagem. Para meios porosos com grande condutividade recorre-se a um permeâmetro de nível piezométrico constante; para meios porosos com baixa condutividade utiliza-se um permeâmetro de carga piezométrica decrescente.

Sempre que possível as propriedades do aquífero devem ser medidas “in-situ”, através de testes de bombagem, que estudam o comportamento do aquífero em regime transitório, acompanhadas de exame geológico das paredes da captação.

Em situações em que *somente* se conhece a geologia da região, é frequente, à falta de melhor informação, recorrer a valores tabelados.

Tabela.6.10 – Coeficiente de condutividade hidráulicas para diferentes tipos de solos (K) (Matos Fernandes, 1994)

Tipo de solo	K (m.s ⁻¹)
Seixo fino	10 ⁻²
Areia grossa	10 ⁻² – 10 ⁻³
Areia média	10 ⁻³ – 10 ⁻⁴
Areia fina	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵
Areia siltosa	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶
Silte	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁸
Argila	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁹

6.5.3.1.3 Resultados dos testes impulsionalis

Conforme referenciado anteriormente a autora não realizou ensaios de campo para definição dos parâmetros geológicos e hidrogeológicos que caracterizam os terrenos da refinaria de Leça de Palmeira, não tendo havido, tanto quanto é do seu conhecimento, determinação destes até ao presente. Com tal escassez de dados, foi preferível criar o modelo conceptual com base na informação acumulada pelos estudos e observações realizados até recentemente. A partir dessa informação foi possível sintetizar a informação que se segue.

Para o cálculo da condutividade hidráulica do meio poroso do aquífero livre foram realizados testes impulsionalis (“*slug tests*”) nos piezómetros existentes na área em estudo. Estes estudos, permitiram determinar as características do aquífero na proximidade do piezómetro, sendo determinadas condutividades hidráulicas em 14 pontos, tendo-se obtido um valor médio de $1,6 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Tipicamente pode indicar-se para a zona em estudo uma condutividade hidráulica de 10^{-8} m/s à 10^{-7} m/s para o meio fissurado e de 10^{-4} m/s à 10^{-6} m/s para o meio poroso do aquífero livre.

Por considerar que estes valores presentes em relatórios consultados não apresentavam a consistência necessária para a simulação, os valores utilizados no modelo foram

ponderados entre si e com os obtidos através de valores tabelados, retirados a partir de consulta bibliográfica, uma vez que se conheciam perfeitamente as características granulométricas do solo em questão.

6.6 MONITORIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Um dos objectivos da monitorização é o relacionamento da qualidade das águas subterrâneas com as origens de poluição. Assim, foram colocadas de forma mais ou menos densa furos de monitorização nas áreas circunvizinhas dos potenciais focos de poluição.

Os piezómetros existentes para monitorizar o nível freático e a qualidade da água subterrânea, foram colocados de forma que a secção examinada interceptasse a superfície do lençol de água, monitorizando a qualidade da água e da camada imiscível sobrenadante. Utilizando toda informação histórica acumulada sobre os poços de monitorização obteve-se os dados de entrada necessários para a modelação matemática do sistema e para simulação de possíveis cenários de contenção e reabilitação.

6.6.1 MEDIÇÕES NOS PIEZÓMETROS

Recentemente, foram realizadas pela FEUP – Dep. Minas (Abílio Cavalheiro, 2000) medidas do nível piezométrico em 29 dos 30 piezómetros existentes, utilizando-se para efeito uma fita métrica dotada de um sensor de condutividade com indicação luminosa de contacto com a água. Os piezómetros foram construídos com tubo ralo que permite a detecção do nível do lençol freático correspondente ao aquífero livre. A localização dos piezómetros encontra-se detalhada na Tabela 6.11 seguinte e na Fig.6.9 (ver ANEXO I).

Tab.6.11 – Pormenores da construção dos poços de monitorização da água do freático

Poço de monitorização (MW)	Elevação máxima da caixa (m)	Profundidade da água do solo (m, BTC)	Elevação da água do solo (m)
1	15,386	3,73	11,656
2	17,172	3,55	13,622
3	14,142	4,15	9,992
4	16,888	4,55	12,338
5	14,823	7,30	7,523
6	14,331	4,12	10,211
7	14,336	4,33	10,001
8	18,035	4,04	13,995
9	18,301	4,77	13,531
10	26,326	3,22	23,106
11	18,273	1,73	16,543
12	19,192	3,10	16,092
13	n.d	n.d	n.d
14	18,947	0,94	18,007
15	30,944	3,04	27,904
16	33,096	2,10	30,996
17	30,274	3,25	27,024
18	28,223	2,70	25,523
19	34,594	3,08	31,505
20	27,615	4,93	22,685
21	24,132	4,80	19,332
22	27,321	2,75	24,571
23	27,100	2,79	24,31
24	26,318	4,95	21,368
25	20,596	2,60	17,996
26	32,278	4,39	27,888
27	20,716	2,46	18,256
28	28,816	1,80	27,016
29	28,303	5,15	23,153
30	26,245	6,25	19,995

Notas: m – metros

BTC – Below Top of Well Casing – Abaixo do alto da caixa do poço

Leituras do nível freático em 26/02/2000

Deste estudo concluí-se que, e passo a citar:

- “nível freático atingiu durante o ano em estudo variações extremas de ± 1 m, situando-se as variações médias do nível freático no intervalo $\pm 0,5$ m, excluindo as medições efectuadas durante o mês de Dezembro, que foi excepcionalmente chuvoso.
- Da análise dos campos de velocidade parece poder concluir-se,..., que as águas subterrâneas circulam sensivelmente de Este para Oeste, sem grandes incursões nas fronteiras Norte e Sul.
- ...a sobreposição das curvas isopiezométricas ao longo do ano de 2000,..., põe em evidência o facto da zona mais a poente, mais próxima do mar, apresentar uma menor variação piezométrica anual...se explica face ao conhecimento que temos da topografia do substrato rochoso, que se inclina para o mar, com a recta de maior declive sensivelmente orientada de nascente para poente.”.

6.6.2 LEITURA DOS PIEZOMÉTROS

A caracterização quantitativa das águas subterrâneas foi efectuada com base na análise dos registos dos níveis freáticos efectuados em 29 piezómetros, ao longo de diversas campanhas de medição, realizadas no ano 2000.

O quadro seguinte mostra as leituras do nível freático nestes piezómetros durante o ano 2000.

Tabela 6.12 – Leitura dos Piezómetros

Piezómetro	2-26-00	3-29-00	5-30-00	7-26-00	8-28-00	9-26-00	11-7-00	12-12-00
	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z
1	11.656	11.556	12.006	11.606	11.306	11.256	12.856	12.956
2	13.622	13.342	14.242	13.322	12.972	12.722	13.472	15.672
3	9.992	9.962	10.092	10.012	9.992	9.942	10.092	10.792
4	12.338	12.188	12.668	12.268	12.118	11.968	12.118	13.098
5	7.523	7.929	7.979	7.949	7.999	7.999	8.149	8.499
6	10.211	10.111	10.441	10.911	10.661	10.411	10.561	11.211
7	10.001	9.936	9.436	9.986	9.986	9.836	10.136	10.686
8	13.995	13.695	14.405	13.745	13.595	13.295	14.045	16.595
9	13.531	13.411	13.811	13.511	13.411	13.461	13.811	14.811
10	23.106	22.956	23.196	22.876	22.776	22.726	23.176	23.776
11	16.543	16.513	16.673	16.613	16.563	16.563	16.863	16.763
12	16.092	15.892	15.992	16.042	15.992	15.992	16.092	16.642
13	n.d							
14	18.007	18.007	18.297	18.117	18.457	18.007	18.457	18.757
15	27.904	27.754	27.954	27.624	27.554	27.554	28.604	29.354
16	30.996	30.696	31.296	30.646	30.346	30.246	30.846	32.396
17	27.024	26.804	27.174	27.074	26.424	26.424	26.924	27.674
18	25.523	25.423	25.723	25.973	25.273	25.173	25.773	26.323
19	31.505	30.895	31.775	30.275	30.325	30.175	31.025	33.305
20	22.685	22.155	27.555	nd	nd	nd	nd	nd
21	19.332	19.182	19.952	19.382	19.032	19.082	19.482	20.932
22	24.571	24.271	24.671	23.921	23.621	23.871	24.271	25.921
23	24.31	24.96	25.51	24.71	24.16	24.16	25.81	26.11
24	21.368	21.088	21.758	21.068	20.668	20.518	21.118	23.068
25	17.996	17.596	18.066	17.496	17.146	17.096	18.146	19.446
26	27.888	27.638	27.938	27.588	27.438	27.438	28.038	28.788
27	18.256	18.106	18.556	18.306	17.956	17.906	19.256	19.606
28	27.016	26.896	27.146	26.916	26.666	26.966	27.316	27.316
29	23.153	23.903	24.553	23.653	23.853	23.703	24.303	25.553
30	19.995	19.745	20.895	19.995	19.545	19.395	19.745	21.495

Z: cota relativa

n.d: não disponível.

A análise das variações do nível freático permitiu verificar a rápida resposta do aquífero a episódios de precipitação, através da ascensão e diminuição dos níveis freáticos, o que uma vez mais reforça a ideia de se tratar de um aquífero livre.

6.7 CONSTRUÇÃO DE UM MODELO ESTRATIGRÁFICO

6.7.1 MODELO SOL DE COBERTURA – BEDROCK

Os terrenos onde está implementada a refinaria apresentam uma cota altimétrica máxima de 26 metros. A morfologia da superfície do terreno é de uma planície com ondulações suaves e com inclinação Este-Oeste. Os declives variam entre ordem de 0,8 a 2% (Ver em AnexoI Fig 6.10.1).

Nota-se a existência de 3 pequenas linhas de cumeada com direcções predominantes E – W, sendo uma, a mais extensa, na latitude 171200 e as outras, de menor dimensão, nas latitudes 171600 e 172000.

No que se refere à topografia do “bedrock”, este apresenta, tal como a superfície, declives variáveis entre 0 e 2,8%. De uma maneira genérica há uma coincidência espacial dos pontos notáveis. Contudo, a topografia do maciço não corresponde a uma translação espacial da superfície, apenas a reflectindo muito grosseiramente. É ainda de referir, a existência na superfície do maciço de pequenos vales, que representam linhas preferencias de escoamento das águas infiltradas. A direcção predominante é ainda de W-E com pequenas anomalias com significado apenas a escala local, nestas são evidentes os três pequenos vales de direcções preferenciais de escoamento.

Podemos concluir que não existem coincidência relativamente aos mapas produzidos pelo mesmo tipo de análise para a superfície do terreno e do bedrock. Evidencia-se um fluxo convergente em praticamente todo o terreno na direcção E-W. Existem ligeira depressões na superfície do terreno que funcionam como pequenas bacias de recepção. Evidencia-se ainda na superfície do maciço rochoso a existência de um fluxo de águas infiltradas na direcção oeste onde se cria uma zona de descarga. (Ver em ANEXO I, figura 6.11, 6.11.1 e 6.11.2).

Com base em dados estratigráficos obtidos a partir de perfis produzidos por refração sísmica construiu-se um modelo estratigráfico tri-dimensional do local de estudo. Utilizaram-se para o efeito 65 pontos onde foram determinadas a cota da superfície e do maciço rochoso. Admitiu-se que existiam apenas duas unidades estratigráficas; o solo de cobertura e o maciço rochoso inferior. Considerou-se como cota de base do modelo a cota de -3 m. O modelo foi construído utilizando o software Groundwater Modelling System (GMS).

O método de construção do modelo estratigráfico baseia-se nos seguintes passos metodológicos:

- A informação básica é constituída pela geometria de furos verticais, neste caso fictícios uma vez que foram produzidos a partir de perfis sísmicos, definidas pelas coordenadas parciais da sua boca e pela localização da interface entre as duas unidades estratigráficas (solo cobertura e maciço rochoso);
- Considerou-se dois tipos de formação geológica: o solo superficial desagregado e o bedrock;
- A escala adoptada nas direcções da latitude e da longitude é idêntica, enquanto que na direcção vertical é 20 vezes maior;
- A partir dessa informação básica foi possível modelar a superfície da área de estudo através da criação de TINs (*“Triangulated Irregular Network”*), ou seja de redes de triangulação abrangendo a superfície topográfica, o contacto entre as duas camadas de solo distintas e adjacentes e o fundo dos furos fictícios;
- Em seguida construíram-se dois sólidos tri-dimensionais, cada um constituído por uma das duas camadas estratigráficas;
- Ao primeiro sólido, cujo topo é constituído pela superfície topográfica e cujo fundo é constituído pela superfície gerada pelo fundo fictício dos furos, subtrai-se o segundo sólido cuja superfície de topo é constituída pelo contacto entre as duas unidades estratigráficas;

O sólido assim obtido constitui o modelo estratigráfico tri-dimensional do local e pode ser seccionado por qualquer plano ou conjunto de planos.

Neste tipo de estimação para modelagem de superfícies, os pares de dados são unidos por linhas rectas e conectados através de triângulos para a formação de uma rede triangular (“*triangular network*”). A figura seguinte ilustra a “*TIN*” utilizada para criação do modelo estratigráfico da área de estudo. Ver em ANEXO I as figuras 6.1.2 e 6.1.3.

O “software” utilizado permite interceptar o modelo estratigráfico obtido por um conjunto de planos segundo as direcções E-W e N-S

Esquemáticamente podemos representar o modelo obtido nas figura seguinte com os correspondentes cortes estratigráficos da secção do modelo, ver ANEXO I Fig.6.1.4. O modelo foi seccionado por sete planos distintos, três com direcção E-W e quatro com direcção N-S. Os planos têm as seguintes coordenadas:

- Direcção Este-Oeste: (i) –48700; (ii) –48400; (iii) –48100;
- Direcção N-S: (iv) 171200, (v) 172398.5, (vi) 171600 e 172308.3.

Podemos tirar as seguintes ilações do modelo obtido:

- A espessura dos solos de cobertura é praticamente constante na zona leste da área refinaria, sendo em média cerca de 4 metros;
- Na zona central da refinaria o bedrock afunda na direcção E-W apresentando um declive largamente superior ao do terreno superficial;
- Nesta zona a espessura do solo de cobertura aumenta para valores que podem atingir mais de 8 metros;
- Uma parte do aumento dos solos de cobertura foi originado pelos aterros feitos durante a construção;
- Perto da linha da costa a espessura dos solos de cobertura reduzem-se drasticamente e o bedrock aflora.

Em anexo poderão ser consultados o esquema de localização e mapas dos perfis obtidos por refração sísmica (Ver Anexo I, Fig.6.15; Fig.6.16, Fig.6.16.1)

6.7.2 MODELO ZONA DE INFILTRAÇÃO E AQUÍFERO

Considerando uma metodologia idêntica a anterior, criou-se um modelo tri-dimensional da estratigrafia hidro-geológica nos terrenos da refinaria, ver ANEXO I Fig.6.17.1 e Fig.6.17.2. Como a variação do nível freático é sazonal escolhe-se uma data de referência. Os dados utilizados são referentes a Janeiro de 2000 (Cavalheiro, 2000). A figura 6.18, ver ANEXO I, representa o seccionamento do modelo tri-dimensional por seis planos: três na direcção E-W com as seguintes coordenadas: -48411, -48028 e -47647 e três na direcção N-S com as seguintes coordenadas: 172013, 171499 e 170992. Podemos tirar as seguintes conclusões:

- A espessura da zona de infiltração é inferior a dos solos de cobertura, o que sugere imediatamente que a zona do bedrock deve ser bastante mais impermeável;
- Assim, o aquífero move-se através dos dois estratos com velocidades diferenciadas: lentamente através do bedrock e com velocidade largamente superior através dos solos de cobertura;
- A espessura do aquífero aumenta de Sul para Norte e de Este para Oeste, apresentando um máximo na zona Noroeste e um mínimo na zona Sudeste onde praticamente está a superfície;

O facto do aquífero estar bastante mais profundo na zona Noroeste, a uma profundidade largamente superior a superfície do bedrock, o que não acontece em mais nenhuma zona da refinaria, sugere que o bedrock não deve ser homogéneo devendo ser bastante mais permeável nesta zona, ou alternativamente existindo nesta área uma outra unidade estratigráfica não considerada nos modelos de interpretação de refração sísmica.

ANEXO I

TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE – LINHAS DE FLUXO

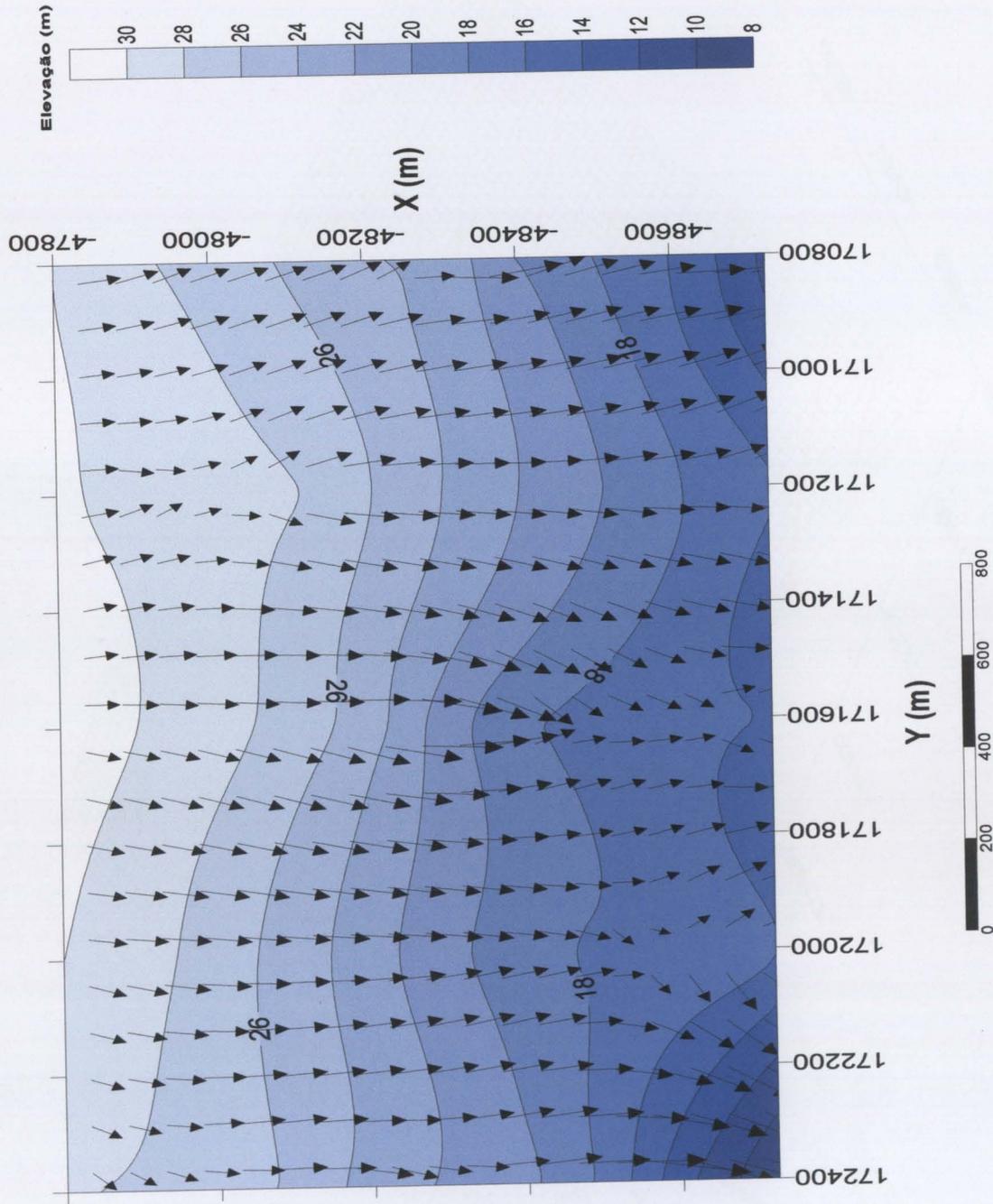


Fig.6.10 – Topografia do terreno de cobertura

MACIÇO ROCHOSO – LINHAS DE NÍVEL E DE FLUXO

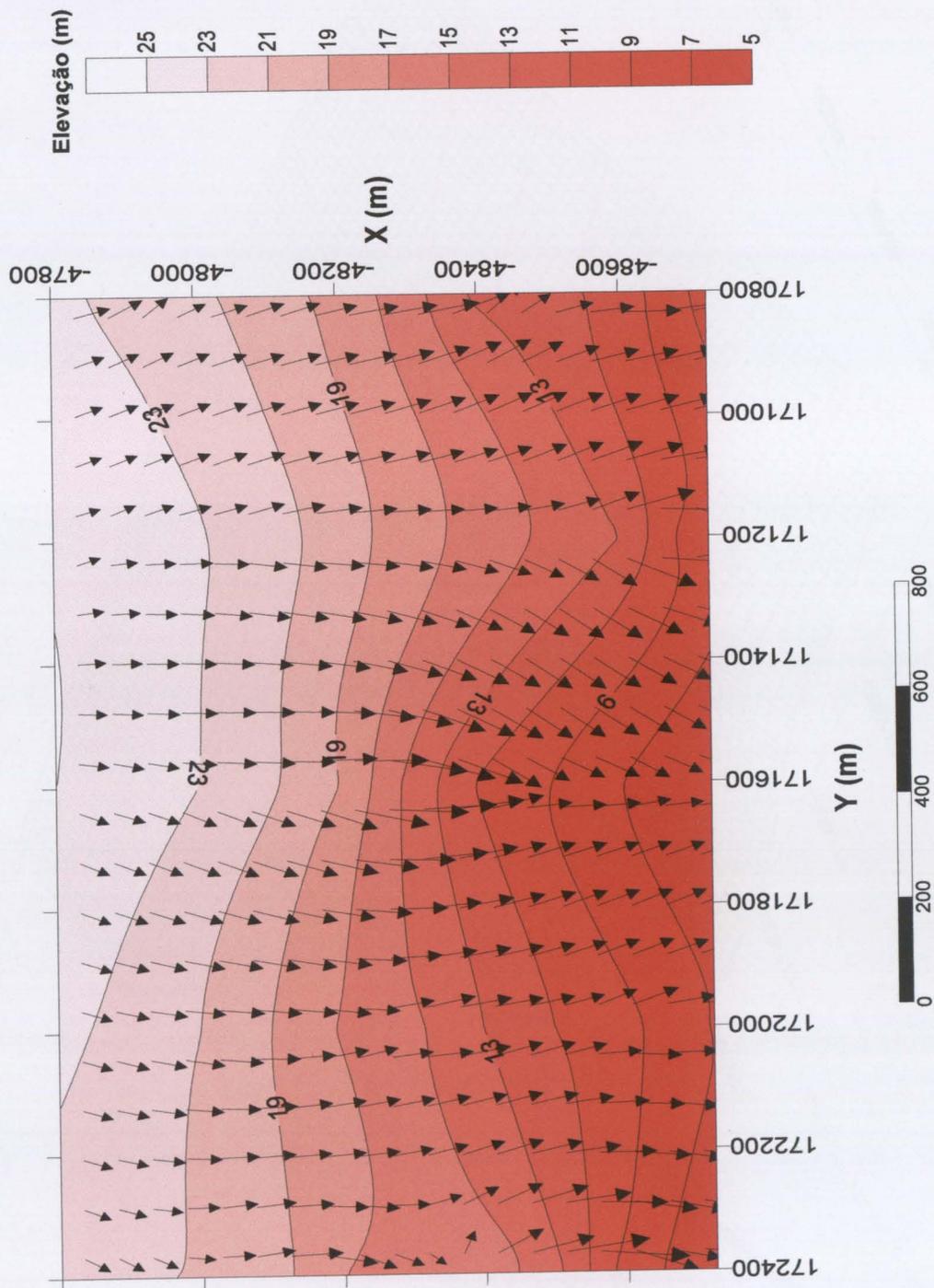


Fig.6.11 – Topografia da superfície do Maciço rochoso

SOBREPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE TOPOGRÁFICA E DO BED-ROCK

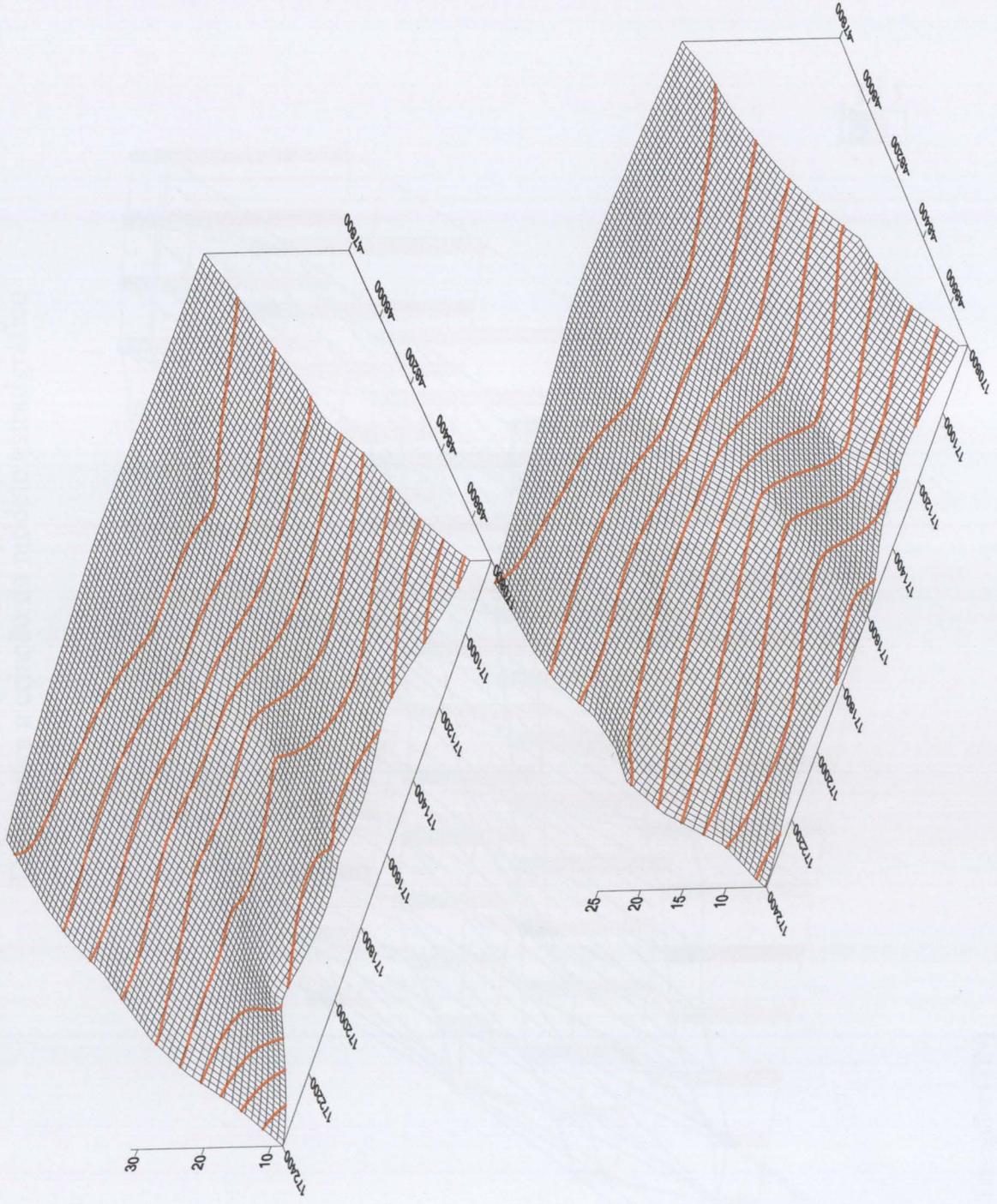


Fig.6.11.2 – Sobreposição da superfície topográfica e do maciço rochoso

Dados para a criação do modelo estratigráfico

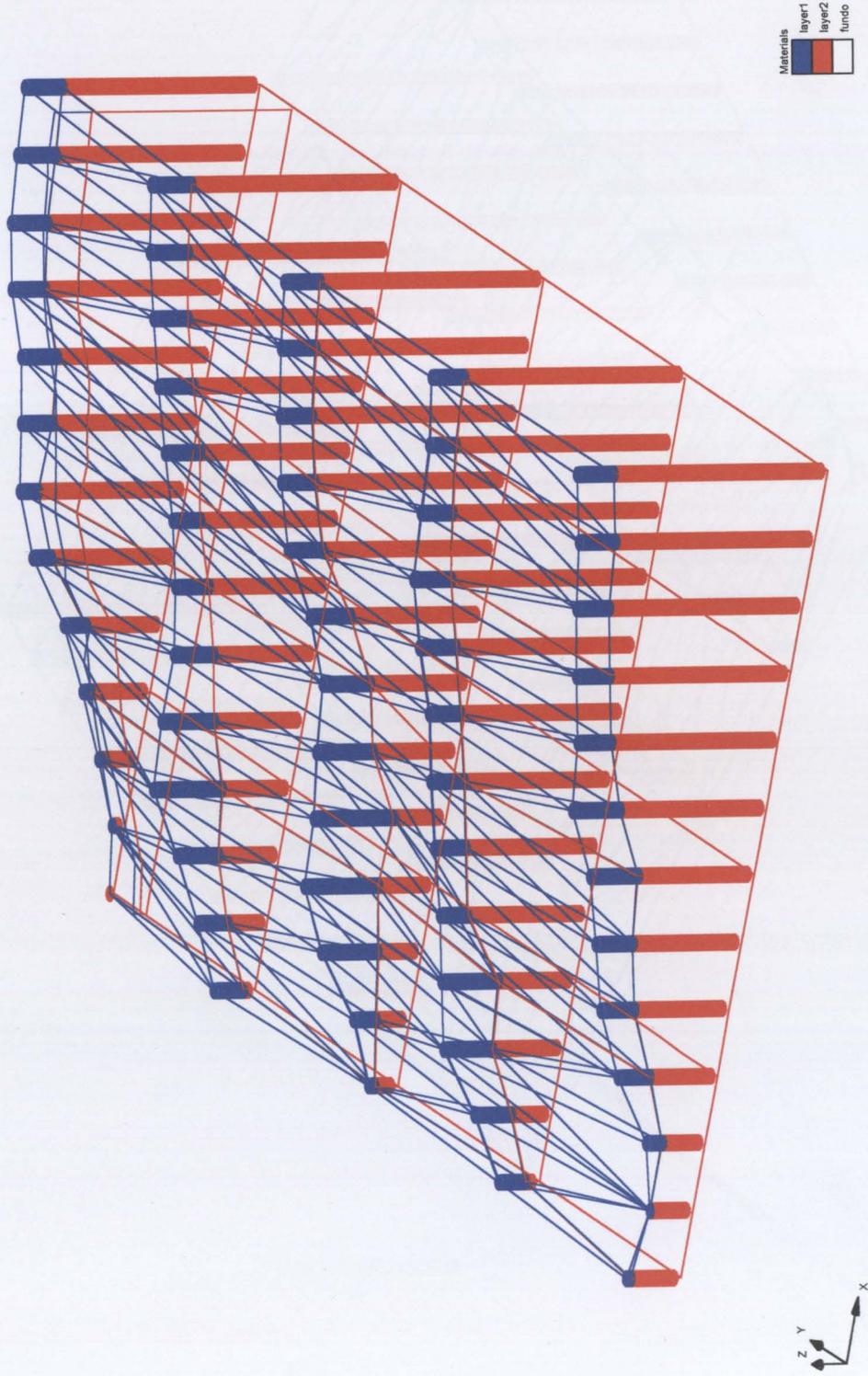
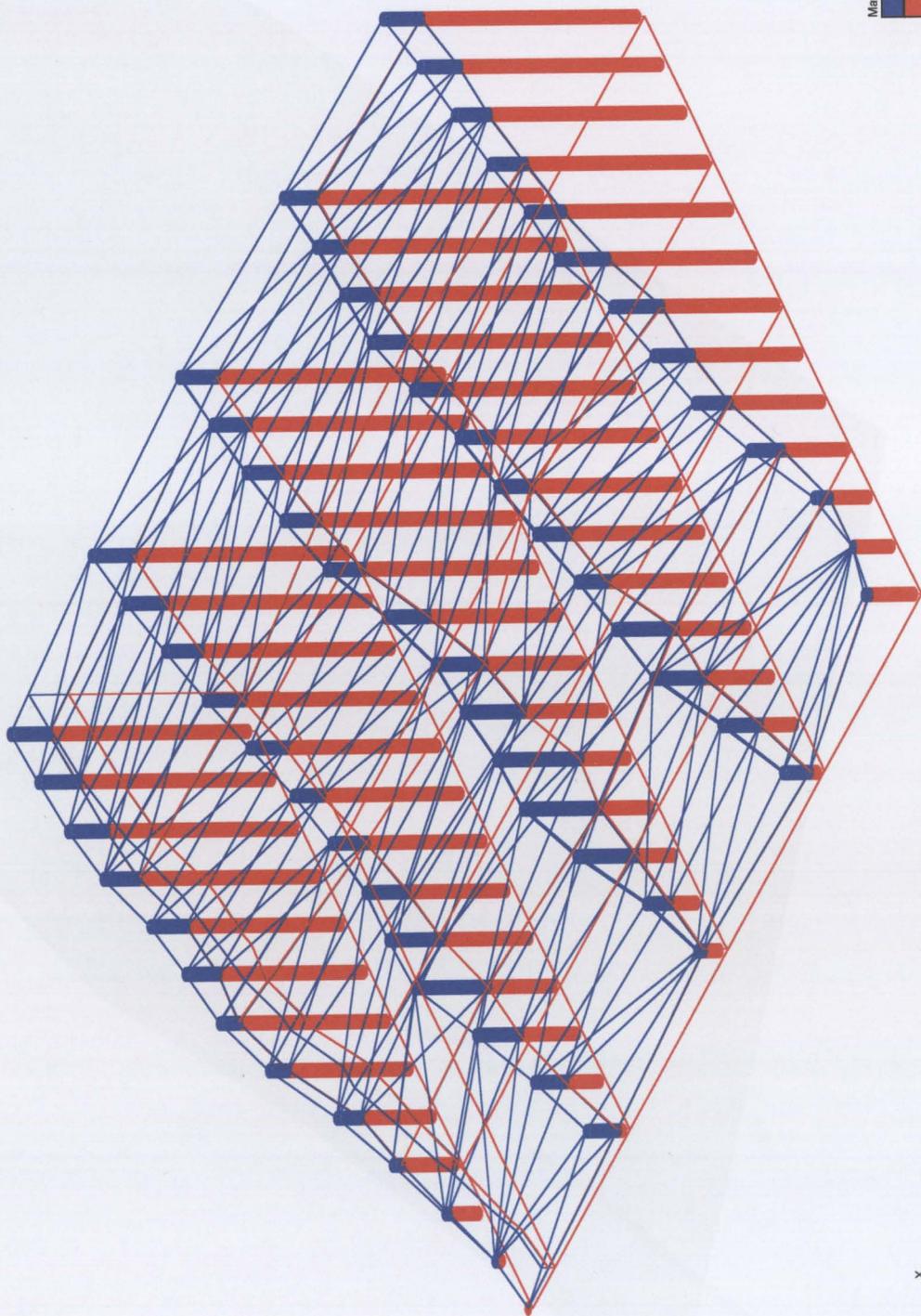


Fig.6.12 – Rede Triangular (TIN)

Dados para a criação do modelo estruturáfico



Materials
layer1
layer2
fundo



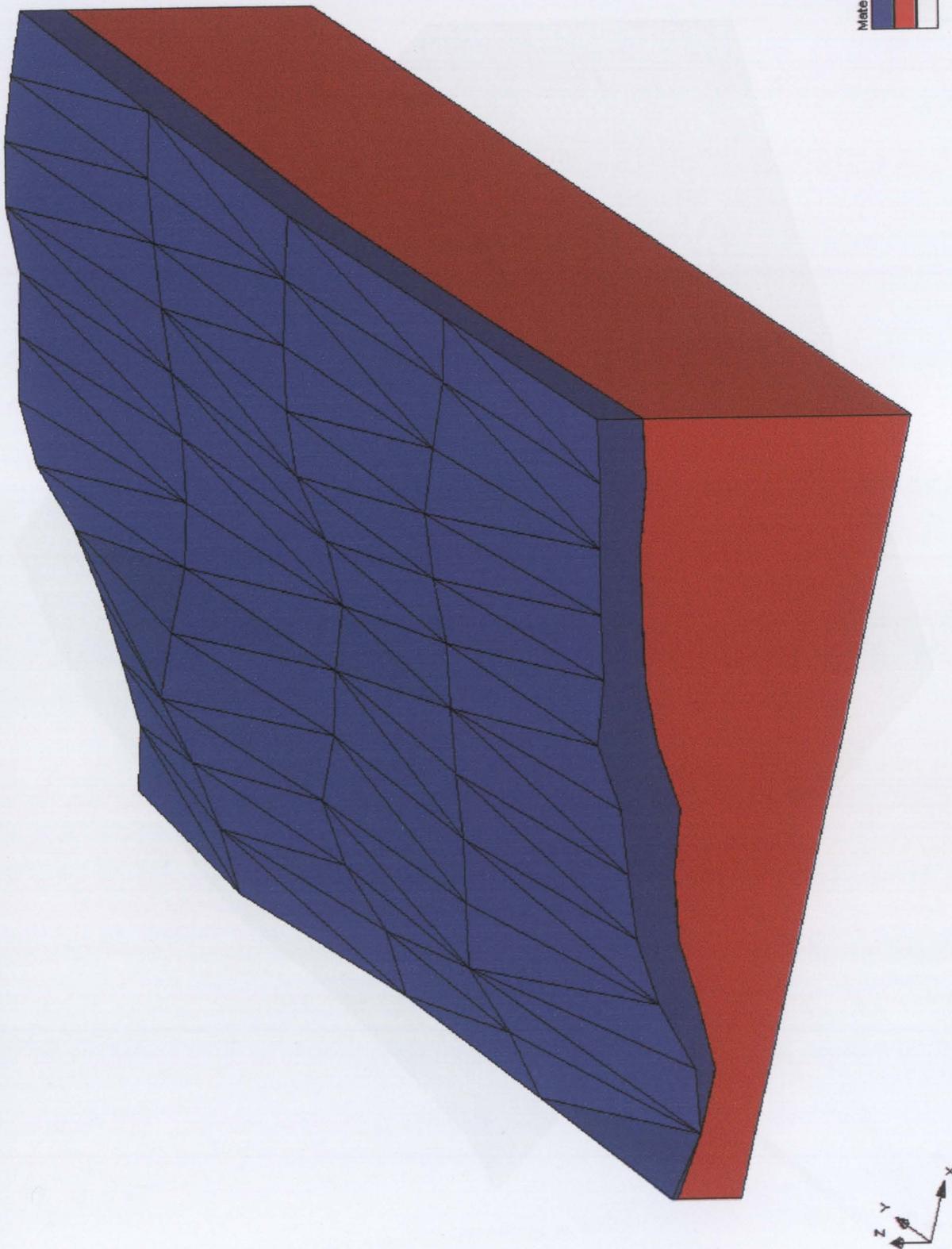
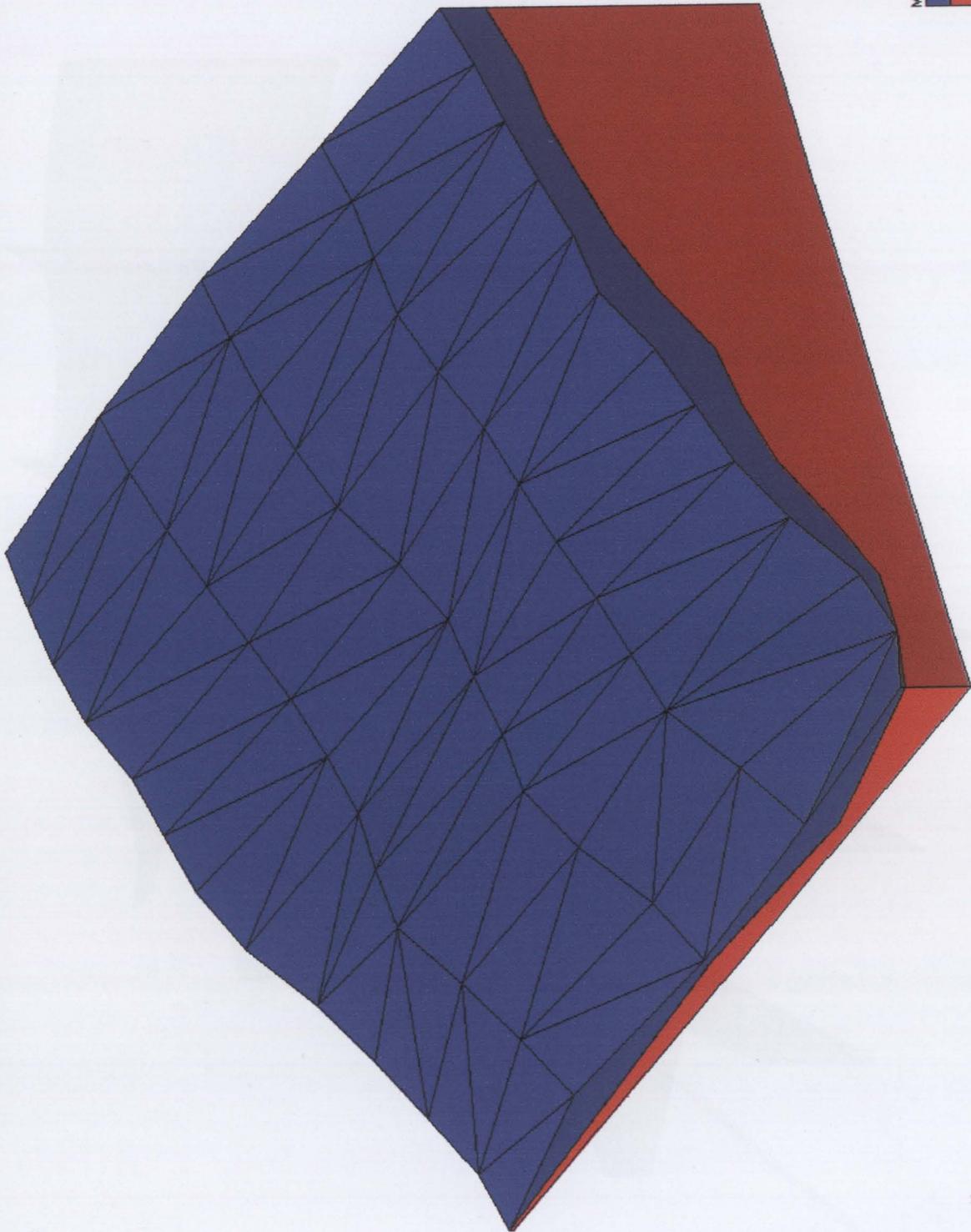


Fig.6.13 – Modelo estratigráfico



Materials
layer1
layer2
fundo



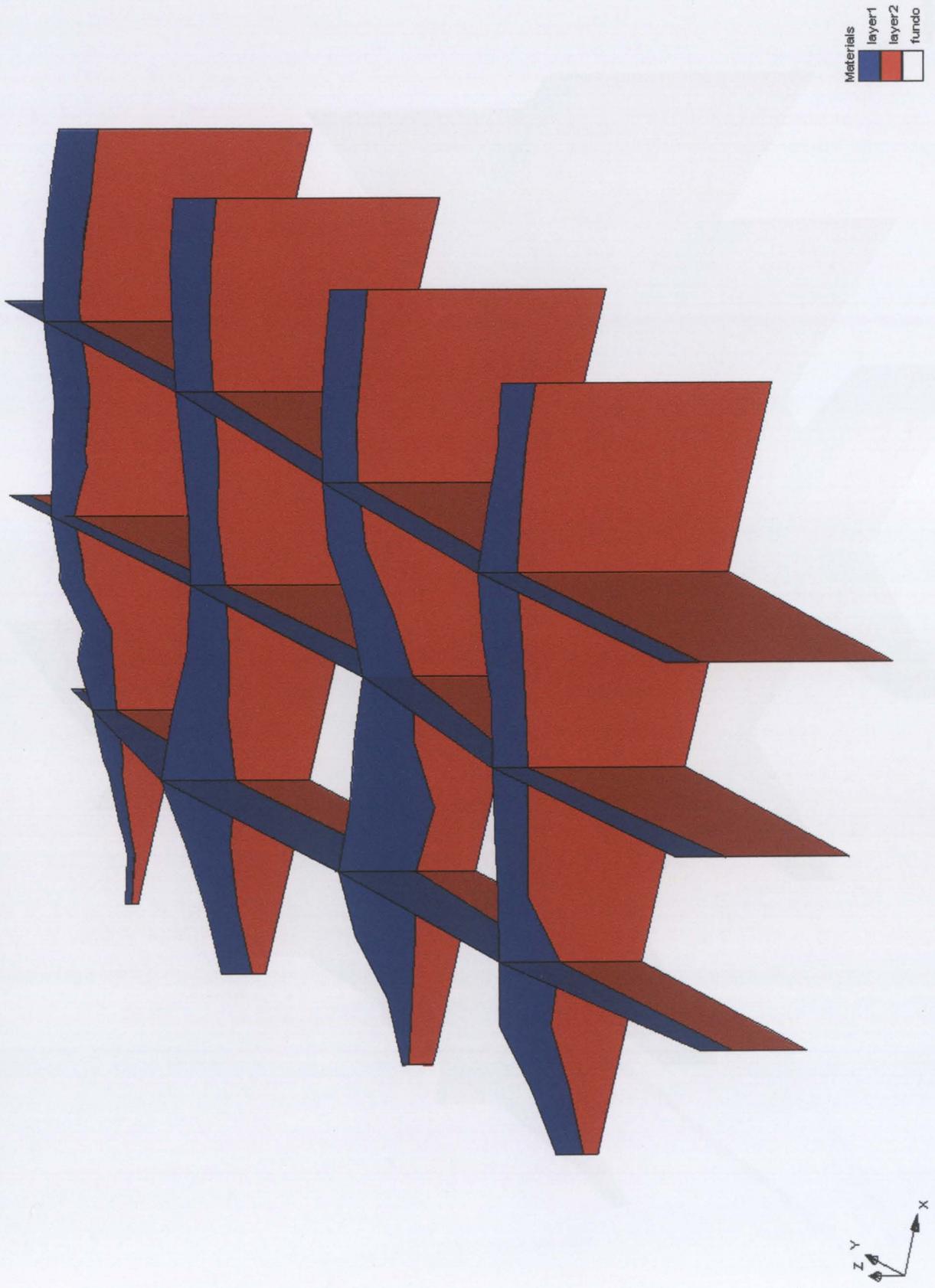
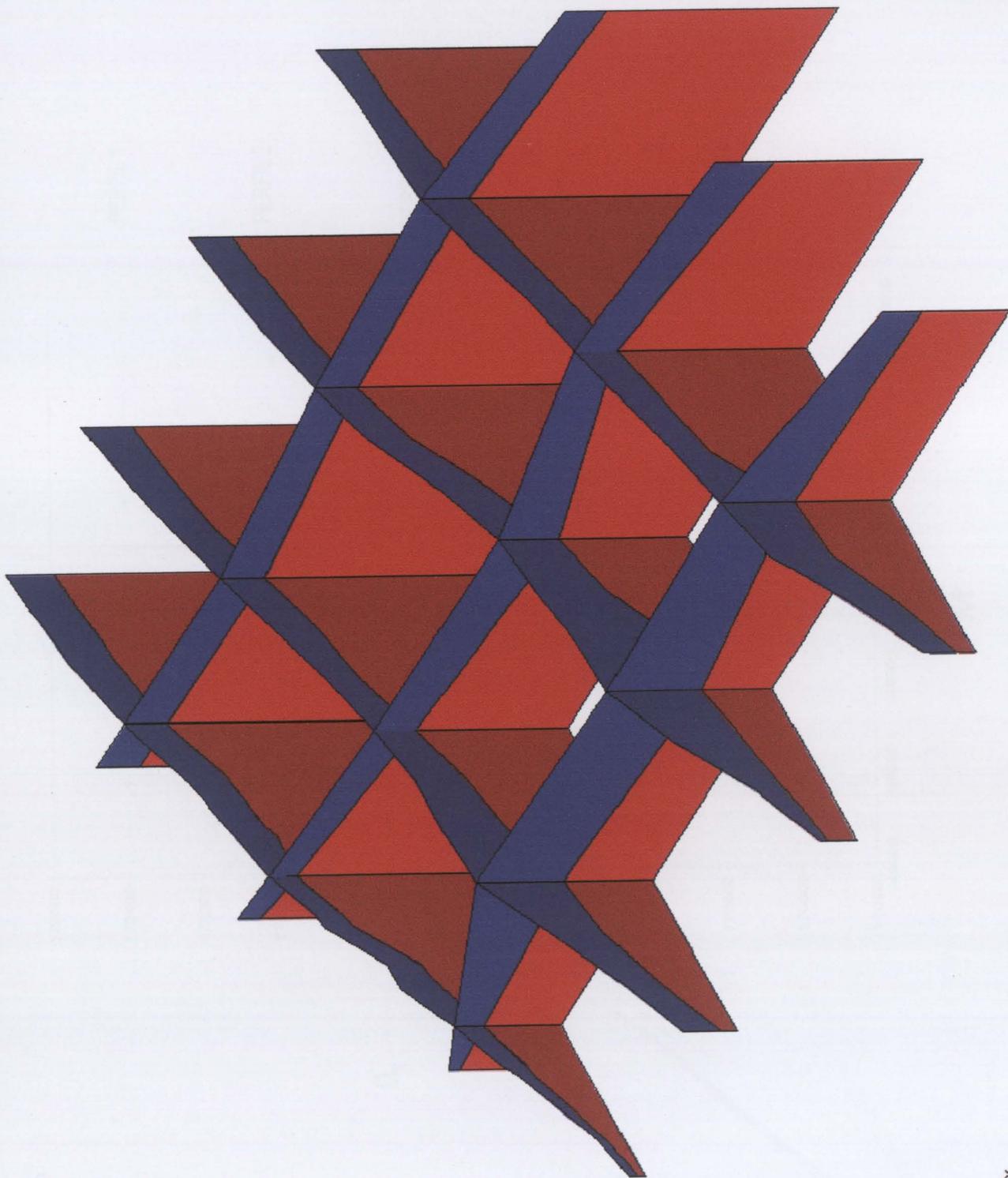


Fig.6.14 – Cortes estratigráficos do modelo

Materials
layer1
layer2
fundo



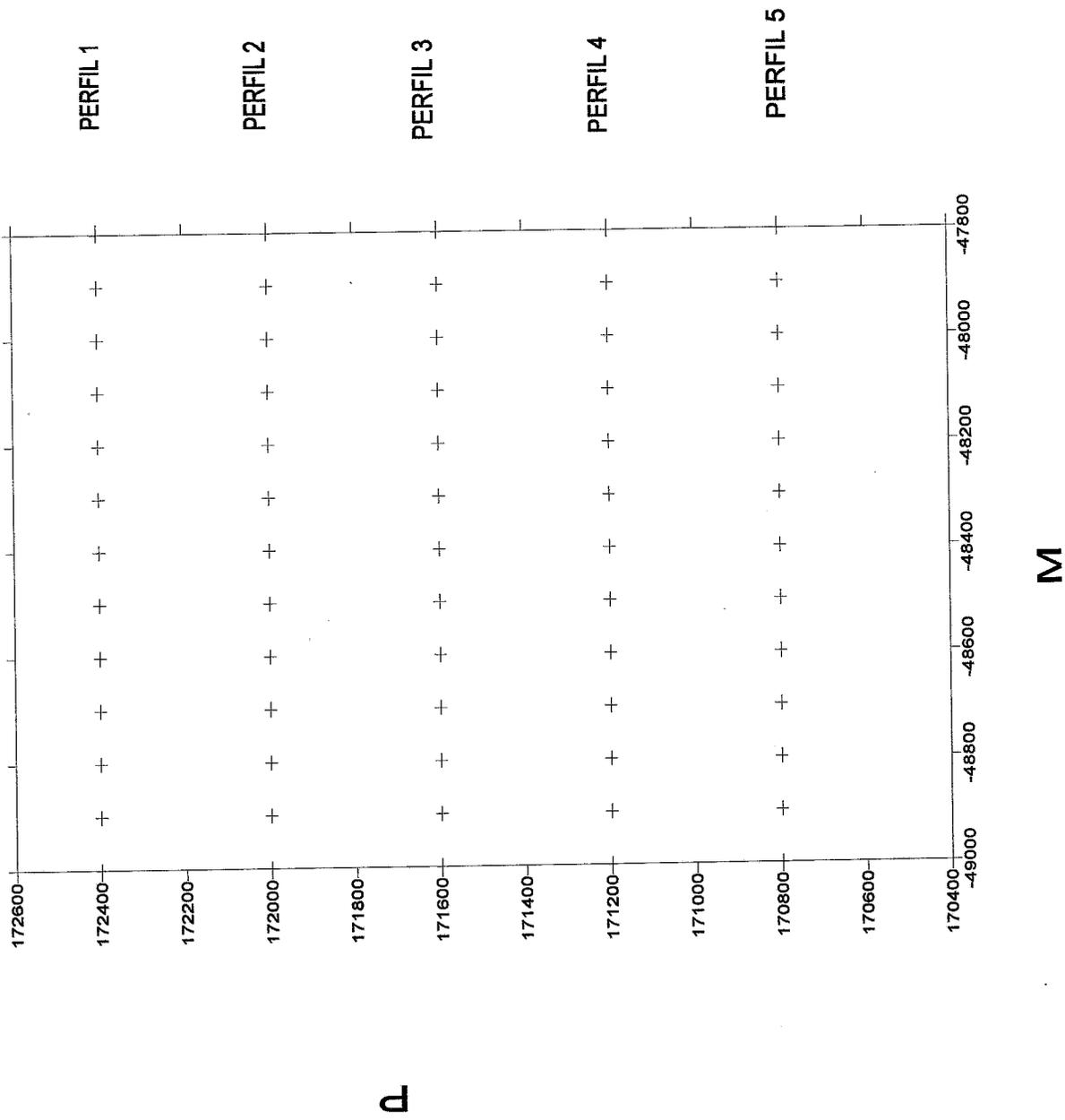


Fig.6.15 -- Esquema de localização dos perfis

Perfil	x	y	z Terreno	z Bedrock
Perfil 5	-47800	170800	28	23.8
Perfil 5	-47900	170800	26.4	22.2
Perfil 5	-48000	170800	25.2	21.5
Perfil 5	-48100	170800	23.8	20
Perfil 5	-48200	170800	22.2	18.4
Perfil 5	-48300	170800	21.5	16
Perfil 5	-48400	170800	18	12.6
Perfil 5	-48500	170800	16	11.8
Perfil 5	-48600	170800	14	10.2
Perfil 5	-48700	170800	10.6	7
Perfil 5	-48800	170800	6	4.2
Perfil 5	-48900	170800	4.2	4.2
Perfil 5	-49000	170800	5	5.5

Perfil	x	y	z Terreno	z Bedrock
Perfil 2	-47800	172000	28	23.4
Perfil 2	-47900	172000	26.8	22.4
Perfil 2	-48000	172000	25	21
Perfil 2	-48100	172000	23	19
Perfil 2	-48200	172000	20.8	16.8
Perfil 2	-48300	172000	18.5	15.4
Perfil 2	-48400	172000	16.8	13
Perfil 2	-48500	172000	15.6	11
Perfil 2	-48600	172000	15.6	9.6
Perfil 2	-48700	172000	15.2	7.2
Perfil 2	-48800	172000	11	6.2
Perfil 2	-48900	172000	7.2	3.8
Perfil 2	-49000	172000	4	0.6

Perfil	x	y	z Terreno	z Bedrock
Perfil 1	-47800	172400	26.2	22
Perfil 1	-47900	172400	25.7	21.3
Perfil 1	-48000	172400	25	20.8
Perfil 1	-48100	172400	23.6	19.7
Perfil 1	-48200	172400	21	17
Perfil 1	-48300	172400	19.7	16
Perfil 1	-48400	172400	18.4	16.3
Perfil 1	-48500	172400	15.5	13.4
Perfil 1	-48600	172400	10.6	8
Perfil 1	-48700	172400	7	6
Perfil 1	-48800	172400	3.8	3.4
Perfil 1	-48900	172400	0.8	0.8
Perfil 1	-49000	172400	-0.4	-0.4

Perfil	x	y	z Terreno	z Bedrock
Perfil 4	-47800	171200	28.4	24.7
Perfil 4	-47900	171200	27.2	24.2
Perfil 4	-48000	171200	26.8	23.2
Perfil 4	-48100	171200	26.3	22
Perfil 4	-48200	171200	24.2	20
Perfil 4	-48300	171200	22	18
Perfil 4	-48400	171200	20	16.2
Perfil 4	-48500	171200	18.2	14.6
Perfil 4	-48600	171200	16.2	13
Perfil 4	-48700	171200	14.6	8
Perfil 4	-48800	171200	13	7.4
Perfil 4	-48900	171200	8	3.8
Perfil 4	-49000	171200	3.8	0.8

Perfil	x	y	z Terreno	z Bedrock
Perfil 3	-47800	171600	29	25
Perfil 3	-47900	171600	28	24
Perfil 3	-48000	171600	26.8	23
Perfil 3	-48100	171600	25.2	21.3
Perfil 3	-48200	171600	23	19
Perfil 3	-48300	171600	19	14.4
Perfil 3	-48400	171600	16.2	10.7
Perfil 3	-48500	171600	15.5	9
Perfil 3	-48600	171600	14.4	7
Perfil 3	-48700	171600	14.1	5.6
Perfil 3	-48800	171600	10.7	4.2
Perfil 3	-48900	171600	5.6	3
Perfil 3	-49000	171600	2.5	1.8

Fig.6.16 – Leituras dos perfis estratigráficos do subsolo

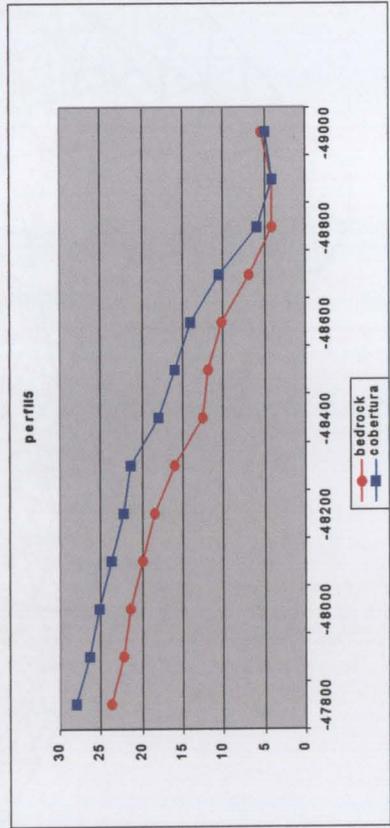
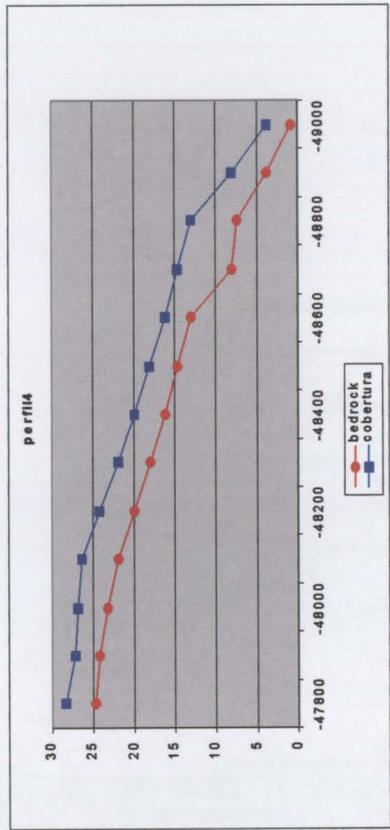
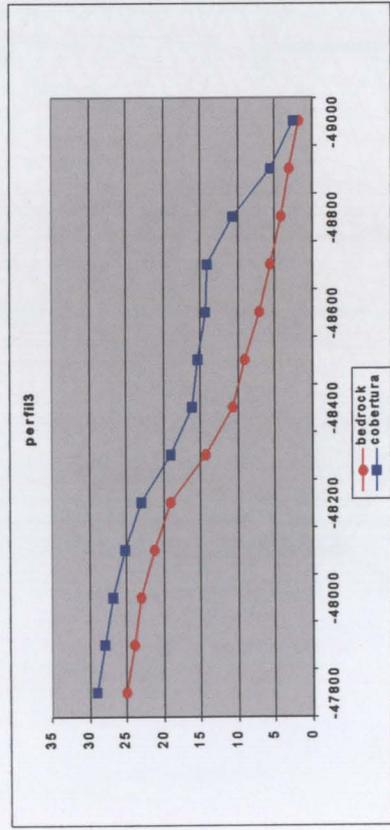
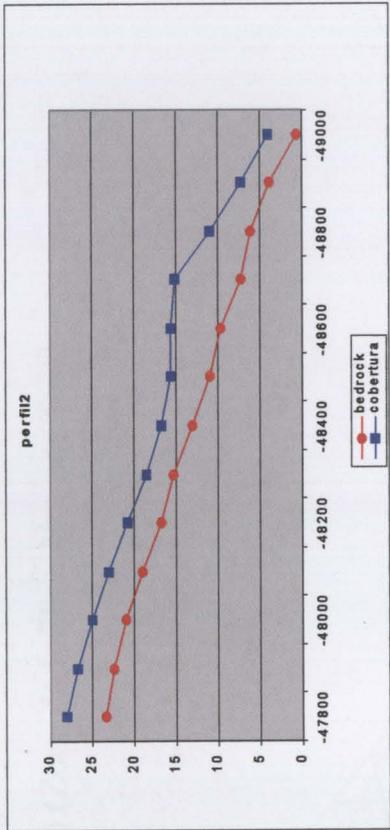
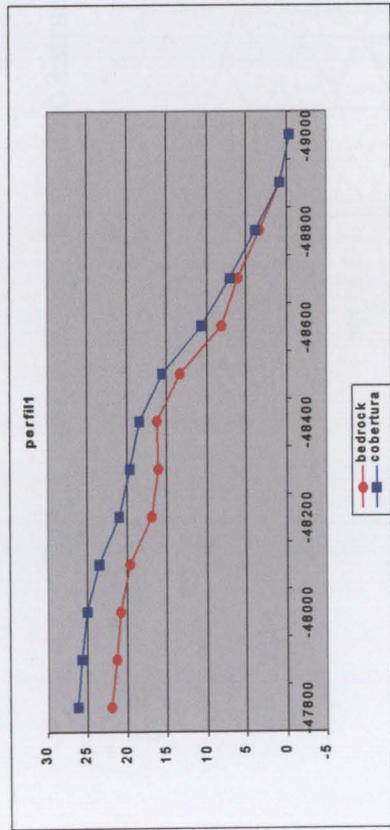


Fig.6.16.1 – Perfis estratigráficos do subsolo.

Dados para a criação do modelo estratiográfico (Zona de Infiltração e aquífero)

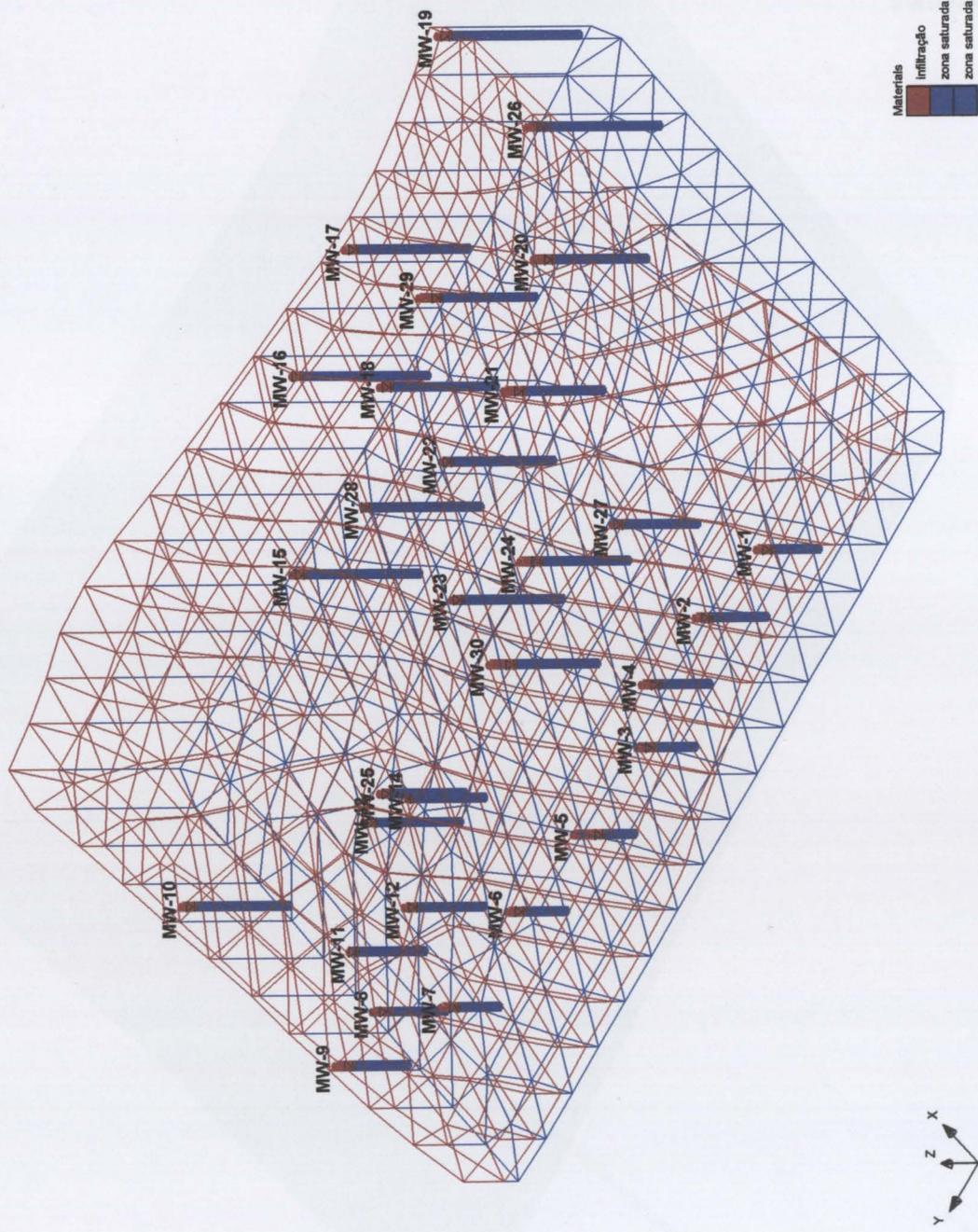


Fig.6.17.1 – Rede Triangular (TIN) do modelo hidrogeológico

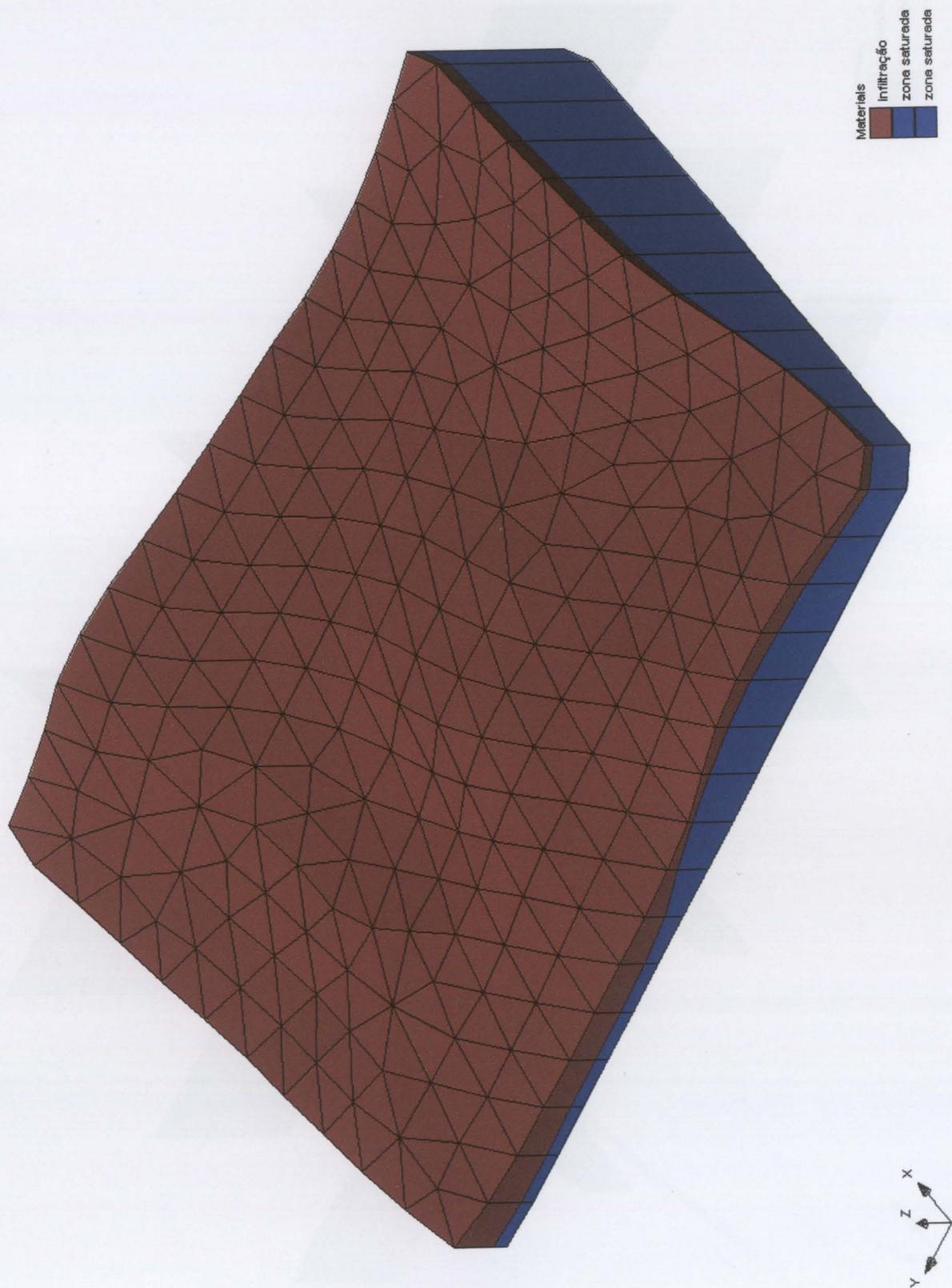


Fig.6.17.2 — Modelo hidrogeológico (Zona de Infiltração e aquífero) da área de estudo

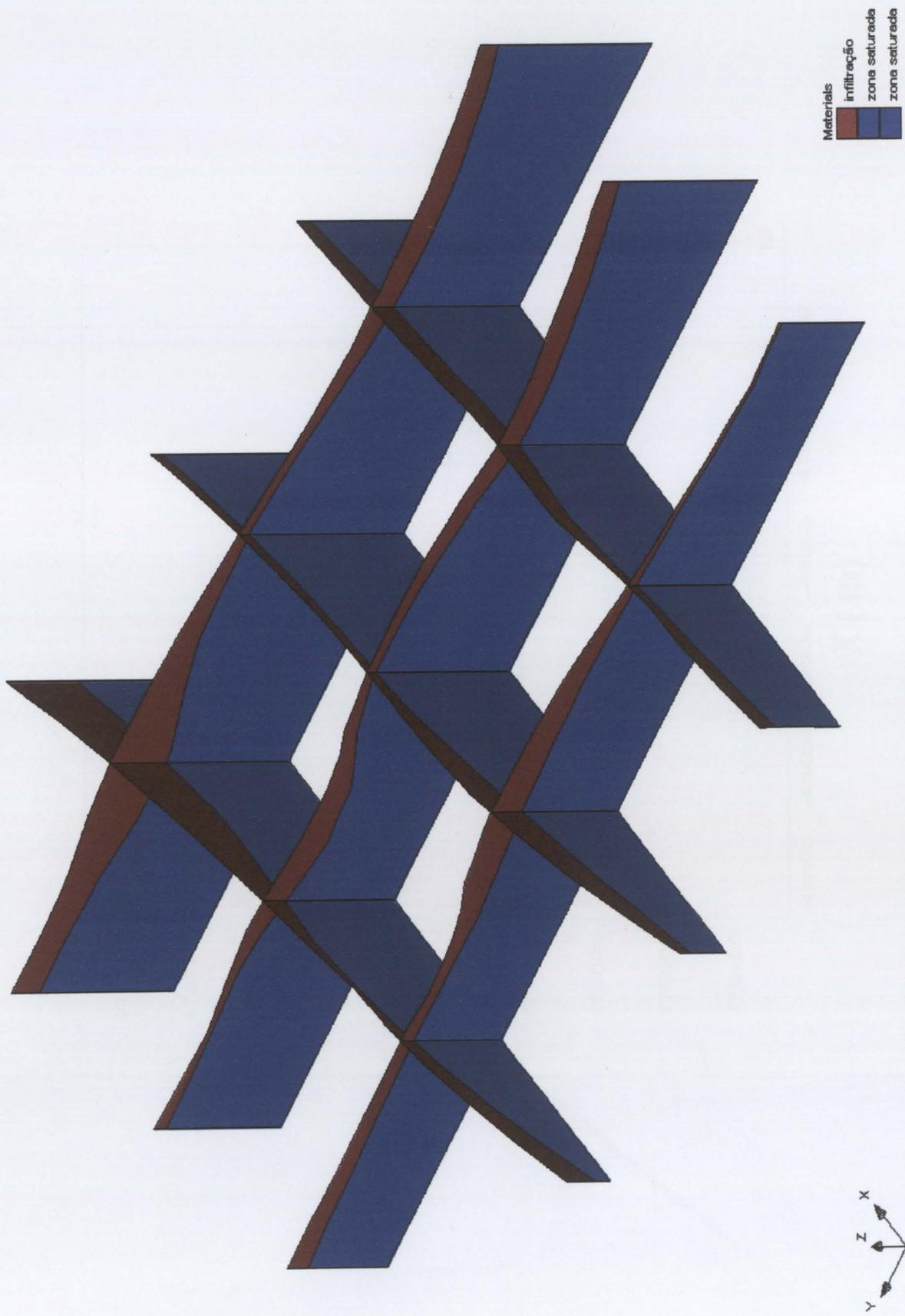


Fig.6.18 – Cortes estratigráficos do modelo hidrogeológico (Zona de Infiltração e aquífero)

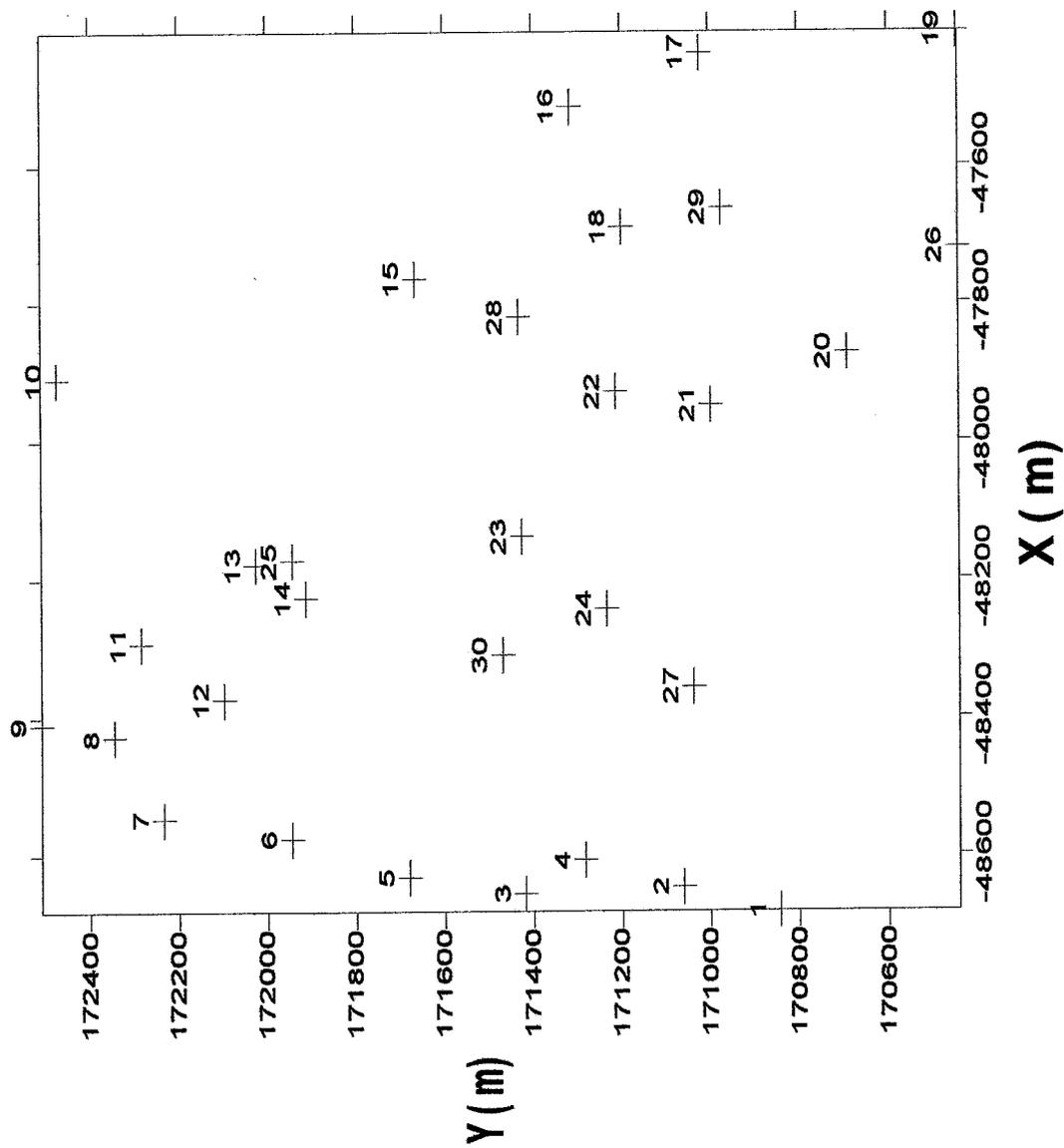


Fig.6.9 – Localização dos piezómetros no terreno da refinaria

Tabela 6.2.1 - Dados Normais Decendiais Estação: porto/ inst... geofísico período: 1961 - 1990

Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp
Jan				Mar											
46.3	6.5	99.0	8.9	50.30	10.5	97.0	10.0	30.3	19.7	93.0	11.0				
60.10	6.7	99.0	9.0	72.20	12.6	97.0	9.8	36.10	22.4	90.0	11.5				
64.40	9.1	99.0	9.9	46.10	12.0	98.0	10.6	45.50	27.6	89.0	11.9				
170.80	22.30	297.00	27.80	168.60	35.10	292.00	30.40	111.90	69.70	272.00	34.40				
56.93	7.43	99.00	9.27	56.20	11.70	97.33	10.13	37.30	23.23	90.67	11.47				
Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp
Abr				Mai				Junh							
44.1	27.5	89.0	11.8	33.5	38.5	72.0	14.2	21.1	46.8	51.0	17.0				
36.00	33.9	84.0	13.3	29.70	43.1	65.0	15.2	12.30	49.1	41.0	18.2				
31.70	36.7	77.0	13.7	25.40	47.6	59.0	15.9	19.80	50.4	36.0	19.0				
111.80	98.10	250.00	38.80	88.60	129.20	196.00	45.30	53.2	146.3	128.0	54.2				
37.27	32.70	83.33	12.93	29.53	43.07	65.33	15.10	17.7	48.8	42.7	18.1				
Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp
Julh				Agos				Set							
7.1	50.2	27.0	19.3	5.6	49.3	11.0	19.7	7.9	38.7	7.0	19.7				
5.20	54.0	20.0	20.1	6.40	44.6	9.0	19.7	20.20	32.3	13.0	18.9				
3.30	56.9	14.0	20.2	9.60	48.8	7.0	20.0	36.10	26.9	26.0	18.3				
15.6	161.1	61.0	59.6	21.6	142.7	27.0	59.4	64.2	97.9	46.0	56.9				
5.2	53.7	20.3	19.9	7.2	47.6	9.0	19.8	21.4	32.6	15.3	19.0				
Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp	Precip	Etp	RAS	Temp
Out				Nov				Dez							
38.2	23.3	37.0	17.2	53.4	11.8	78.0	13.5	53.9	8.2	94.0	10.6				
50.40	18.2	54.0	16.1	61.20	8.9	88.0	12.3	52.30	6.7	96.0	10.0				
42.80	17.9	65.0	15.3	37.20	7.3	90.0	11.1	69.40	6.7	98.0	9.3				
131.4	59.4	156.0	48.6	151.8	28.0	256.0	36.9	175.6	21.6	288.0	29.9				
43.8	19.8	52.0	16.2	50.6	9.3	85.3	12.3	58.5	7.2	96.0	10.0				

Tabela 6.3 - Dados Meteorológicos (Precipitação Mensal), recolhidos no sistema nacional de informação de recursos hídricos

(<http://SNIRH.INAG.PT>) ; Estação: 06/02 – Leça da Palmeira

ANO HIDRICO	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	MÉDIA ANUAL
1979/1980	271.0	76.5	111.5	105.0	73.6	117.3	45.6	93.2	10.2	30.1	25.9	41.2	1001.1
1980/1981	112.4	87.4	25.9	12.6	18.0	146.4	22.3	74.6	41.0	2.1	2.5	34.7	579.9
1981/1982	122.8	0.0	408.5	24.9	68.6	14.0	13.5	67.8	6.4	25.2	34.7	110.9	897.3
1982/1983	43.9	-	49.0	13.8	123.0	16.0	245.7	139.8	27.4	12.2	56.5	29.0	756.3
1983/1984	37.1	213.7	191.9	203.5	35.5	122.8	96.6	90.6	60.4	2.0	28.7	44.8	1127.6
1984/1985	155.8	400.1	117.4	184.8	183.7	103.5	104.5	40.0	57.5	18.8	4.0	1.0	1371.1
1985/1986	24.0	189.4	295.9	155.8	225.0	53.0	75.3	78.7	46.7	0.0	19.0	145.9	1308.7
1986/1987	73.9	173.5	91.4	102.4	179.8	113.5	160.5	6.6	38.1	7.7	36.0	114.0	1097.4
1987/1988	332.8	53.7	206.5	254.0	105.6	12.0	109.0	107.6	77.7	71.0	0.0	12.0	1341.9
1988/1989	171.8	42.5	20.0	34.5	145.0	95.7	106.2	69.1	20.0	1.8	23.0	1.5	731.1
1989/1990	121.5	348.5	251.2	121.6	47.0	4.0	36.7	8.0	24.0	4.0	18.0	16.0	1000.5
1990/1991	356.7	127.5	120.0	195.0	132.0	336.0	30.5	45.4	65.2	20.0	15.0	27.0	1470.3
1991/1992	104.5	171.0	152.0	86.5	27.0	20.0	73.5	130.0	45.0	0.0	31.0	75.0	915.5
1992/1993	174.0	92.5	176.0	71.0	0.0	56.0	209.5	213.0	103.0	0.0	2.0	82.0	1179.0
1993/1994	288.0	131.7	86.2	207.9	140.2	22.7	45.3	173.9	13.3	0.5	40.8	60.0	1210.5
1994/1995	91.4	231.8	95.4	113.2	-	6.0	72.0	76.1	0.0	12.8	0.0	-	698.7
													1042.9
MÉDIA MENSAL	155.10	156.0	149.9	117.9	100.3	77.4	90.4	88.4	39.7	13.0	21.1	53.0	88.52
Nº de valores	16.0	15.0	16.0	16.0	15.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	15.0	
Min	24.0	0.0	20.0	12.6	0.0	4.0	13.5	6.6	0.0	0.0	0.0	1.0	
Max	356.7	400.1	408.5	254.0	225.0	336.0	245.7	213.0	103.0	71.0	56.5	145.9	

PARTE III

MODELAÇÃO

RESULTADOS E CONCLUSÕES

CAPÍTULO 7 – MODELAÇÃO MATEMÁTICA DO ESCOAMENTO NO AQUÍFERO

7.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os modelos de simulação mais conhecidos (MODFLOW, FEFLOW, FEMWATER, etc) foram divulgados principalmente na década de 90. No entanto, o seu desenvolvimento iniciou-se muito antes, quando a capacidade de cálculo era insignificante quando comparada com a actual. Por essa razão esses modelos foram vocacionados para aplicações específicas. A divulgação dos métodos numéricos permitiu o aparecimento de ferramentas de simulação aplicáveis em várias áreas da mecânica dos fluídos

A modelização matemática do escoamento da água subterrânea permite não só simular condições complexas de fluxo, como permite quantificar o efeito da variação de parâmetros incertos tais como a condutividade hidráulica, a espessura do aquífero, a porosidade, transmissividade, etc. Além disso a trajectória dos contaminantes depende não só das características do transporte (advectivo, dispersivo e difusional) como também de factores condicionantes do seu destino ambiental (retardação, atenuação e incremento da mobilidade).

A circulação da água no solo rege-se pelas leis gerais da mecânica dos fluídos (conservação de massa, conservação da quantidade de movimento e conservação da energia). O escoamento subterrâneo pode ser descrito através duma equação diferencial do segundo grau, derivada da equação de Darcy associada à equação de conservação de massa, cuja dedução pode ser consultada em qualquer bom livro de texto sobre águas subterrâneas, e também no glossário desta tese.

7.2 PRINCIPAIS TIPOS DE MODELOS

Os modelos de fluxo de água subterrânea podem ser categorizados em três diferentes grupos: (i) modelos analógicos, (ii) modelos físicos e (iii) modelos matemáticos.

Modelos analógicos: Inicialmente usavam-se os modelos analógicos para simular o fluxo de água subterrânea, mas raramente as soluções analíticas conseguem responder a situações específicas, com condições fronteira arbitrárias; orientam-se por leis físicas parecidas às que regem o comportamento do sistema do fenómeno natural a caracterizar e/ou interpretar. Baseiam-se em fórmulas simples, não admitem heterogeneidades e oferecem uma solução exacta quando se verificam integralmente os pressupostos utilizados no cálculo. Antes do advento generalizado dos computadores as situações especiais eram aproximadas primeiro por métodos analógicos e mais tarde por métodos analíticos que requeriam conhecimentos matemáticos relativamente avançados e exigiam cálculos extensos. Actualmente não se utilizam a não ser para objectivos didácticos.

Modelos físicos: Posteriormente, à fase dos modelos analógicos, passaram-se a utilizar também os físicos, como é o caso dos modelos laboratoriais e das “*sandbox*” (Ex. tanques de areia e de água para simulação de sistema de fluxo) que têm sido muito usados para vários estudos, pois são modelos à escala⁴, reproduzindo em miniatura um fenómeno natural; utilizam-se tanques de areia para simular o movimento de líquidos densos e não aquosos, acima e abaixo do nível freático. O problema que apresentam é que o comportamento dos materiais utilizados, assim como a sua escala, não reflectem em muitos casos o sistema real, constituindo uma aproximação grosseira deste.

Modelos matemáticos: Existem dois tipos de modelos matemáticos: “*closed form solutions*” e os modelos numéricos. No decorrer das duas últimas décadas, com a vulgarização dos computadores de alta velocidade, e em particular com a vulgarização

⁴ Um modelo à escala é feito pelos mesmos materiais que constituem o sistema natural.

dos computadores pessoais, os modelos numéricos têm sido largamente utilizados, passando a ser possível recorrer a programas genéricos, que se baseiam em métodos numéricos ou numéricos – analíticos para resolver a equação diferencial que descreve o fluxo de água subterrânea recorrendo-se a uma discretização do espaço por meio de elementos finitos celulares. São os mais utilizados na hidrogeologia e na investigação e gestão de aquíferos contaminados. Podem ser utilizados para simular diferentes processos, nomeadamente:

- a) Modelos de fluxo: são modelos hidrogeológicos clássicos, que dão informações sobre a distribuição do potencial hidráulico no espaço e no tempo para cada uma das células definidas no modelo (Ex. cálculo dos raios de influência dos cones de depressão de um campo de extracção);
- b) Modelos de transporte de massa: baseiam-se no sistema de fluxo definido anteriormente, e permitem calcular a concentração e estabelecer a evolução de uma determinada espécie química no espaço e no tempo (Ex. a evolução de uma pluma de contaminação provocada pela rotura de um tanque subterrâneo);
- c) Modelos de transporte de calor: a partir do modelo de fluxo estabelecido, permite obter a evolução das temperaturas (intercâmbio de calor) de cada uma das unidades discretizadas do sistema no espaço e no tempo. A sua aplicação em hidrogeologia é mais limitada, sendo de uso mais frequente no campo da geotermia onde se dá o aproveitamento do gradiente geotérmico terrestre e nos sistemas hidrotermais para aproveitamento energético.

7.2.1 MODELOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Um modelo de escoamento de água subterrânea é uma ferramenta que pretende reproduzir o comportamento de um sistema natural, e cujo objectivo é permitir o estudo e análise do mesmo sob diferentes condições, permitindo assim obter uma visão do conjunto de processos naturais que nele podem actuar, e analisar a incidência de cada

um dos factores ou variáveis nele intervenientes, podendo-se prever o seu comportamento e resposta quando submetido a uma situação de perturbação determinada.

Os modelos de água subterrânea podem ser utilizados para o estudo do escoamento em regime permanente e transitório dos aquíferos, abordando em termos gerais o processo de escoamento de água subterrânea, o transporte de contaminante, o fluxo na zona não saturada, a atenuação natural, o transporte de NAPL, a análise de testes de bombagem e eventualmente processos de deformação (subsistência de solos) em aquíferos induzidos por captações de água subterrânea.

A modelação matemática do fluxo de água subterrânea e do transporte de contaminantes pode representar uma importante ferramenta para a construção de sistemas de reabilitação baseados na extracção e tratamento de águas subterrâneas.

A característica comum das aproximações numéricas é que transformam um conjunto de equações diferenciais num conjunto de equações governativas. Ou seja, as soluções numéricas para as equações de escoamento, transporte de massa com energia necessitam de ser reformuladas numa forma algébrica. As equações reformuladas são aproximações numéricas e as respostas que se obtém são também aproximações. As equações aparecem geralmente em forma matricial e são resolvidas num computador digital.

Na sua forma mais generalista o fluxo de água subterrânea num aquífero saturado não confinado pode ser descrito pela equação seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) + Q = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{Eq.7.2})$$

em que k_x , k_y , e k_z , são as condutividades hidráulicas na forma tridimensional ao longo dos eixos x , y e z , h a altura piezométrica, S_s o coeficiente de armazenamento específico, Q o caudal que entra ou sai do sistema, e t o tempo.

No caso bi-dimensional a terceira parcela do primeiro membro não existe e pode-se multiplicar a equação pela espessura da camada (b) trabalhando-se com o valor das transmissividades (T_i) e do coeficiente de armazenamento (S) podendo assim a equação (7.2) ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(T_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(T_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + Q \cdot b = S \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{Eq.7.3})$$

onde

$S = S_b \cdot b$ define o coeficiente de armazenamento

T_x , T_y e T_z são as transmissividades do aquífero.

$Q \cdot b$ é o caudal por unidade de área que está a ser extraído do aquífero ($Q \cdot b$ tem sinal positivo) ou que está a ser adicionado ($Q \cdot b$ tem sinal negativo).

Se se considerar fontes e/ou sumidouros a equação(7.2) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} - R^* \quad (\text{Eq.7.4})$$

onde: k_x , k_y , e k_z são os componentes do tensor da condutividade hidráulica, S_s é o coeficiente de armazenamento específico, t é o tempo, R^* um termo geral que define o volume de fluxo que entra/sai para o sistema por unidade de volume de aquífero e por unidade de tempo nas fontes/sumidouros (“*sink/source*”), sendo intrinsecamente positivo no caso das recargas e negativo no caso dos sumidouros.

7.2.1.1 MODELOS NUMÉRICOS

Actualmente na grande maioria dos problemas hidrogeológicos analisados torna-se impraticável qualquer tratamento analítico devido, principalmente, às geometrias e condições de contorno a que os problemas estão submetidos, mesmo para aqueles casos onde as equações diferenciais governativas já se encontram bastante simplificadas. Daí a grande importância dos métodos numéricos.

Os modelos numéricos são modelos que requerem uma discretização espacial e temporal e suportam heterogeneidades. Resolvem a equação diferencial da continuidade

mediante matrizes em cada uma das unidades (células) em que se encontra discretizado o sistema a simular. Os modelos numéricos mais utilizados para o fluxo de água subterrânea são os métodos dos *elementos-finitos* e das *diferenças-finitas*. Basicamente, a diferença entre estes métodos reside na forma como é feita a discretização do domínio para resolução da equação diferencial.

7.2.1.1.1 Método das Diferenças-Finitas

O método das *diferenças-finitas* consiste em dividir o espaço bi-dimensional em células rectangulares (que seriam paralelepípedicas no caso tridimensional), substituindo todo o domínio físico do problema por um conjunto de pontos discretos estruturados em forma de grelha e estabelecendo a hipótese aproximativa que, dentro de cada célula, são constantes as propriedades e as variáveis do aquífero (transmissividades, o nível piezométrico e o fluxo); a discretização é feita por um elemento que define uma área e a solução obtida deve ser interpolada para os outros pontos. A ideia geral do método de diferenças finitas é a discretização do domínio e a substituição das derivadas parciais presentes na equação diferencial por aproximações, baseadas em expansões das séries de Taylor na região dos pontos de interesse, envolvendo somente valores numéricos da função. O sistema de equações algébricas formado por tal procedimento é então resolvido aplicando-se as condições de contorno do problema.

Existem duas variantes da grelha de diferenças finitas: (i) Malha centrada e (ii) Bloco centrado, “point-centered” e “block-centered” na terminologia anglo-saxónica. A figura 7.1 (A e B) ilustra duas variantes de uma grelha de diferenças finitas. Associadas as grelhas estão os pontos (nós), onde são resolvidas as equações para obter os valores desconhecidos. Na grelha de bloco centrada (figura 7.1.A) temos os nós situados no centro da grelha, ao passo que no de malha centrada (figura 7.1.B) os pontos estão situados na intersecção das linhas que constituem a grelha. O tipo de grelha a utilizar em determinado modelo depende das condições de fronteira impostas. Grelhas do tipo *bloco centrado* são mais utilizadas quando se especifica o fluxo na fronteira do modelo;

ou seja impõe-se um determinado nível piezométrico na fronteira; a grelha de *malha centrada* é mais conveniente para situações onde se especifica a carga na fronteira.

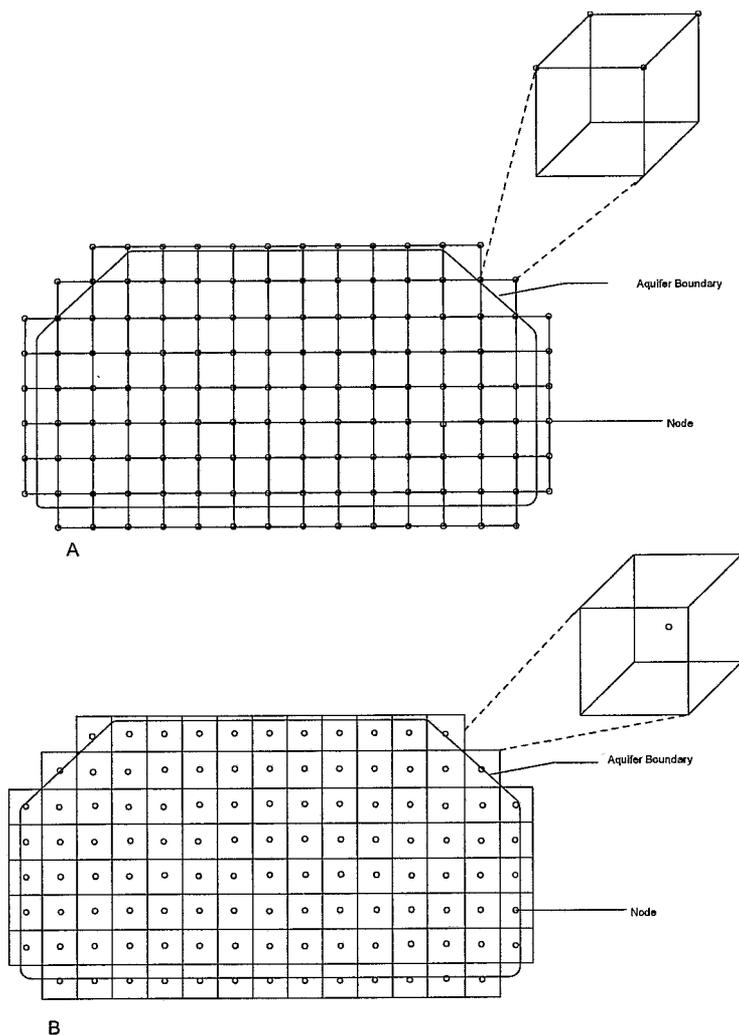


Fig.7.1 – Grelhas de diferenças finitas num aquífero. A - Bloco centrado. B - Malha centrada

Sempre que se pretenda particularizar determinada zona, utilizam-se malhas de dimensão desigual nas tais zonas que se querem pormenorizar, como é o caso das zonas onde estão instalados os poços, bastando para as imediações regionais uma representação mais grosseira, sendo os polígonos particularmente adequados para definir fronteiras genéricas, tais como zonas de alta, média ou baixa recarga do modelo.

A principal dificuldade do método das diferenças finitas consiste na sua aplicação para problemas que apresentam um domínio físico composto por formas geométricas intrincadas, pois, neste caso, tem-se dificuldades no estabelecimento adequado da malha a ser utilizada para a discretização. Outra dificuldade surge na aplicação das condições de contorno que, em alguns casos, são tratadas de forma iterativa.

7.2.1.1.2 Método dos Elementos-Finitos

No método dos *elementos-finitos* faz-se a discretização do domínio físico do problema em células poligonais tipicamente triangulares, mas não obrigatoriamente. Na rede triangular os triângulos intersectam-se nos pontos nodais sobre os quais é equacionado o sistema de equações algébricas resultante, onde as variáveis desconhecidas como as cargas hidráulicas são calculadas, e cujo valor em cada célula será determinado por interpolação entre os pontos nodais, sendo a solução obtida correspondente a todo domínio.

Este método oferece a vantagem de ser muito mais flexível em termos de simulação da geometria do sistema aquífero, pelo facto de se poder refinar a malha num ponto onde exista uma grande variação do parâmetro a medir. Tal método foi gerado com o intuito de melhor representar problemas que possuem domínios físicos de geometria intrincada e de forma a simplificar as aplicações das condições de contorno associadas, eliminando assim algumas das dificuldades do método das diferenças finitas. A tabela seguinte apresenta em síntese conclusiva uma comparação entre os dois métodos

Tabela 7.1 – Diferenças entre métodos numéricos

Método	Vantagens
<i>Diferenças-finitas</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Conservam a massa; - Intuitivo, simples, conhecido e comprovado, fácil de programar - Mais programas disponíveis no mercado
<i>Elementos-finitos</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Discretização mais detalhada é feita somente em zonas de interesse; - Poços podem ser representados como nós discretos; - Boa adaptação a geologia complexa; - Tensor de condutividades (k) totalmente representado.

7.2.2 METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE UM MODELO NÚMÉRICO

Para definição do movimento da água num aquífero por intermédio dos métodos numéricos é necessário levar-se em consideração o seguinte:

- Descrição geométrica do aquífero;
- Descrição dos parâmetros físicos do meio em cada ponto do domínio, como é o caso da permeabilidade, transmissividade, coeficiente de armazenamento, porosidade de drenagem, etc;
- Leis que regem o movimento da água;
- Condições de fronteira do sistema;
- Condições iniciais;
- Descrição de acções exteriores ao sistema.

7.2.2.1 FASES PARA A ELABORAÇÃO DE UM MODELO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA: VISÃO GERAL

Para a elaboração de um modelo matemático de fluxo de água subterrânea há que executar-se uma série de etapas que são as seguintes:

- 1) Em primeiro lugar definir os objectivos a alcançar, sendo o objectivo primordial a simulação do escoamento de água subterrânea e/ou os processos de transporte de contaminantes que possam ocorrer no modelo, para que posteriormente seja possível submeter-se o sistema natural a simular a perturbações determinadas (bombagens, injeções, barreiras hidráulicas ou físicas, etc) e prever o resultado, obtendo-se mediante a consideração de diferentes opções disponíveis uma solução óptima do ponto de vista da efectividade da descontaminação e de viabilidade económica da mesma;
- 2) Em seguida, realiza-se a recolha de dados geológicos e hidrogeológicos disponíveis para a construção do modelo. Esta informação deverá permitir obter uma visão mais tridimensional da zona de estudo, caracterizando espacial e temporalmente na medida do possível, os parâmetros geológicos, hidrogeológicos e hidrodinâmicos do subsolo;
- 3) Há que levar em conta, que na maioria dos casos a etapa de aquisição de dados pode consumir a maior parte dos recursos disponíveis, tanto do ponto de vista temporal como económico, pois é preciso ter em conta que um modelo será tanto mais perfeito quanto melhor e mais numerosos são os dados iniciais disponíveis.
- 4) Uma vez caracterizado o sistema a modelar procede-se à construção do modelo conceptual que simplifica as características do mesmo. Nesta fase, em que se faz a elaboração e estruturação do modelo de água subterrânea poder-se-á converter o modelo conceptual obtido num modelo matemático, onde, todos os parâmetros se encontram discretizados mediante uma malha tridimensional que estrutura o sistema em células, tendo cada uma das células as suas características bem definidas

(porosidades, potencial hidráulico, condutividades, concentração, etc.). Neste, há que garantir que a grelha, as condições de fronteira que delimitam o sistema (presença de limites de carga constante como rios ou lagos, fronteiras impermeáveis, etc.) e as condições iniciais estejam em conformidade com o modelo conceptual. Uma vez obtido o modelo de água subterrânea procede-se à verificação⁵, à calibração⁶ (qualitativa e quantitativa) e à sua validação⁷

Finalmente pode-se utilizar o modelo obtido para simular os efeitos de diferentes situações de perturbação, tais como a submissão do aquífero a extracções de água (bombagem) mediante sistemas de captações, implementação de barreiras hidráulicas, drenos, libertação de contaminantes e visualização da sua evolução espaço-temporal, entre outros.

7.3 SELECÇÃO DO MODELO

Baseando-se na complexidade das propriedades hidrogeológicas e do transporte de contaminante adoptou-se uma modelação matemática do escoamento superficial, atendendo os seguintes objectivos:

- Caracterização do comportamento do aquífero numa perspectiva hidrodinâmica, quantificando as suas principais variáveis, obtendo-se assim, uma aproximação do tipo de transporte de poluentes que o caracterizam.
- Servir de suporte na determinação de medidas de controlo hidráulico da contaminação, através de cenários de contenção ou de recuperação das áreas afectadas pela poluição.

⁵ Este é um processo meramente qualitativo de teste da capacidade do modelo para simular casos simples e reagir às alterações de parâmetros.

⁶ Tem como objectivo a escolha de um conjunto de parâmetros que melhor reproduzem os dados iniciais.

⁷ Serve verificar a capacidade de previsão do modelo mediante iterações com um conjunto de parâmetros calibrados ou por comparação com outros modelos que já tenham sido objecto de verificação e validação.

- A modelação matemática deve permitir ainda simular, baseando-se nas propriedades do aquífero e do contaminante, a contenção da pluma de contaminação, recorrendo-se por exemplo, a sistemas de bombagem e tratamento.
- Através da modelagem é possível ainda simular, baseando-se nas propriedades do aquífero e do contaminante, a contenção da pluma de contaminação, recorrendo-se por exemplo, a sistemas de bombagem e tratamento.

A modelação do escoamento na área de estudo foi efectuada recorrendo-se ao MODFLOW, cujas características, se apresentam sintetizadas nos parágrafos seguintes.

7.3.1 MODFLOW

O modelo de fluxo de água subterrânea seleccionado para este estudo foi desenvolvido pelo U.S. Geological Survey (Mc Donald and Harbaugh, 1988).

O MODFLOW é um modelo de fluxo de água subterrânea de *diferenças-finitas*, que permite simular o escoamento em sistemas uni, bi e tridimensionais, em aquíferos confinados e não-confinados, em regime de fluxo transitório ou permanente. Existem alguns módulos que utilizam a formulação dos *elementos-finitos*.

No MODFLOW, o domínio do estudo está dividido numa malha centrada no centro das células (“*block-centered grid*”, na terminologia anglo-saxónica), permitindo representar sistemas anisotrópicos, heterogéneos e estratificados.

A representação matemática das equações de fluxo das *diferenças-finitas* é definida no modelo nos pontos chamados *nós*. Cada *nó* encontra-se no centro de uma *célula* na qual as propriedades hidráulicas do aquífero são definidas (condutividade hidráulica, cargas hidráulicas e coeficientes de armazenamento). Pode simular aquíferos confinados e não-confinados sobre condições de fluxo em regime estacionário (“*steady-state*”) e em regime transitório.

O programa está dividido em módulos, que são agrupados por funções e em pacotes para simular sistemas como o dos drenos, furos, e áreas de recarga. Cada “package” é responsável por simular uma parte do sistema hidrológico.

A representação conceptual da estrutura do aquífero no modelo é conseguida através da sua individualização em diferentes camadas, que permitem simular uma combinação de níveis confinados e não-confinados, em diferentes regimes de perturbação, variáveis e constantes. A descritização do aquífero é feita por células definidas por linhas, colunas, e em camadas.

7.3.1.1 FORMULAÇÃO DO MODFLOW

7.3.1.1.1 Equações que governam o fluxo

As equações que governam o movimento tri-dimensional da água subterrânea, de densidade constante, através dos poros do material, sob condições de não equilíbrio em meios anisotrópicos e heterogéneos, pode ser descrita pela equação diferencial (7.2), cuja dedução pode ser consultada em Ruston and Redshaw, 1979, entre outros. Esta equação em conjunto com as especificações do fluxo e/ou condições de fronteiras do sistema de aquífero, assim como as especificações das condições de carga inicial, constituem a representação matemática do sistema de fluxo da água subterrânea.

O desenvolvimento da equação do fluxo de água subterrânea pelo modelo de diferenças finita, baseia-se na aplicação da equação da continuidade: o somatório de todos os fluxos que entram ou saem da célula deverá ser igual à quantidade de água armazenada no interior da célula. Sob consideração, que a densidade da água subterrânea é constante, a equação de continuidade que expressa o balanço de fluxo na célula é:

$$\sum Q_i = SS \frac{\Delta h}{\Delta t} \Delta V \quad (\text{Eq.7.5})$$

onde,

Q_i – representa qualquer caudal genérico que entra ou sai da célula [$L^3.T^{-1}$];

SS – é um coeficiente de armazenamento específico na formulação em diferenças finitas, cuja definição é equivalente a do coeficiente S_s na equação (7.2), isto é, o volume de água que pode ser injectado por unidade de volume do material aquífero por unidade de mudança de carga piezométrica [L^{-1}];

ΔV – é o volume da célula [L^3]; e

Δh – é a variação da carga piezométrica ao longo do intervalo de tempo Δt .

O termo direito da equação é igual ao volume de água que se armazena ao longo do intervalo de tempo Δt dada uma variação de carga Δh .

Caso seja considerado o regime estacionário, a equação que governa o fluxo horizontal de água subterrânea pode ser resolvida utilizando a representação de diferenças finitas centrada nos blocos. O aquífero é discriminado em blocos rectangulares com os respectivos nós nos centros de cada bloco; e uma aproximação discreta da equação governativa é obtida calculando-se as cargas nos nós:

$$\Delta T \Delta h + W = \frac{1}{\Delta x_i} \left\{ \left[T_{xx(i+1/2,j)} \frac{(h_{i+1,j} - h_{i,j})}{\Delta x_{i+1/2}} \right] - \left[T_{xx(i-1/2,j)} \frac{(h_{i,j} - h_{i-1,j})}{\Delta x_{i-1/2}} \right] \right\} + \frac{1}{\Delta y_j} \left\{ \left[T_{yy(i,j+1/2)} \frac{(h_{i,j+1} - h_{i,j})}{\Delta y_{j+1/2}} \right] \right\} - \left\{ \left[T_{yy(i,j-1/2)} \frac{(h_{i,j} - h_{i,j-1})}{\Delta y_{j-1/2}} \right] \right\} + W_{i,j} = 0$$

(Eq.7.6)

onde o índice i é o índice para a discretização na direcção x e o índice j o índice para a discretização na direcção y . o termo Δx_i é a dimensão x de todos os blocos na localização x correspondente a i o termo $\Delta x_{i+1/2}$ é a distância entre o nó (i,j) e o nó $(i+1,j)$, para todo o i : $\Delta x_{i+1/2} = (\Delta x_i + \Delta x_{i+1})/2$. E o mesmo acontece, analogamente, para o termo Δy na equação (7.6).

O modelo de fluxo saturado de McDonald e Harbaugh (MODFLOW, 1998) resolve uma equação tri-dimensional análoga à (7.6), onde W inclui o fluxo vertical entre as camadas e depende da diferença entre a carga $h_{i,j}$ e as cargas das camadas adjacentes.

7.3.1.1.2 Equações que governam o transporte

Assim como para o escoamento, as equações que modelam o transporte são derivadas com base nas leis da continuidade de fluxo e de massa.

Segundo Zheng (1992) as soluções técnicas para a modelação do transporte do contaminante são as seguintes:

“As equações de advecção-dispersão-reactivas descrevem o transporte de contaminantes imiscíveis no sistema de fluxo de água subterrânea. A maioria dos métodos numéricos para a resolução das equações de advecção-dispersão-reactivas podem ser classificados como *eularianos, langrageano, ou eulariano e langrageano*. No formalismo eulariano, a equação de transporte é resolvida com um método de rede de espaçamento fixo; oferece a vantagem e a conveniência de uma malha fixa, e resolve os problemas dispersivos/reactivos efectivamente. O formalismo langrageano oferece uma solução exacta e eficiente para os problemas dominantes de advecção como é o da forma das fontes de contaminação, é particularmente adaptado à simulação da dispersão de contaminantes com origens em fontes pontuais, uma vez que não tem os problemas de difusão numérica associados ao cálculo do termo advectivo do formalismo eulariano. O *transporte eulariano-langrageano* combina ambas as vantagens das aproximações eularianas e langrageanas para resolver os termos advectivos com o formalismo langrageano e os termos dispersivos e reactivos com o formalismo eulariano”

A equação governativa diferencial (Eq.7.4) que descreve o transporte tri-dimensional de contaminantes na água subterrânea poderá ser escrita da seguinte forma (Zheng, 1992):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} (D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) + \frac{q_s}{\theta} C_s - \lambda (C + \frac{\rho}{\theta} \bar{C}) \quad (\text{Eq.7.7})$$

sendo,

$\frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i}$ o termo advectivo da equação de transporte, que descreve o transporte de contaminante miscível que se movimenta a mesma velocidade que a da água subterrânea;

$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{i,j} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right)$ o termo dispersivo da equação e transporte, que descreve os fenómenos de dispersão mecânica e difusão molecular;

$\frac{q_s}{\theta} C_s$ o termo das fontes/sumidouros, que representa a massa de soluto que entra para o domínio através das fontes ou que sai deste através dos sumidouros;

$\lambda \left(C + \frac{\rho}{\theta} \bar{C} \right)$ é um termo que representa as reacções químicas; permite incorporar analiticamente, equações lineares e não lineares, em equilíbrio controlado ou de não equilíbrio (“rate-limited”)⁸, de sorção, e ainda incorporar uma reacção cinética de 1ª ordem que pode representar um decaimento radioactivo ou fornecer uma aproximação cinética da biodegradação.

Relativamente aos símbolos:

R: factor de retardação

C: concentração do contaminante dissolvido na água subterrânea [M.L⁻³]

t: tempo [T]

x: distância ao longo do eixo cartesiano [L]

⁸ A formulação designada por sorção “rate-limited” pode ser utilizada para modelar a cinética de transferência de massa entre os domínios móveis e imóveis no domínio dual advectivo/difusivo do modelo.

D_{ij} : coeficiente de dispersão hidrodinâmico [$L^2 \cdot T^{-1}$]

v_i : velocidade intersticial das águas subterrâneas [$L \cdot T^{-1}$]

C_s : é a concentração da água na fonte e/ou sumidouro [$M \cdot L^{-3}$]

θ : é a porosidade eficaz⁹ do meio, adimensional

q_s : é o débito de injeção das fontes (valor positivo) ou de extracção dos sumidouros (negativo) [T^{-1}]

λ é a constante para a reacção cinética de 1ª ordem [T^{-1}], ρ é a densidade aparente ou a granel do meio poroso [$M \cdot L^{-1}$], \bar{C} a concentração sorvida no solo [$M \cdot M^{-1}$].

A equação (7.7) é fundamentalmente uma equação da continuidade, i.e, a variação da massa armazenada (nas fases dissolvida e sorvida) num dado tempo é igual ao balanço dos fluxos mássicos que atravessam o meio poroso devidos à dispersão, advecção, fontes/sumidouros, e as reacções químicas

A equação de transporte (7.7), relaciona-se com a equação de fluxo através da lei de Darcy, segundo a expressão:

$$v_i = \frac{q_i}{\theta} = -\frac{k_i}{\theta} \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad (\text{Eq.7.8})$$

onde é a k_i componente principal do tensor de condutividade hidráulica [LT^{-1}], h é a carga hidráulica [L].

A carga hidráulica é obtida a partir da equação(7.2):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \left(k_i \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) + q_s = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{Eq.7.9})$$

onde S_s é o coeficiente de armazenamento do aquífero [L^{-1}], e, q_s o termo das fontes/sumidouros [T^{-1}] definido na equação (7.2).

7.3.1.2 DISCRETIZAÇÃO DO MODELO NO MODFLOW

A discretização utilizada é uma malha rectangular de blocos, aqui designados por células, cuja localização está descrita em termos de linhas, colunas, e camadas. Os elementos estão tipicamente agrupados de forma que as camadas correspondam, geralmente, a unidades ou intervalos hidrogeológicos. Ao longo de cada uma das células existem os pontos conhecido por nós onde os valores das cargas serão calculados. Na formulação do tipo “block-centered”, os blocos formados pelo conjunto de linhas paralelas constituem as células, e os nós encontram-se no centro dessa célula. Na formulação do tipo “point-centered”, os nós são os pontos de intersecção do conjunto de linhas paralelas, e as células são desenhadas à volta dos nós, tendo as suas “meias –faces” entre os nós. O espaçamento entre nós deve ser geralmente escolhido por forma que as propriedades hidráulicas sejam uniformes ao longo da extensão da célula.

Para que se possam definir fronteiras genéricas no espaço criam-se polígonos, onde cada elemento tem um registo de identificação (ID) do material (drenos, furos, recarga...etc) que representa a zona do modelo a que pertence. Os polígonos são criados não só para definir o domínio do modelo quando se cria a malha, mas também para atribuir valores da recarga no modelo.

Nesta grelha é efectuada uma discretização em células, que se dividem em três grupos distintos:

- Células inactivas que são aquelas onde não se verifica entrada ou saída de fluxo, consideradas como sendo de transmissividades nulas;
- Células de nível piezométrico constante, onde o nível piezométrico é definido como sendo um valor fixo que é mantido durante toda a simulação;

⁹ Porosidade eficaz responsável pela circulação da água através do meio poroso, geralmente inferior a porosidade total do meio poroso

- Células de nível piezométrico variável, células onde é atribuído um valor piezométrico susceptível de variar ao longo da simulação.

Quando se constrói uma grelha deve-se evitar a criação de elementos com formas muito enviesadas ou irregulares, e deve-se ter cuidado em variar gradualmente o tamanho dos elementos para evitar erros numéricos, tais como os que acontecem se não se cumprir a regra dos 50%, ou seja, o tamanho de um elemento não deve diferir em mais do que 50% do tamanho do elemento adjacente.

7.4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE FLUXO

7.4.1 INTRODUÇÃO

A modelação matemática do escoamento na zona de estudo foi desenvolvida atendendo aos seguintes objectivos principais:

- Contribuir para um melhor entendimento do comportamento hidrodinâmico nos terrenos da refinaria, quantificando as suas principais variáveis e obter, conseqüentemente, uma aproximação do transporte de poluentes na área referenciada;
- Uma vez que a escolha das tecnologias de reabilitação dos solos não deve ser desligada da tecnologia escolhida para a contenção e tratamento das águas subterrâneas contaminadas por fugas, com conseqüente percolação através dos solos de cobertura localizados na zona de infiltração, este modelo serve de suporte para a determinação das medidas de controlo hidráulico da poluição.

7.4.2 DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DO MODELO

A área de estudo virtual para este caso de modelação, como referenciado nos capítulos anteriores, é uma refinaria situada no norte de Portugal, encontrado-se delimitada a Norte, Sul e Este por edifícios térreos e podendo-se admitir que a Oeste a sua fronteira se desenvolve paralelamente à linha de costa. Deste modo a área fica definida pelas seguintes fronteiras:

- Norte– zonas urbanizadas;
- Sul – zona dos reservatórios do complexo industrial e algumas habitações particulares;
- Este – terrenos do complexo industrial; zonas com urbanização descontínua;
- Oeste – linha de costa.

A área, de aproximadamente 290 ha, foi definida por quatro arcos que definem as fronteiras do modelo, segundo as direcções N-S e E-W.

Não se consideraram as fronteiras naturais, devido à escassez de dados que permitiriam a localização exacta desses limites naturais, optando-se por se considerar uma área de estudo rectangular, tendo-se obtido por extrapolação os dados necessários aos cálculos.

Existe um conjunto de dados, que são considerados como dados de entrada, necessários para a caracterização de cada uma das células presentes no modelo, que incluem os seguintes: (i) condições de fronteira do modelo; (ii) Elevação do topo de cada uma das camadas (excluindo a camada 1); (iii) Propriedades hidráulicas de cada uma das camadas; (iv) Desenvolvimento da grelha; (v) Propriedades dos furos; (vi) Recarga.

7.4.2.1 CONDIÇÕES DE FRONTEIRA DO MODELO

Dos vários tipos de condições de fronteira tipicamente utilizadas nos modelos de fluxo de água subterrânea, um dos tipos utilizado é a fronteira “*no-flow*” (sem-fluxo), utilizada quando o fluxo é paralelo à fronteira e nenhum componente do fluxo cruza esta fronteira, sendo neste caso imposto um fluxo de valor zero na fronteira. O outro tipo é o “*specified-head boundary*” (carga variável), onde as cargas hidráulicas são especificadas e o fluxo dentro ou fora da fronteira é permitido segundo as necessidades do modelo. O fundo da segunda camada (base do volume considerado no modelo) foi considerado como sendo uma fronteira que reflecte a superfície do topo da segunda camada. A fronteira do topo do modelo foi especificada como sendo uma fronteira de superfície livre, representada pelo nível freático, e autorizada a «*sofrer*» variações em resposta à recarga e ao fluxo através dela.

A primeira consideração para a localização das fronteiras do modelo foi a de garantir a total cobertura da área de estudo. A figura 7.2 (ver ANEXO II) mostra os limites do modelo.

Face ao conhecimento que se tem da topografia do substrato rochoso, que se inclina para o mar, com a recta de maior declive sensivelmente orientada de nascente para poente, e sabendo que a zona mais a Poente, mais próxima do mar, coincide com uma zona de descarga das águas subterrâneas do aquífero livre, foram considerados como sendo zonas de fluxo livre os limites Este e Oeste do modelo.

Das condições de fronteira mais utilizadas na modelação de água subterrânea a condição de fronteira de carga especificada (Dirichlet), numa situação em que são conhecidas as cargas hidráulicas no local ao longo da simulação, é a mais apropriada. Na simulação do fluxo no aquífero superficial, uma combinação de fronteiras “*specified-head*” e de “*no-flow*” foi utilizada ao longo do perímetro da primeira e segunda camada. Valores de carga específicos foram atribuídos ao longo das fronteiras Este e Oeste, de forma a criar uma direcção de fluxo correspondente à que mais se assemelhava aos dados observados.

Cuidados acrescidos foram necessários na localização das fronteiras do modelo, de modo a minimizar a influência das condições de fronteira na área modelada, e para limitar o tamanho da grelha e obter-se assim uma boa eficiência computacional. As limitações das fronteiras artificiais foram testadas especificando diferentes cenários para as condições de fronteira e determinando o efeito dessas na área primária.

7.4.2.2 ELEVACÃO DO TOPO DE CADA UMA DAS CAMADAS

A informação geológica, incluindo mapas geológicos e cortes de secção, perfis de furos, e sondagens, em combinação com a informação sobre as propriedades hidrogeológicas definem as unidades hidroestratigráficas para um modelo conceptual (Anderson & Woessner).

Conceptualmente a geologia do terreno da refinaria pode ser vista como constituída por duas camadas. Com base nesta informação, dividiu-se o modelo em duas camadas de superfície irregular, em função da distribuição geométrica tri-dimensional das diferentes camadas geológicas, presentes no modelo estratigráfico, da área em análise que são as seguintes: a camada de cobertura constituída por solos de areias e aterros de elevada permeabilidade, que recobrem a segunda camada, superfície do maciço rochoso, granítico-gneissico de permeabilidade bastante reduzida quando comparada com os solos de revestimentos.

Os dados das elevações das camadas foram obtidos através dos perfis e dos mapas geográficos existentes área de estudo. Importaram-se ficheiros de pontos que definem a cota do terreno e as profundidades do estrato inferior para o MODFLOW, onde as elevações do topo e da base das camadas são necessárias.

Inicialmente criou-se uma grelha de “projectão” tri-dimensional a partir do arco que define a área do modelo, para onde são projectados por interpolação os valores das elevações das camadas. Este processo de interpolação permite atribuir os valores das elevações das camadas do modelo conceptual. É um processo complexo, quando por resultado da interpolação, as superfícies que definem as camadas se encontram muito

próximas uma das outras, podendo eventualmente intersectar-se. A interpolação das superfícies é efectuada pelo GMS com base num variograma teórico obtido. A informação geo-referenciada foi tratada por geo-estatística bi-dimensional utilizando-se a krigagem ordinária como estimador, o que permitiu inferir os valores do parâmetro em análise em cada célula em que a área foi dividida.

7.4.2.2.1 Análise geoestatística bi-dimensional - Krigagem

O primeiro passo da modelização geoestatística foi o da concepção de um processo aleatório que melhor caracterize o conjunto de dados experimentais das amostras ou observações, isto é, a selecção de um número restrito de parâmetros que, conjuntamente com algumas hipóteses de partida, permitisse a estimação (inferência espacial) dos valores de cota. Nota-se, por observação da disposição espacial dos dados de partida, alguma ausência de valores nas zonas laterais da área em análise, facto que prenuncia, logo à partida, as áreas associáveis a uma maior incerteza de estimação.

A análise da continuidade espacial da variável regionalizada, cota do terreno, efectuou-se, necessariamente, recorrendo-se a análise variográfica pelo estimador variograma (denominado também de semi-variograma):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{\alpha=1}^{N(h)} [Z(x_{\alpha}) - Z(x_{\alpha} + h)]^2, \quad (\text{Eq.7.8})$$

em que $N(h)$ é o número de pares de pontos separados de h (distância entre pontos) e $Z(x)$ representa a variável aleatória.

Matematicamente o variograma corresponde à média aritmética do quadrado das diferenças de todos os pares de pontos separados de um vector h , de direcção θ e módulo h . Em fenómenos aparentemente isotrópicos, e com um reduzido número de amostras, é comum calcular-se um só variograma para todas as direcções—omnidireccional—isto é com tolerância angular de 90°.

Após o cálculo do variograma experimental, procurou-se ajustá-lo a uma função atenuada que sintetizasse os parâmetros de continuidade espacial da variável em estudo. Este ajuste foi efectuado de forma “manual”, sem recorrer a técnicas de ajustamento automático.

Foi adoptado o modelo Gaussiano cuja expressão geral é:

$$\gamma(h) = C \left[1 - \exp\left(\frac{-3h^2}{a^2}\right) \right] \quad (\text{Eq.7.9})$$

onde C é o patamar, i.e, o limite superior para o qual tendem os valores do variograma com o aumento do h , que representa a distância entre pares de pontos, e, a é a amplitude, distância a partir da qual deixa de haver correlação entre as amostras.

Segundo SOARES (2000), o modelo Gaussiano é característico de fenómenos mais regulares e contínuos, denunciado um crescimento lento de $\gamma(h)$ com um comportamento parabólico na origem. A sua utilização na modelização deve-se, ao facto, das superfícies topográficas apresentarem, regra geral, um padrão de distribuição espacial naturalmente regular e atenuado.

Assim, para a situação em análise, verifica-se a existência de fenómenos de anisotropia, que se devem, principalmente, a uma variabilidade significativa do conjunto de valores em análise. A direcção E-W (90,0) evidencia o maior grau de anisotropia pelo que foi considerada como sendo a direcção principal ou de maior continuidade espacial (direcção de maior amplitude).

As tabelas 7.2 e 7.2.1 apresentam os parâmetros considerados na construção dos variogramas experimentais e o da respectiva modelização para a direcção seleccionada.

Tabela.7.2 – Parâmetros de construção do variograma experimental na direcção principal (0,90)

10 Variograma experimental	
Lags nº	14
Unit.lag separation	101,7
Lag tolerance	50,84
Azimute 11	90°
Tolerância angular	90
Largura da banda do Azimute	1847,8

Tabela.7.2.1 – Parâmetros de modelização variográfica direcção principal (0,90)

Modelo	Gaussiano
C _o (efeito de pepita)	0,4
C (patamar)	46,7
a (amplitude)	1064,5

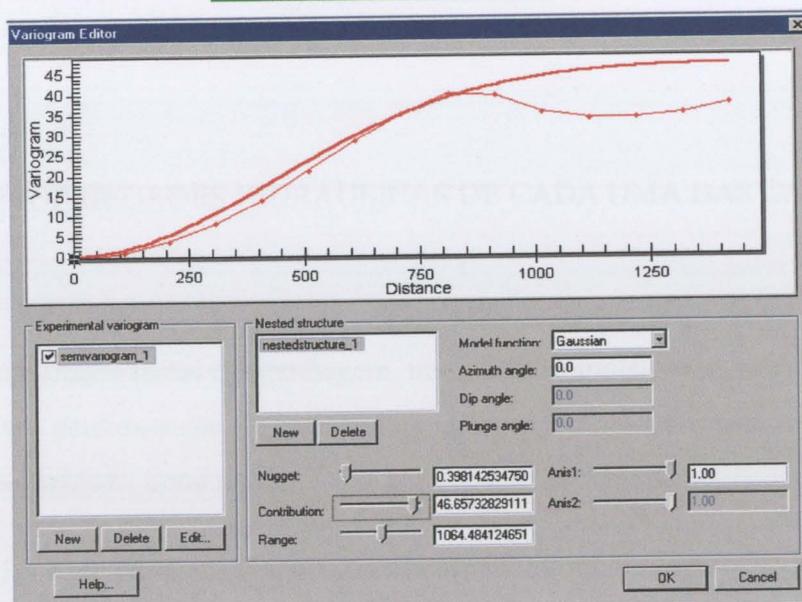


Fig.7.3 – Variograma experimental da camada 1.

Fez-se uma análise geo-estatística bi-dimensional das camadas do modelo. A metodologia adoptada, e repetida para cada um dos estratos, incluindo as leituras do nível freático¹²; foi a seguinte:

¹⁰ Neste, "Unit Lag separation" representa a distância entre pares de pontos, "Lag tolerance" a tolerância entre "Lags", "Azimuth bandwidth" ou Largura da banda do Azimute é a imposição que se impõe a largura da área.

¹¹ Os eixos cartesianos no GMS encontram-se distribuídos de forma que o azimute 0° corresponda a direcção E-W. O que não acontece na anotação tradicional, em que o azimute 0° corresponde a direcção N-S.

- Determinou-se a partir dos dados de campo geo-referenciados um variograma experimental para a variável cota do terreno em análise;
- A partir deste escolheu-se o variograma teórico que melhor se adaptava aos dados a partir dos seguintes modelos básicos: Esférico, Gausseano, Exponencial e Potência;
- Para o modelo adoptado seleccionaram-se os valores dos parâmetros teóricos (efeito de pepita, patamar e alcance) que melhor ajustavam o variograma teórico ao experimental;
- Com base no variograma teórico fez-se uma krigagem ordinária, o que permitiu inferir os valores do parâmetro em análise em cada célula em que a área foi dividida.

7.4.2.3 PROPRIEDADES HIDRÁULICAS DE CADA UMA DAS CAMADAS

Não foram realizados testes de bombagem, nem testes impulsivos, suficientes na zona de estudo para determinação de características hidrogeológicas como a condutividade hidráulica, porosidade, entre outras.

Os valores das características como a condutividade hidráulica, porosidade, anisotropia foram assumidos baseando-se nas características dos solos da área de estudo. A primeira camada é considerada como não confinada e a segunda como semi-confinada.

Os valores da condutividade hidráulica vertical assumiram-se inicialmente como sendo iguais a 10% da condutividade horizontal durante a calibração alguns destes valores foram subsequentemente modificados.

¹²Os registos do nível freático foram utilizados como sendo as pressões hidráulicas iniciais ("starting heads").

Tabela 7.3 – Propriedades hidráulicas iniciais das camadas

Camada	Tipo de material	Condutividade hidráulica horizontal (m/s)	Condutividade hidráulica vertical (m/s)
1	Areia limpa	10^{-4}	10^{-5}
2	Areia siltosa	9.10^{-6}	9.10^{-7}

7.4.2.4 DESENVOLVIMENTO DA GRELHA

Num modelo numérico, o domínio contínuo é substituído por um domínio discretizado composto por um conjunto de matrizes de nós e blocos de diferenças finitas (células) associados ou elementos finitos. A grelha nodal forma o “*framework*” do modelo numérico.

Não se tratando de um sistema aquífero completo (regional), senão de uma porção limitada, levaram-se em conta alguns critérios específicos. Os limites da grelha foram definidos pelo modelo conceptual, que é uma fiel representação dos limites do modelo e das especificações das camadas. A grelha do modelo consiste em 57 linhas, 42 colunas, e duas camadas, e foi criada de forma a fornecer a maior resolução possível da área de estudo, o que inclui as zonas de recarga, os poços de extracção e os poços de monitorização (piezómetros). Existe um espaçamento mínimo e máximo na grelha, para refinamento das zonas de interesse, que são as zonas onde se procede à modelação das zonas de extracção. O menor espaçamento existente na grelha é na área circundante à zona onde estão instalados os poços de extracção, zona onde a bombagem pode causar mudanças abruptas nas cargas hidráulicas. Isto, deveu-se também, à necessidade de uma melhor resolução nesta área onde a contaminação da água subterrânea existe, e onde provavelmente deverá ocorrer a reabilitação. Uma alta resolução permite uma melhor previsão do fluxo de água subterrânea e do transporte de contaminante.

As celas activas foram determinadas pelos limites dos solos permeáveis, sendo as que se encontram fora dos limites hidrológicos consideradas como celas não activas. Estas últimas representam as fronteiras de fluxo muito baixo e insignificante no aquífero, e

não contribuem para a saída ou entrada de água subterrânea nas celas activas. A figura 7.4 (ver ANEXO II), ilustra as celas activas e inactivas da grelha de diferenças finitas.

7.4.2.5 PROPRIEDADES DOS FUROS

Os poços de extracção nos modelos de fluxo de água subterrânea são considerados pontos onde a água é extraída do modelo. O poço de injeção ou de extracção é um ponto de recarga ou descarga e é representado no modelo por um *nó*. Os furos fornecem informações geológicas usadas pelo modelo na descrição das camadas, informação sobre as cargas hidráulicas e sobre as concentrações do contaminante que podem ser utilizadas na calibração do modelo.

Localizaram-se uma série de poços de extracção, e aplicou-se distintos caudais de bombagem, observando as depressões obtidas em cada uma das zonas a tratar. Mediante a validação iterativa de diferentes configurações do sistema de extracções obteve-se uma aproximação ao número ideal de poços e de caudais de extracção óptimos, para um regime permanente.

Para a área de estudo, o sistema seleccionado de extracção consistiria de um sistema de poços de bombagem composto por 7 poços de extracção segundo a disposição da figura 7.5 (ver ANEXO II), localizados na orla mais ocidental da refinaria com um caudal de bombagem constante em cada um deles de $24 \text{ m}^3/\text{d}$, valor este que foi alterado ao longo das diferentes simulações.

A figura 7.5 (ver ANEXO II), é um esquema de localização onde se pode ver os 29 poços de monitorização (piezómetros) e os 7 poços de extracção utilizados no desenvolvimento do modelo. Somente 29 dos 41 poços de monitorização de água do freático existentes no local foram utilizados para leituras do nível freático.

É preciso comentar que o facto do aquífero ter uns recursos hídricos limitados (Cavalheiro, 2000) os caudais de bombagem aqui obtidos são caudais máximos,

podendo obter-se, eventualmente, caudais de operação contínua menores. Em qualquer caso analisado, o sistema de extracção deve ter em conta estes caudais.

Tabela.7.4 – Propriedades dos poços de extracção

Poço de extracção	Camada	Caudal de extracção (m ³ /d)
EW – 1	2	24
EW – 2	2	24
EW – 3	2	24
EW – 4	2	24
EW – 5	2	24
EW – 6	2	24
EW – 7	2	24

7.4.2.6 RECARGA

A água é introduzida no modelo conceptual através das zonas de recarga. A recarga ocorre quando a água da precipitação se infiltra na área do modelo, com excepção das áreas impermeáveis ou zonas pavimentadas (estradas, construções, prédios, etc.) .

Geralmente, existe pouca informação hidrogeológica para usar na definição das zonas de recarga e para atribuição de valores de recarga para cada zona.

Virtualmente toda recarga natural de água subterrânea existente na refinaria provêm directamente da infiltração vertical da precipitação. Os valores utilizados para o cálculo da recarga são os valores médios registados da precipitação na área de estudo correspondentes a 16 anos hidrológicos, (ver secção 6.5.3) O valor médio da precipitação da estação de Leça da Palmeira, para os anos referidos, é de uma média mensal de 88,52 mm (L/m²), e uma anual de 1042,9 mm. Para o modelo conceptual, assumiu-se que a recarga ocorria somente no topo da primeira camada.

Durante a criação do modelo conceptual duas áreas de recarga foram estabelecidas, dado o carácter industrial da zona. A área urbanizada, ou seja, onde existem algumas estruturas como os reservatórios foi designada como uma zona de baixa recarga,

considerando-se que qualquer precipitação na área terá um contributo na recarga de água subterrânea inferior às restantes áreas, com valor na ordem dos 0,00044 m/s. Às restantes áreas ao longo do modelo foi-lhes atribuída um valor de 0,00087 m/d em termos de recarga. A Fig.7.6 (ver ANEXO II) ilustra as fronteiras do modelo, áreas de recarga, e possíveis zonas de descarga (mar).

7.5 RESULTADO FINAL DA CALIBRAÇÃO DO MODELO DE ESCOAMENTO

A calibração em regime estacionário do MODFLOW foi feita com base na análise da sensibilidade dos valores da condutividade, da recarga e do caudal de bombagem. Para obter este os resultado pretendidos, fizeram-se simulações em regime estacionário, tendo-se comparado as cargas hidráulicas obtidas calculados com a média dos níveis piezométricos registados em relatórios de monitorização da refinaria.

Os parâmetros hidráulicos como a recarga e as condutividades hidráulicas foram ajustados para novos valores representativos, e novas simulações foram efectuadas até que a margem de erro entre os valores da carga hidráulica simulados e observados fosse mínima. As isopiezas obtidas para a superfície do modelo estão presentes em ANEXO II, Fig.7.7.1. Fig.7.7.2, Fig.7.8.1 e Fig.7.8.2.

7.6 VERIFICAÇÃO DO MODELO E CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS

A obtenção dos resultados com um modelo exige a verificação, calibração e validação do mesmo.

A verificação é um processo meramente qualitativo, de teste da capacidade do modelo, ou seja, pretende-se aferir se este responde de forma natural às alterações dos parâmetros, e se o modelo a simular se comporta como um modelo real. Já a calibração tem como objectivo primordial a escolha de parâmetros que melhor reproduzem um conjunto de dados. A validação tem como objectivo verificar a capacidade de previsão do modelo, simulando condições de funcionamento com base em parâmetros calibrados.

O conjunto de resultados apresentados neste capítulo tem como objectivo a abordagem destes três aspectos.

As camadas constituintes do modelo apresentam diferente permeabilidade no meio poroso, o que favorece uma melhor visualização do comportamento do contaminante ao encontrar obstáculos no seu movimento vertical, face às heterogeneidades do meio. De lembrar que, em situações em que o meio é homogéneo, o comportamento da migração não é difícil de prever; a existência de uma camada de elevada permeabilidade, faz com que o fluxo de contaminante ocorra preferencialmente nesta camada.

Camadas de elevada permeabilidade influenciam fortemente o comportamento da migração de contaminantes (caminhos preferenciais de fluxo), assim como a distribuição da mesma. O mesmo não acontece numa camada de baixa permeabilidade onde o contaminante tem dificuldades em atravessá-la. A previsão do comportamento de plumas de contaminação é tarefa árdua nos casos de meios com pequenas heterogeneidades, pois elas são muito difíceis de medir.

O modelo foi simulado com um valor de condutividade horizontal de 8,64 m/d (10^{-4} m/s) para o sistema superficial, que se pode considerar como um aquífero livre. Para um cenário em que o referido valor foi reduzido a 0,78 m/d ($9 \cdot 10^{-6}$ m/s), registou-se uma elevação do nível freático no aquífero livre. Verificou-se que ao longo das diferentes simulações a diminuição do nível freático no aquífero livre se deu para valores elevados da condutividade hidráulica.

Este resultado era de esperar, sendo a condutividade de uma camada a capacidade que esta apresenta de conduzir água subterrânea, quanto maior for o seu valor para um dado estrato hidrogeológico, maior será a velocidade com que a água flui no seu interior e consequentemente a quantidade de água que circula por unidade de tempo (caudal) para um dado gradiente hidráulico. Sendo assim para um dado sistema, o aumento da condutividade, k , para um aquífero livre, causa a diminuição do gradiente hidráulico, resultando em menores valores para a carga hidráulica

A diminuição da condutividade aumenta a facilidade de existência de um escoamento segundo a direcção horizontal em detrimento do escoamento vertical, ocorrendo assim, uma diminuição da diferença de potencial e consequentemente do gradiente hidráulico, sendo o gradiente hidráulico definido pela razão entre a diferença de potencial hidráulico entre dois pontos que se localizam no aquífero a uma distância horizontal que os separa.

Quando se aumentou a condutividade da camada semi-confinante, verificou-se uma subida no nível freático na formação superior, facto que leva a sugerir que, em condições normais de escoamento, o aquífero semi-confinado se encontra sobre pressão e pode recarregar a formação estratigráfica superior. Aumentando a condutividade da camada semi-confinante, permite-se uma maior circulação de água subterrânea na mesma, incluindo na direcção vertical, pelo que a subida do nível freático na camada superior se pode explicar pela ascensão da água. Ver em ANEXO II, Fig.7.9.1 e Fig.7.9.2.

Em relação ao fluxo de água, não se efectuou, praticamente uma calibração mas sim uma observação, uma vez que não são conhecidos dados de campo que permitam quantificá-lo com a precisão desejada.

Os valores da recarga utilizados para a modelação, considerando a existência na área de estudo de zonas de baixa e alta recarga, nomeadamente áreas pavimentadas e áreas com vegetação predominante, foi praticamente constante. Em diferentes simulações efectuadas, não teve uma influencia muito grande no comportamento do nível freático, embora se possa prever uma subida do nível freático no aquífero livre causado pelo aumento do caudal disponível. Regra geral, a recarga permite obter um equilíbrio hidrogeológico, uma vez que o sistema é fortemente recarregado na época mais chuvosa, permitindo a recarga da camada aquífera superior.

Uma vez calibrado o modelo passou-se à fase de construção do modelo de transporte que será desenvolvida nos capítulos seguintes.

CAPÍTULO 8 – MODELO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

8.1 CARATERIZAÇÃO SÚMARIA DE CONTAMINAÇÕES TÍPICAS

Esporadicamente, com mais incidência nos períodos de grandes chuvas, verifica-se a presença de contaminantes transportados pelas águas subterrâneas na praia situada na zona mais ocidental da refinaria. A potencial contaminação da praia é uma situação especialmente crítica, porque demonstra a incapacidade de retenção do contaminante no interior do espaço industrial.

Um dos principais objectivos do presente trabalho é simular as possíveis estratégias de controlo das águas subterrâneas, estimando-se o caudal de água que atravessa o subsolo e que transportará maior ou menor quantidade de contaminantes.

Como regra geral, em caso de derrame ou fuga de produtos petrolíferos numa refinaria, gera-se uma mistura complexa constituída na quase totalidade por hidrocarbonetos, alguns voláteis, outros semi-voláteis e ainda alguns não voláteis; está instituído em termos de regulamentação dessas situações em Portugal que a monitorização deve incidir preferencialmente sobre o impacto dos componentes mono-aromáticos, os quais podem ser indicadores úteis da quantidade de hidrocarbonetos resultante de derrames recentes, particularmente o benzeno e alquilbenzenos (tolueno, etilbenzeno e xilenos); estes quatro compostos representam, em grande parte, o comportamento das substâncias mais perigosas da mistura, sendo relativamente pouco solúveis em água, mas muito tóxicas, especialmente o benzeno. A contaminação também pode ser caracterizada pelo total de hidrocarbonetos, normalmente designada por TPH (produtos petrolíferos totais).

Dos relatórios analisados, verifica-se que a refinaria encontra-se afectada pela presença de concentrações de TPH (produtos petrolíferos totais), e de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), além do chumbo, em áreas que não são coincidentes pois que a composição das misturas é dependente da produção originada em cada local. Detectou-se benzeno em 15 amostras, tolueno em 27, etilbenzeno em 20, meta e para-xileno em 17 e orto-xileno em 18 amostras. As concentrações em BTEX no gás do solo oscilam entre 1,47 ppb até 20,641 ppb.

Com base nos dados referentes as amostras de água do freático provenientes de alguns dos furos considerados, criou-se o seguinte quadro de quantificação das concentrações dos componentes do BTEX na área.

Tabela 8.1 – Concentrações dos componentes do BTEX na água do aquífero (Novembro,1996)

Poço de monitorização	Benzeno (µg/l)	Tolueno (µg/l)	Xileno (µg/l)	Etilbenzeno (µg/l)	BTEX (µg/l)
MW – 28	700	800	4200	1200	6900
MW – 18	2900	0	18	29	2947
MW – 5	800	0	150	90	1040
MW – 11	4	24	460	92	580

MW – “Monitoring well”

8.2 MIGRAÇÃO DO PRODUTO LIVRE

No início da contaminação, após o derrame, o contaminante desloca-se por acção da gravidade atravessando a zona não saturada, a uma velocidade de percolação que pode ser igual ou inferior à da água, dependendo das características do solo e do contaminante. Ao longo do seu percurso, o produto livre deixa uma *saturação*

*residual*¹³ (1% de hidrocarbonetos por peso de solo) na zona não saturada, progredindo em profundidade à medida que a capacidade de retenção do solo vai sendo saturada, até atingir a camada saturada ou nível freático que impede a sua progressão, ou que se esgote a fase de LNA livre. Quando a capacidade de retenção do solo não é ultrapassada, a migração do produto cessa.

Esta fracção residual na zona não saturada constitui uma fonte de contaminação do solo e da água subterrânea a longo prazo devido à lenta dissolução dos compostos fracamente solúveis e por difusão.

Ao mesmo tempo que se move em profundidade através da zona não saturada, sofre, igualmente, espalhamento lateral, devido a heterogeneidades do solo. A zona capilar constitui uma barreira à migração vertical, a saturação elevada conjuntamente com a água e com o ar, inibe a percolação do poluente até a água freática, e a chegada do produto até a zona capilar pode provocar a extensão horizontal deste.

Quando a frente de contaminação atinge o nível freático, acumula-se nesta interface, saturando o solo (9% de hidrocarbonetos por peso de solo) acima daquele nível. No decurso da infiltração, vai-se dando uma separação gradual, com os componentes mais solúveis a viajarem a uma velocidade superior à dos menos solúveis, sendo os primeiros encontrados na frente da pluma, sofrendo dispersão hidrodinâmica, enquanto que os com maior afinidade para as partículas do material do aquífero se movem mais lentamente do que o fluxo de água subterrânea. Durante a percolação dos poluentes através da zona não saturada, uma parte significativa pode ficar retida devido à adsorção do composto poluente na fracção arenosa e argilosa deste; no presente caso, o solo carece de teores significativos de matéria orgânica, e admite-se que a fracção de hidrocarbonetos adsorvidos é pequena. A figura seguinte ilustra o que foi descrito nos parágrafos anteriores.

¹³ Saturação residual corresponde a porção de contaminante que fica isolada no meio poroso, fase imóvel na zona não saturada.

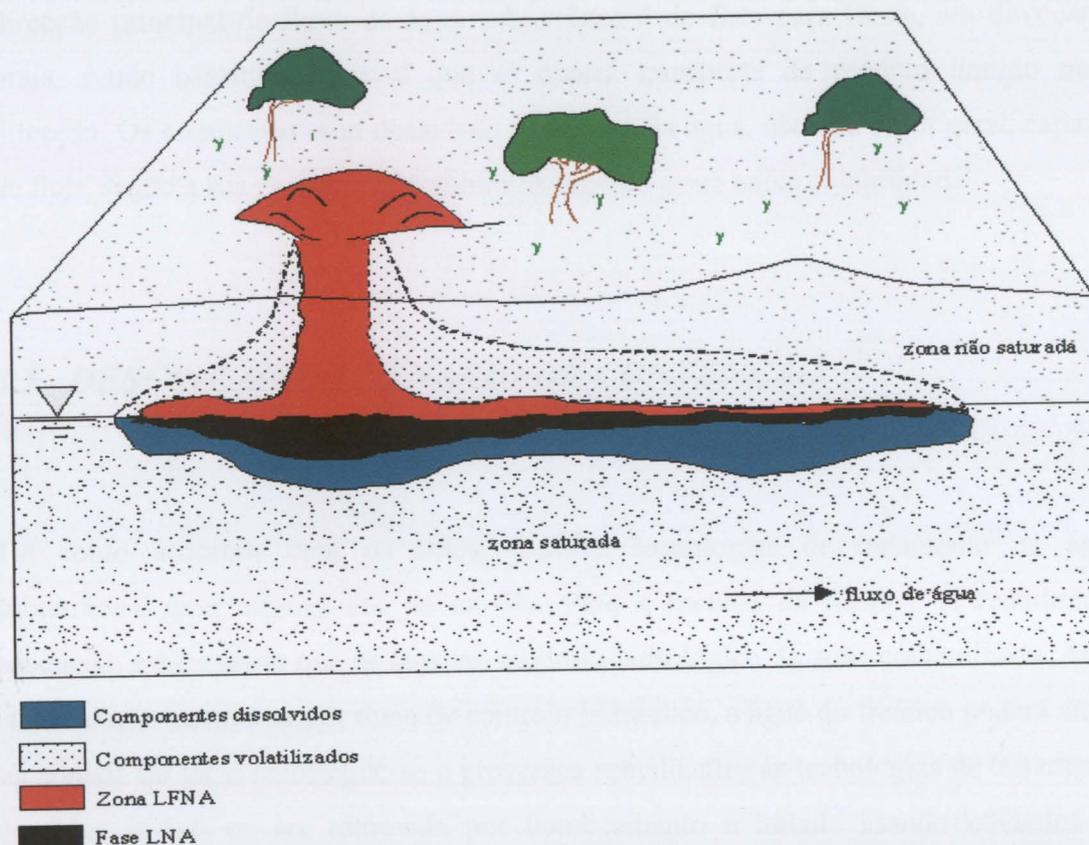


Fig.8.1 – Esquema de distribuição da pluma de contaminante nas diferentes fases do solo (adaptado de API, 1996).

Sendo a fonte de contaminação constituída por solo arenoso com elevada porosidade, é de esperar que exista alguma saturação residual, e consequentemente alta disponibilidade de oxigénio, que leva à uma provável degradação microbiológica do produto residual.

O transporte de contaminante através do maciço rochoso realiza-se, regra geral, sem deixar grandes quantidades de saturação residual, pois este, tem lugar através das fissuras existentes no maciço.

Devido à alta permeabilidade do solo de cobertura na área de estudo, os contaminantes são transportados através da zona de infiltração num período de tempo relativamente curto até atingirem o nível freático; uma vez chegado ao nível freático, os compostos da mistura de contaminante que são menos denso do que a água, são transportados acima

da superfície da água freática, e com a mesma direcção de fluxo como neste estudo; a direcção principal de fluxo da água subterrânea é de Este para Oeste, em direcção à praia, sendo bastante provável que só ocorra transporte de produto líquido nesta direcção. Os compostos com densidade superior a da água, não são regra geral, capazes de fluir, sendo a sua perigosidade diminuída devido a sua baixa solubilidade.

8.3 DESCRIÇÃO DO CENÁRIO DE CONTENÇÃO

Tal como acontece com os solos, existem tecnologias de tratamento da água subterrânea, quer seja in-situ ou ex-situ. Para a escolha da técnica de reabilitação adequada, é necessário que se faça um controlo hidrológico da zona contaminada. Após identificação da mesma por meio de controlo hidráulico, a água do freático poderá então ser tratada no local recorrendo-se a processos semelhantes às tecnologias de tratamento de solos in-situ ou ser removida por bombeamento e tratada usando unidades de tratamento acima da superfície.

Como medida de reabilitação primária poder-se-á adoptar a remoção da água contaminada por um sistema de bombagem. O conceito fundamental baseia-se no facto de que a bombagem em regime permanente permite capturar um determinado caudal em torno de uma captação. O caudal óptimo deve influenciar uma área ligeiramente superior a área da pluma, havendo, contudo, um limite máximo de caudal por captação, imposto pelo rebaixamento máximo possível. Um dos métodos utilizados para evitar rebaixamentos excessivos é distribuir o caudal de captação por vários furos de extracção. É necessário, ainda que, estes sejam totalmente penetrantes nas camadas analisadas e que no espaçamento entre eles não se efectue a saída de poluente.

Actualmente na área de estudo, encontram-se instalados dois poços de recolha de produto livre, que constituem uma protecção hidráulica contra a expansão da contaminação.

No âmbito deste estudo, simula-se a utilização de um sistema de sete poços de extracção em linha localizados na fronteira ocidental da refinaria, numa extensão de cerca de 240

metros. Os caudais de extracção foram dimensionados tendo em conta a necessidade de se evitar os rebaixamentos excessivo e, paralelamente, a fuga de contaminante entre os poços de extracção.

Parâmetros como a estrutura, profundidade e localização dos poços de extracção, determinam a eficiência desses, são tratados com mais profundidade nos parágrafos a seguir.

8.3.1 ESTRUTURA

As medidas hidráulicas de descontaminação pretendem estabelecer uma inclinação do nível freático num raio determinado, para que seja possível captar produto líquido presente no solo.

O rendimento do poço de captação é fundamentalmente determinado pela condutividade hidráulica do solo. Solos constituídos por areia média à areia grossa, com coeficientes de condutividade hidráulica da ordem dos $k = 10^{-4} - 10^{-6}$ m/s para a camada mais superficial e de $k = 10^{-8} - 9.10^{-7}$ m/s para a camada semi-confinante, caso da área de estudo, permitem obter raios de captação elevados de produto líquido.

8.3.2 PROFUNDIDADE

É um parâmetro importante na definição da eficiência do poço, pois reveste-se de maior importância as oscilações do nível freático, afim de se evitar que o poço fique seco, quando o nível da água freática for baixo, situação comum nos meses de menor precipitação.

Segundo relatórios consultados, existem dois sistemas de aquíferos¹⁴ na área da refinaria, dos quais um é temporário (aquífero superior), ocorre fundamentalmente em meses chuvosos. O que implica que, se não for detectado produto livre no aquífero superior, ainda é possível haver produto livre a flutuar por cima do aquífero mais fundo. Facto que reforça esta ideia, é a ausência completa de água num dos poços de extracção existentes durante o verão e a presença de contaminante no período chuvoso.

8.3.3 LOCALIZAÇÃO

Poços de recolha de produto são, regra geral, implantados a jusante da área contaminada, sendo mais eficaz adoptar a política de implementar vários poços, com um raio de influência pequeno, do que implementar um único poço com um elevado caudal de extracção. Isto deve-se ao facto de que quanto maior for o rebaixamento imposto no nível freático, maior a quantidade de produto residual que fica no solo acima do nível freático, e não é captado pelo poço.

8.4 DESCRIÇÃO DO MODELO UTILIZADO

8.4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A modelação matemática dos transportes de contaminantes no solo teve o seu início há aproximadamente três décadas. Desde então, um número elevado de modelos, de complexidade crescente, foi aparecendo para que se possa resolver uma das maiores

¹⁴ Ver capítulo 6, secção 1.5.3.1.1 Sistema de aquíferos.

dificuldades da modelação, ou seja, os processos de transferência de massa. Hoje em dia, alguns modelos incluem limitações à transferência de massa através de filmes nas interfaces, processos difusivos intra-agregados, permitem incluir zonas de baixa permeabilidade ou zonas de elevado teor em água, assim como a dessorção com taxa limitada a partir da matriz do solo.

Na primeira simulação, o transporte será modelado devido somente a processos advectivos. Na segunda simulação serão levados em conta processos como a sorção e o biodegradação (atenuação natural), conjuntamente com a advecção.

8.4.2 MT3DMS

O modelo matemático utilizado para simular a reabilitação do aquífero foi o MT3DMS (Zheng et Wang, 1999). Este modelo permite efectuar a simulação tri-dimensional do transporte advectivo, dispersivo e com reacções químicas de elementos poluentes dissolvidos na água.

O modelo é baseado no código MT3D de 1990 e é usado para simular na forma tri-dimensional, transportes de “multi-espécies” reactivas na água subterrânea. O programa está dividido em módulos, semelhante à estrutura do MODFLOW, que simulam o processo de advecção, dispersão, fonte/sumidouros em simultâneo, e alterações por reacção química. Foi programado para ser utilizado juntamente com um modelo de *diferenças-finitas* com aproximação de blocos centrados, sendo assim, a sua construção e calibração feita de forma dependente do MODFLOW, mas utilizando as cargas hidráulicas por ele geradas.

O modelo utiliza o esquema “*third –order total- variation-diminishing (TVD)*” que é do tipo massa conservativo, e serve para resolver o termo advectivo¹⁵, presente na equação governativa diferencial que descreve o transporte tri-dimensional de contaminantes na água subterrânea. Para o efeito, não introduz excessivos e complexos desenvolvimentos matemáticos nem oscilações durante o cálculo.

Para estimular as simulações dos processos de advecção, dispersão/difusão, e reacções químicas no sistema de fluxo da água subterrânea em condições hidrogeológicas gerais, o MT3DMS utiliza os formalismos *eulariano-langrageano* para resolver a equação tri-dimensional de transporte advectivo-dispersivo-reactivo, baseando-se no facto de que as mudanças no campo da concentração na área analisada não afectarão significativamente o campo de fluxo, o que permite ao utilizador construir e calibrar um modelo de fluxo independentemente.

8.4.3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE TRANSPORTE

Para definir as condições de fluxo necessárias para simular o transporte de contaminantes na água subterrânea, o MT3DMS importa automaticamente as cargas hidráulicas e os ficheiros de fluxo calculados pelo MODFLOW. Por outro lado, os dados iniciais para a modelação do transporte de contaminante incluem:

- Concentrações iniciais de cada contaminante em cada camada;
- Porosidade e a densidade aparente (granel);
- Parâmetros do transporte de contaminantes (advecção, dispersão / difusão e sorção);

¹⁵ $\left[\frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i} \right]$ onde v_i é a velocidade intersticial da água subterrânea [$M.T^{-1}$] e C : é a concentração do contaminante dissolvido na água.

- Parâmetros das transformações químicas.

8.4.3.1 CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE CADA CONTAMINANTE EM CADA CAMADA

As concentrações iniciais foram obtidas a partir de relatórios técnicos existentes sobre a monitorização de potenciais contaminações da água subterrânea para determinação das concentrações dos seguintes compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, conjunto BTEX. (Ver tabela 8.1). Na altura em que foram recolhidas as amostras os contaminantes encontravam-se sob condições de fluxo natural.

Foram escolhidas destas concentrações as correspondente ao conjunto total BTEX. Para efeitos de simulação foi testado para o grupo BTEX uma concentração inicial de 7000-7500 ppm.

Quando se delineararam no modelo de fluxo as fronteiras que definem a área do modelo, registaram-se os polígonos que definem o domínio do modelo. Para que facilmente fossem identificados pormenores do terreno, foi importada para o GIS uma imagem digitalizada, que foi georeferenciada e registada em coordenadas geográficas lineares de projecção “Mercator Transversal Universal” (MTU), e utilizada como imagem de fundo. Através dela foi possível fazer uma localização geográfica da potencial zona altamente contaminada, zona dos reservatórios da unidade industrial. A concentração inicial foi atribuída ao polígono que corresponde a parcela dos reservatórios da zona industrial.

8.4.3.2 POROSIDADE E DENSIDADE APARENTE

A porosidade é definida como a razão entre o volume de vazios e o volume total do meio. A porosidade de drenagem, também conhecida como a porosidade efectiva ou

eficaz, está relacionada com a capacidade que um solo tem de armazenar água, que se pode movimentar sobre acção das forças gravíticas. A porosidade eficaz pode ser significativamente inferior à porosidade total. Para grãos de dimensão grosseira, geralmente a porosidade cinemática aproxima-se significativamente da porosidade total, quanto menores forem os grãos da rocha, menor será a porosidade de drenagem e maior será a capacidade de retenção do material, como é o caso das argilas que podem conter mais de 50% de água (porosidade total) e menos de 20% de porosidade efectiva.

Os valores típicos da porosidade total são de 20-50% para areia e 35-50% para o silto (Fetter, 1994). Um valor de 30% foi escolhido para a porosidade da camada 1 e para a camada 2 foi-lhe atribuído um valor mais baixo de 25%, trata-se de uma camada constituída por areia siltosa.

O valor da densidade aparente (ρ) pode ser, obtida por consulta bibliográfica, assumida como sendo igual à 2.10^9 g/m^3 para camada 1, e de 16.10^9 g/m^3 para a camada 2.

8.4.3.3 PARÂMETROS DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

A advecção, dispersão, e a sorção são os processos primários de transporte dos contaminantes. Os processos de transporte de massa contaminante são primariamente dependentes das velocidades de fluxo de água subterrânea, assim como da concentração do contaminante na água subterrânea. O módulo MT3DMS pelas suas características oferece a melhor solução para resolução dos problemas de transporte com eficácia e rapidez.

8.4.3.3.1 Advecção

Em aquíferos permeáveis de areia e seixos, o factor determinante na migração do contaminante dissolvido é a advecção, mecanismo através do qual os solutos são

transportados em simultâneo com os vectores de fluxo da água subterrânea, guardando uma relação directa com a velocidade de percolação destes no solo, (Mackay et al., 1985).

Sendo a advecção o transporte dos contaminantes solúveis na água devido ao movimento desta, é de esperar a nível macroscópico que seja o meio poroso quem determina as direcções de escoamento. No entanto, a nível microscópico o meio poroso é constituído por partículas sólidas discretas e por vazios, o que faz, com que, a água flua apenas através dos espaços vazios não ocupando por isso todo o meio.

Os contaminantes dissolvidos na água são transportados, fundamentalmente, devido à advecção, ao passo que, a concentração desses compostos é alterada por fenómenos de dispersão.

8.4.3.3.2 Dispersão e Difusão

Existe uma diminuição da concentração de contaminantes no fluido de percolação, os dois mecanismos responsáveis por essa mudança, que se designa por *dispersão*, são a dispersão hidrodinâmica e a difusão molecular. A dispersão hidrodinâmica acontece pela restrição de fluxo nos poros no solo que gera redução de velocidade da percolação dos componentes mais viscosos. A difusão molecular é, intrinsecamente, um fenómeno de diluição de componentes solúveis, e é o principal processo formador da fase dissolvida, responsável pela maior mobilidade dos contaminantes.

A dispersão transversal é causada pela divergência nos caminhos de fluxo nos poros do meio que causam a perda lateral de massa, desviando-a da direcção principal de fluxo (Bedient et al., 1994). A dispersão na direcção do fluxo de água subterrânea (longitudinal) é notoriamente superior à dispersão na direcção transversal de fluxo (Mackay et al., 1985).

Os valores da dispersividade são uma função da escala de medida. Tipicamente a dispersividade longitudinal aumenta indefinidamente devido a flutuações do movimento

de espalhamento em grande escala. Os valores típicos da dispersividade longitudinal estão na ordem dos 0,01 a 1 da escala de medida.

Para este estudo, um valor de 20 foi utilizado para a dispersividade longitudinal nas duas camadas. E uma razão de 10% da dispersividade longitudinal foi utilizada para a dispersividade transversal e vertical.

8.4.3.3.3 Sorção

A sorção é encarada como um processo de transferência de massa que envolve reacções entre os solutos e a superfície de um meio sólido, igualmente poroso, em contacto com o soluto circulante de iões, causando a retardação da mobilidade do contaminante. Quanto maior a fracção de contaminante sorbida, maior será a retardação no transporte dos contaminantes.

A partilha de um soluto entre fases depende da afinidade do soluto para o solvente e para o sorbente. A afinidade é essencialmente um fenómeno molecular de natureza complexa, simultaneamente física, electrostática e química, podendo também ocorrer transferência de cargas e permutas de ligandos com os cations metálicos. O poder de adsorção dos solos é directamente proporcional à sua capacidade de permuta cationica.

A sorção é inversamente proporcional à solubilidade e directamente proporcional à fracção de carbono orgânico. Teoricamente todas as superfícies sólidas podem actuar como adsorventes. No entanto, os materiais que apresentam uma superfície específica maior têm capacidades de adsorção e de permuta cationica superiores. Estes materiais são a materia orgânica e a fracção argilosa dos solos onde ocorrem fenómenos de adsorção específicos – permuta iónica, minerais de argila, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, entre outros.

Para este estudo, a sorção (S) foi modelada utilizando a isotérmica linear de Freundlich (Domenico & Schwartz,1990):

$$S = K_S C \quad (\text{Eq.8.3})$$

onde K_s é o coeficiente de distribuição ou coeficiente de partilha solo-água que depende da fracção de carbono orgânico do solo e da solubilidade do contaminante. Um aumento dos valores de K_s é um indicativo do aumento da sorção.

As tabelas seguinte ilustram os parâmetros físico-químicos, que condicionam o destino ambiental dos componentes do BTEX, utilizados nas diferentes etapas da simulação para uma certa fracção de matéria orgânica no solo.

Tabela 8.2 – Repartição da libertação dos componentes do BTEX nas fases sólida, líquida e gasosa.

Constituinte do petróleo	Adsorção em partículas do solo (%)	Volatilização (%)	Fracção solúvel na água subterrânea e na humidade (%)
Benzeno	3	62	35
Tolueno	3	77	20
o-Xileno	15	54	31
Etilbenzeno	21	59	20

Fonte: McLearn *et al.*, 1988, The international Journal of Air Pollution Control and Waste Management

Tabela 8.3 – Coeficiente de partilha do carbono orgânico dos constituintes do BTEX

Constituinte do petróleo	Coeficiente de partilha do carbono orgânico ($K_{co}(cm^3/g)$)	Coeficiente de distribuição ¹⁶ ($K_s(cm^3/g)$)
Benzeno	65	0,52
Tolueno	220	1,76
o-Xileno	237	1,90
Etilbenzeno	120	0,96

¹⁶ Sendo o coeficiente de distribuição $K_s = K_{co} \cdot f_{co}$, onde teor de matéria orgânica do solo $f_{co}=0.8\%$

8.4.3.3.4 Parâmetros das transformações químicas

Os contaminantes orgânicos podem ser transformados em outros compostos por um conjunto complexo de mecanismos químicos e biológicos (Mackay *et al.*, 1985).

Mecanismos como o decaimento biótico ocorrem de forma independente dos outros processos químicos. Para efeito de modelação deste tipo de reacções é utilizado o período de semi-vida das espécies em degradação. No caso do período de semi-vida de uma substância ser da ordem de grandeza do tempo de residência do contaminante na área de contaminação, o decaimento biótico afecta positivamente a degradação do contaminante migrado.

O modelo de transporte MT3D contém um “*package*” para as reacções químicas onde é utilizado de forma sequencial o decaimento.

O decaimento de primeira ordem devido a biodegradação (r) é estimado pela seguinte equação (Domenico & Schwartz, 1990):

$$r = -\lambda\eta C \quad (\text{Eq.8.4})$$

onde: $\lambda(1/2)$ é a constante de biodegradação da reacção, η é a porosidade total, e C a concentração do contaminante. Os valores de λ podem ser obtidos pela expressão seguinte:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (\text{Eq.8.5})$$

onde $T_{1/2}$ é o período de semi-vida do contaminante - tempo necessário para reduzir a concentração deste a metade. Os valores de λ e de $T_{1/2}$ encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 8.4 – constante de reacção (λ) ou tempo de semi-vida dos constituintes do BTEX

Constituinte do petróleo	λ (1/dia)	T1/2(dias)
Benzeno	0,031507	22
Tolueno	0,043322	23
Xilenos	0,030137	27
Etilbenzeno	0,025672	16

8.5 RESULTADO FINAL DA CALIBRAÇÃO DO MODELO DE TRANSPORTE

8.5.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Na conceptualização dos processos de transporte de contaminantes nas águas subterrâneas a modelação matemática desempenha um papel muito importante, uma vez que, a sua utilização impõe a obrigatoriedade de se conhecer o sistema a analisar. Se as características físicas do meio, incluindo o estado inicial do sistema e as condições de fronteira da região, forem conhecidas, a modelação numérica poderá fornecer informações sobre a piezometria e a distribuição espacial dos poluentes.

Nos procedimentos numéricos resolve-se primeiro a equação do escoamento, cujos os valores de velocidades obtidos, são inseridos na equação de transporte por forma a obter a distribuição de concentrações.

Ao modelarem-se os processos químicos assume-se, geralmente, que a velocidade das reacções químicas é superior à velocidade de escoamento natural, isto é, que é atingido o equilíbrio químico das reacções. Este pressuposto, não traduz, contudo, o que se passa na realidade na medida em que o acesso da água subterrânea a todas as superfícies, não é um facto real, e a velocidade a que ocorrem as reacções químicas pode ser inferior á do escoamento, inviabilizando deste modo a sua ocorrência.

A calibração do modelo foi feita com base na análise da sensibilidade, por tentativa e erro dos valores da concentração, e dos níveis freáticos nos diferentes meses.

8.5.2 VERIFICAÇÃO DO MODELO DE TRANSPORTE

Foram realizadas várias simulações onde são analisados os resultados do comportamento do poluente no meio poroso.

Embora existam várias substâncias que possam contaminar e persistir no meio poroso e aquífero, nas simulações efectuadas foram utilizados somente os hidrocarbonetos mono-aromáticos (BTEX).

Para determinar se a simulação da migração do contaminante é afectada pelas condições de fronteira especificadas nos limites do modelo, foi efectuada uma simulação no módulo MODPATH, na qual uma matriz de partículas foi criada em 351 células do modelo, que se encontram localizadas próximas a área dos reservatórios. Utilizando parâmetros hidrogeológicos como a porosidade do aquífero e valores de caudais bombeados, simulações de “*particle tracking*” foram realizadas utilizando o modelo de fluxo criado em regime estacionário.

Inicialmente foram geradas partículas (20) em cada uma das células que continham poços. Como se pode verificar na figura 8.2 (ver ANEXO II), as *linhas de trajectória*, para uma zona de captura de 1000 e de 3000 dias, intersectam a área dos reservatórios, indicando que uma possível contaminação que venha dessa área possa aparecer na água bombeada pelos poços.

Posteriormente foi simulada a criação de um conjunto de partículas na zona dos reservatórios. As partículas foram colocadas no topo da camada saturada (nível freático) para simular plumas de contaminação provenientes da superfície. Estas partículas de contaminante geradas na zona dos reservatórios podem ser observadas na figura 8.3.1 (ver ANEXO II), o conjunto de partículas que tem a sua origem nesta área tem como

destino final os poços, e a fronteira oeste do modelo, nesta verifica-se que algumas destas partículas terminam o seu percurso nos poços de extracção colocados na orla ocidental da área de estudo. À verde nas figura 8.3.2 (ver ANEXO II) estão demarcada a zona de captura combinada dos poços de extracção, estando os poços localizados muito próximos uns dos outros optou-se por agrupá-los numa única zona de captura.

Os resultados da simulação em MODPATH, ilustram como as partículas se movem com o fluxo de água subterrânea. Todas as partículas que se encontravam na camada 2, onde estão localizados os poços são efectivamente capturadas pelos sete poços de extracção (EW1-EW7). As partículas seguem a trajectória Este-Oeste, sensivelmente idêntica à do comportamento da água subterrânea no modelo de fluxo nas condições de fronteira impostas.

Uma das razões para se efectuar um “particle tracking” é a determinação do tempo que levam as partículas de contaminante a deslocarem-se de um ponto para outro. Para este caso em concreto, interessa-nos saber quanto tempo levam em média as partículas a deslocarem-se da zona dos reservatórios para os poços de extracção. A estatísticas dos parâmetros como o tempo e *comprimentos* fornecida pelo GMS, diz-nos que para 182 *linhas de trajectória* seleccionados:

Tabela 8.5 – Análise estatística sumária da simulação em MODPATH

Estatística	comprimentos(m)	Tempo(dias)
Mínimo	87,77	703
Máximo	846	16533
Médio	423,4	3567

As figuras 8.4.1, 8.4.2, 8.4.3 e 8.5.1, 8.5.2, 8.5.3 (ver ANEXO II) ilustram a simulação feita em MT3DMS (“Conceptual Model Approach”) para as camadas do modelo, respectivamente, camada 1 e camada 2, usando como campo de fluxo, a solução do MODFLOW (ver em ANEXO II, Fig. 7.9). Na situação inicial a zona do reservatório introduzirá uma recarga específica de contaminante com uma determinada concentração. Nas figuras está representada a dispersão das concentrações do contaminante na água subterrânea após algum tempo de bombagem. Admitiu-se na

simulação a acção simultânea de transporte advectivo, dispersivo. O tempo de viagem do contaminante por transporte advectivo foi o de 300 dias, 1500 dias e de 3000 dias (aproximadamente 10 anos).

O poluente inicialmente recarregado pela zona dos reservatórios, migra pelo meio poroso, em direcção à fronteira ocidental do modelo. A maior concentração do poluente está na superfície da camada saturada. O poluente menos denso forma uma espécie de camada sobre o aquífero, passando a mover-se na direcção do fluxo da água, esta fase é conhecida como sendo a fase líquida não aquosa (NAPL). Nos últimos dias do tempo utilizado na simulação o poluente já se deslocou bastante da potencial zona de fonte de poluição e continua a deixar um rasto de contaminação, ao longo do seu movimento, devido a parte do poluente que ficou, eventualmente, retida na zona vadosa, que se espera que seja de concentração reduzida uma vez que o solo é pobre em matéria orgânica.

Na legenda as cores representam a concentração do contaminante gerada pela simulação, um aumento na cor indica um aumento da concentração do contaminante, repare-se que as concentrações são relativamente baixas (ppm), tendo como recarga inicial um valor de 7500 ppm. A legenda ao lado da figura tem como nível de referência um tempo de simulação de 300 dias, 1500 dias e de 3000 dias para as camadas do modelo 1 e 2.

Esta simulação efectuada serviu para verificar mais um vez que a plumas de contaminação está a ser efectivamente captada pelos poços. Verifica-se que a quantidade de poluente que existe na camada superior é maior que a existente na camada inferior para o mesmo intervalo de tempo, o que era previsível. Sendo a camada superior constituída por de areia de grão grosseiro e de elevada permeabilidade, facilitando a migração vertical do poluente até atingir o nível freático, e uma vez que os poços de extracção se situam na camada inferior a efectiva acção de bombagem diminui a quantidade de contaminante nesta camada. Apesar da sua elevada permeabilidade, na camada mais superficial permanece, contudo, uma parcela deste poluente.

A parte do poluente que fica retida na zona vadosa devido as forças capilares, forma uma saturação residual de poluentes que poderá transformar-se numa fonte de contaminação constante para o aquífero, principalmente quando ocorrem precipitações e

há existência de água infiltrada que a poderá remover atingindo a zona saturada, como foi descrito na secção 8.2 deste capítulo.

Novas simulações foram efectuadas, levando-se em conta processos de sorção e decaimento, uma vez que nas simulações anteriores, tais processos não tinham sido levados em conta, o que poderia introduzir pressupostos errados na conclusão. A sorção terá o efeito de retardar o movimento da pluma de contaminação e o decaimento, devido à biodegradação, reduzirá a concentração de contaminante. Assim sendo, foram efectuadas determinadas simulações, tendo sido obtido na maioria delas, a mesma solução. Ou seja, não ocorrendo processos significativos de sorção na área de estudo, este facto é facilmente verificável porque a fracção de matéria orgânica nesta é muito baixa. Para que ocorra a sorção é fundamental que exista uma fracção de matéria orgânica que favoreça a adsorção das partículas do contaminante na matriz sólida do solo.

As figuras 8.6.1, 8.6.2 e 8.6.3 presentes em ANEXO II e gráficos seguintes ilustram o resultado da nova simulação, para um período de 300 dias, onde se pode verificar que existe realmente um atraso no movimento da plumas de contaminação na camada superficial e consequentemente na camada inferior a esta, sendo no entanto relativamente insignificante.

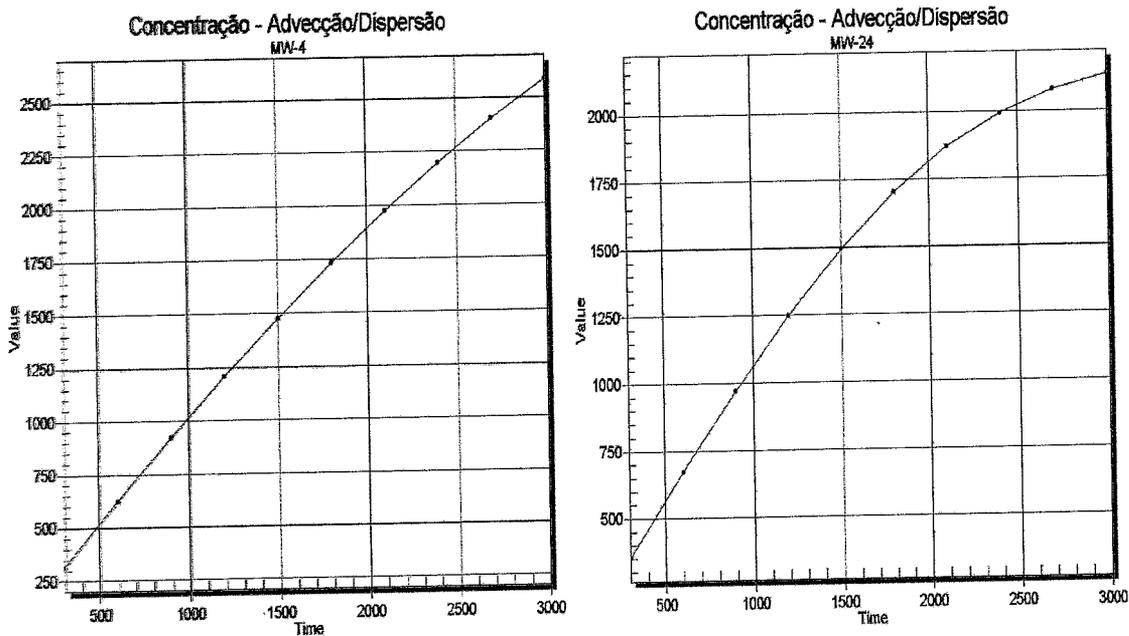


Fig.8.7 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1, levando em consideração processos de advecção e dispersão, utilizando como pontos de observação os poços de monitorização MW-4 e MW-24.

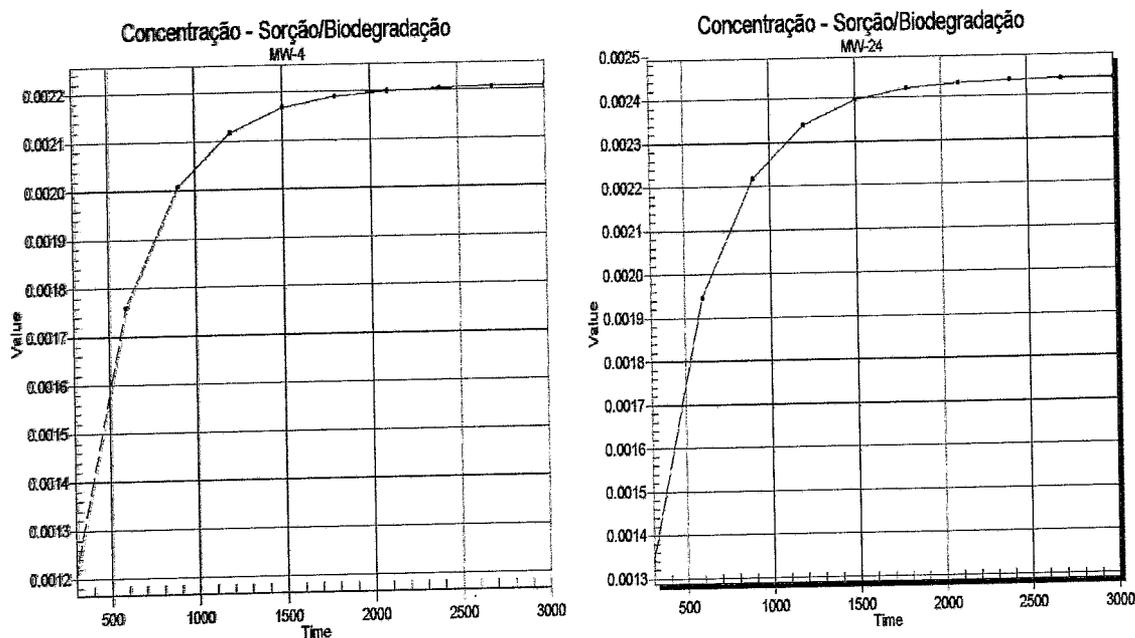


Fig.8.8 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1, tendo em consideração processos de biodegradação e sorção, utilizando como pontos de observação os poços de monitorização MW-4 e MW-24.

CAPÍTULO 9 – RESULTADOS DO MODELO E DISCUSSÕES

9.1 MODELO INTERPRETATIVO DE FLUXO

A utilização do modelo após calibração, permitiu demonstrar que este é capaz de reproduzir coerentemente as cargas hidráulicas e os fluxos medidos em ensaios de campo. A calibração termina quando se encontram um conjunto de valores para os parâmetros, e para as condições de fronteira, tais que as perturbações introduzidas produzam cargas hidráulicas e fluxos simulados semelhantes aos valores medidos em campo, dentro dos limites de uma margem de erro (Anderson & Woessner, 1992).

As análises de sensibilidade realizadas demonstram que nas sucessivas simulações efectuadas as alterações de parâmetros tais como a condutividade hidráulica e o caudal de bombagem, causaram grandes mudanças nas cargas hidráulicas calculadas em ambas as camadas. O que é normal, porque os solos da refinaria são um material poroso, com concentrações muito reduzidas em matéria orgânica (substrato húmico), de elevada permeabilidade e condutividades hidráulicas.

O cenário de modelação, com carga hidráulica especificada (“specified-head”) e de não fluxo (“no-flow”), ou seja com fronteiras de nível piezométrico imposto (condição de Driehlet) e fluxo imposto através de uma superfície (condição de Von Newman) seleccionados neste estudo, representam uma das possíveis configurações das condições de fronteira do modelo. Na realidade, nem as cargas nem os fluxos nestas fronteiras são constantes, ambas variam no tempo e no espaço.

A solução obtida na simulação modelada deste estudo parece não ser sensível aos valores das condições de fronteira impostas, desde que realistas. De facto, para os

diferentes cenários de bombagem testados, os resultados em termos de direcção de fluxo, distribuição de cargas e comprimento da plumas de contaminação no interior da refinaria não sofrem grandes alterações, o que dá consistência ao modelo conceptual utilizado neste estudo e evidencia a sua robustez. Ainda que este não seja uma fiel representação do sistema de fluxo próximo das fronteiras do modelo, o modelo calibrado fornece uma razoável aproximação ao sistema tri-dimensional de fluxo de água subterrânea na área contaminada.

Para uma caudal de bombagem de $24 \text{ m}^3/\text{d}$, para um conjunto de 182 *linhas de trajectória*, o tempo máximo de viagem das partículas da zona dos reservatórios para os poços é de 16533 dias e o mínimo de 703 dias, sendo o *tempo de viagem* função do gradiente hidráulico. Este resultado deve-se ao facto dos solos no interior da refinaria apresentarem uma textura predominantemente arenosa, com uma componente reduzida de siltes e argilas, com uma fracção argilosa bastante baixa, e de elevada permeabilidade e condutividade o que faz com que tenha uma reduzida capacidade de retardação dos contaminantes. As zonas de captura dos poços de captação para 1000 e 3000 dias estas ilustradas na figura 8.2, ver ANEXO II.

Os melhores resultados obtidos, tal como referidos no capítulo 8, correspondem ao dimensionamento de $24 \text{ m}^3/\text{d}$ para cada poço de extracção. O caudal total diário a extrair é de, aproximadamente, 168 m^3 .

Podemos tirar as seguintes conclusões genéricas:

- Devido a sua textura predominantemente arenosa, com concentrações muito reduzidas em matéria orgânica, o solo da refinaria pode ser considerado como um material poroso, de elevada permeabilidade, com condutividade hidráulica elevada;
- Na ocorrência de um eventual derrame, o contaminante percola facilmente através deste meio poroso, saturando a camada mais superficial do solo, onde poderá ocorrer o alastramento superficial de acordo com a topografia local. Ao atingir o aquífero livre os fluídos dever-se-ão acumular, passando a ser o movimento destes predominantemente horizontal na direcção do declive (Este-Oeste), em substituição do sentido vertical descendente;

- Nestas condições deverá ainda existir uma fracção de solo contaminado no nível imediatamente superior ao lençol freático, e na zona de capilaridade, por saturação da porosidade local do solo.

9.2 **MODELO DE TRANSPORTE**

Deste modelo conclui-se o seguinte:

- Existe uma reduzida capacidade de retardação dos contaminantes, quer por sorção na matéria orgânica do solo quer por biodegradabilidade, e provavelmente também o será por permuta iónica na fracção argilosa. A ultima afirmação, que me parece fortemente provável no contexto interpretativo que apresento, não pode, no entanto ser considerada como uma certeza para o tetraetil-chumbo. O cenário desenvolvido não entra em consideração com possíveis fenómenos de *dessorção* que possam ocorrer entre as formações envolventes e a água não poluída que entra nos sistemas durante a reabilitação e que podem induzir a passagem de determinados compostos adsorvidos no solo de novo para a água;
- Numa situação de derrame a camada superficial do solo terá, provavelmente, os seus primeiros centímetros saturados e contaminados por preenchimento dos poros do solo, impedindo a percolação e originando o alastramento superficial, de acordo com a topografia local, fazendo com que o líquido acumulado circule através da superfície do solo a uma velocidade relativamente elevada quando a consideramos em termos de transporte através de um meio poroso. Realmente, houve um deslocamento maior do poluente nessa camada. Porém, essa zona não foi suficientemente capaz de impedir o movimento vertical do poluente pelo caminho mais lento, isto é através da camada de permeabilidade mais baixa, como se pode verificar pelas figuras (Fig.8.4.1, Fig.8.4.2, Fig.8.4.3, Fig.8.5.1, Fig.8.5.2 e Fig.8.5.3), ver ANEXO II;
- Tendo sido a área de estudo considerada como constituída por meios homogéneos, o comportamento da migração do contaminante não será difícil de prever. Dada a

ocorrência de uma camada de alta permeabilidade (camada mais superficial), o fluxo de contaminantes movimentar-se-a preferencialmente nesta camada, que se verifica nas linhas de fluxo, assim como, na velocidade de distribuição da contaminação;

- Num cenário de um hipotético derrame, o poluente distribuir-se-a, essencialmente pela fase líquida imiscível sobrenadante, devendo uma parte do benzeno solubilizar-se e contaminar a água subterrânea inferior, devido à sua elevada solubilidade. O mesmo não acontecerá com os outros constituintes do BTEX, que se solubilizam em muito menor extensão. As concentrações no solo são reduzidas assim como o fluxo de volatilização libertado para a atmosfera;

- O fluxo advectivo das partículas de contaminante entre a sua fonte (reservatórios) e os poços, sugere que os caudais subterrâneos que atravessam a refinaria movem-se a uma velocidade predominantemente horizontal cuja trajectória é em direcção à fronteira Oeste da refinaria. Nas figuras (Fig.8.4.1, Fig.8.4.2, Fig.8.4.3 e Fig.8.5, Fig.8.5.2, Fig.8.5.3), ver ANEXO II, verifica-se que as concentrações mais elevadas de contaminante se encontram ao longo da zona de captura dos poços, sugerindo que os poços captam a maior parte da contaminação originada na área de recarga do contaminante da refinaria, reforçando mais uma vez a necessidade de introdução de um novo sistema de captação de águas subterrâneas, situado na orla ocidental do terreno, e que deve ser acompanhada com a instalação de piezómetros em linha, a fim de ser facilmente verificada a eficiência do sistema de captura através de leituras sistemáticas, do nível piezométrico e colhidas amostras.

CAPÍTULO 10 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

10.1 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Sendo o modelo de fluxo de água subterrânea uma representação matemática do sistema de fluxo natural, à partida o modelo apresenta limitações. Algumas dessas limitações foram discutidas ao longo da concepção do mesmo, pressupostos físicos limitativos, aproximações matemáticas e tolerâncias na convergência que são definidas pelo utilizador, e que podem originar modelos que simulem o sistema natural de fluxo de água, mas jamais reproduzi-lo fielmente.

Um dos principais receios deste trabalho era ignorar se o volume de dados existentes era suficiente para a execução da modelação, sabendo-se que a consistência e fiabilidade desta, em muito dependem da quantidade de informação que se possui da área a modelar. Contudo, o cenário proposto poderá sofrer eventuais reajustes, tais como:

- Simular outra localização dos poços, dos seus débitos, do seu espaçamento e profundidade de captação;
- Pela introdução de novos sistemas de captura de águas subterrâneas, acompanhada pela instalação de piezómetros monitores paralelamente a estes, afim de ser facilmente verificada a eficiência do sistema de captura através de leituras sistemáticas. Esta bateria de poços poderá, ainda, descarregar para uma conduta que transporte as águas bombeadas para uma instalação de tratamento de águas residuais já existente. Os poços deverão ainda ser dotados de um sistema de vistoria para que se possa verificar a natureza das águas recentemente extraídas de cada captação.
- O modelo pode ser melhorado através da realização de testes de campo para medir parâmetros tais como a condutividade hidráulica;

- Realização de sondagens com recuperação que permitam uma caracterização mais fina de eventuais heterogeneidades;
- Utilização da informação proveniente dos novos piezómetros que foram instalados no decurso do último ano;
- Informação proveniente das análises químicas feitas em material recolhido das sondagens que permitam quantificar o perfil de concentrações em função da altura.

Os resultados do estudo permitem tirar as seguintes conclusões:

- Admitindo-se uma incerteza na previsão dos cenários de recuperação derivada da quantificação de alguns parâmetros que não foram medidos no campo através de testes apropriados; está-se, contudo, convicto do potencial sucesso desta solução tecnológica, o que faz com que a contenção ou recuperação possa ser efectuada por medidas físicas, visando a extracção do volume de água poluído;
- A bombagem do produto livre poderá ser efectuada através de poços que aspiram a mistura água-óleo ou a fase oleosa e aquosa separadamente, em função do caudal, provocando-se assim um abaixamento do nível freático num raio determinado e reduzindo as concentrações de poluentes na água do aquífero. Após a remoção completa do produto livre acima do lençol freático, provavelmente restará produto contaminante em fase dispersa no solo, que já não é possível extrair através dos poços de recolha de produto. Neste caso a aplicação de técnicas eficazes de lavagem de solos, poderá ser adequada. Contudo, não será aqui abordada esta técnica uma vez que sai do âmbito do tema desta tese.

As incerteza dos resultados da aplicação do método proposto, quer em termos de tempo de reabilitação quer em termos dos níveis de qualidade da água, obtidos no final do tratamento, não devem inviabilizar a necessidade imperiosa de se proceder à reabilitação das águas subterrâneas na área da refinaria.

10.2 SÍNTESE CONCLUSIVA E RECOMENDAÇÃO DE DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

A implementação de estratégias de protecção dos recursos hídricos subterrâneos e a prevenção da ocorrência de fenómenos futuros de poluição é um passo vital a ser dado no sentido da utilização sustentável desse recurso. A protecção deve basear-se no planeamento dos recursos disponíveis, nomeadamente através da caracterização da vulnerabilidade dos aquíferos, na definição de perímetros de protecção das captações e na salvaguarda das áreas de recarga.

Para a eficácia de um programa de reabilitação a construção de infra-estruturas para monitorização, amostragem e caracterização das águas subterrâneas, assim como a análise do comportamento dos poluentes intervenientes, são elementos indispensáveis. A uma escala regional, a reabilitação das águas subterrâneas implica a recolha de dados sobre a hidrologia local e regional, a geoquímica, as características físico, químicas e bioquímicas dos contaminantes a serem removidos, as suas concentrações e distribuições, os níveis de qualidade a atingir com as medidas de reabilitação, os custos e os tempos disponíveis para o processo de reabilitação.

As medidas de contenção da poluição têm por objectivo, geralmente, minimizar a migração de poluentes e proteger as zonas envolventes não contaminadas, permitindo que, em alguns casos, a degradação natural atenua a contaminação para valores de concentração admissíveis, de forma a serem cumpridos os critérios de qualidade em relação a certas substâncias perigosas, indicadas no Decreto-Lei 74/90 do 7 de Março.

A reabilitação pode ser alcançada por três tipos de medidas distintas: (i) remoção das águas poluídas para posterior tratamento; (ii) tratamento in-situ para a remoção ou redução da carga poluente nas águas subterrâneas; (iii) reabilitação de uma área reduzida em torno do furo de captação com o objectivo de tratar apenas a água a extrair, para este caso um tratamento prévio a extracção é requerido, pois a reabilitação das águas restringe-se à uma zona restrita.

As alternativas disponíveis para a reabilitação dos aquíferos poluídos são, de maneira sintetizada, as seguintes: (i) tomada de medidas hidráulicas ou de contenção física da pluma de contaminação; (ii) extração das águas subterrâneas poluídas por sistemas de bombagem para posterior tratamento; (iii) tratamento químico *in-situ* e (iv) tratamento biológico ou bio-reabilitação *in-situ*.

A reabilitação por bombagem e tratamento é aplicável à todos os tipos de poluentes orgânicos, metais e sais e, é possivelmente, aquela que apresenta menores restrições na aplicação sendo, por isso, a de mais vasto campo de aplicação. Em relação aos problemas de desempenho desta tecnologia, que já foram referenciados ao longo deste trabalho, podem ser ultrapassados pela aplicação conjunta de diversos processos como é o caso da dessorção química para facilitar a passagem de poluentes orgânicos da matriz sólida para a água, funcionando assim a dessorção como um processo complementar do tratamento de bombagem de compostos orgânicos.

Em condições normais de laboração, mesmo com controlo periódico apertado do estado de conservação das tubagens, do equipamento de transformação e dos reservatórios, numa instalação que não tem sido renovada com a frequência necessária, tal como a considerada neste estudo, os derrames são inevitáveis. Haverá que contê-los na área de servidão industrial impedindo a sua passagem para a linha de costa e a sua consequente dispersão. Nestas condições, a criação de uma barreira hidráulica como a proposta e simulada neste estudo, impedirá as consequências negativas referidas.

Numa hipotética situação de eventual encerramento e desmantelamento da instalação, as soluções a considerar para a água subterrânea são de outro tipo. Feito o inventário das localizações dos solos residuais contaminados dever-se-ia criar a montante destas zonas, recargas artificiais dos aquíferos com bombeamento a jusante do local. Aumenta-se desta forma o gradiente hidráulico, aumentando a velocidade de circulação da água subterrânea tendo um efeito de arraste sobre os contaminantes residuais ainda existentes no solo. Por outro lado a adição de agentes dessorventes aumentará a libertação destes contaminantes residuais. Refere-se ainda que existe uma outra zona, a unidade de aromáticos, que exige uma solução específica.

Como trabalho de desenvolvimento futuro sugere-se a simulação da lavagem do solo, criando zonas de recarga e de bombeamento específicas, estudando-se a simulação de um tal sistema.

BIBLIOGRAFIA

GLOSSÁRIO

GLOSSÁRIO

Lei de Darcy

A lei de Darcy estabelece que a velocidade de escoamento de um fluido através de um meio poroso está relacionada com o potencial hidráulico. Na sua forma mais genérica a Lei reveste a seguinte forma

$$v = -\frac{\rho}{\mu} B \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

sendo μ a viscosidade [$M.L^{-1}T^{-1}$], B a permeabilidade [L^2] e Φ o potencial do fluido [L^2T^{-2}] e x a direcção do escoamento. No caso de um fluxo multi-direccional teremos

$$v = -\frac{\rho}{\mu} B \Delta \Phi$$

representando $\nabla \Phi$ o gradiente do potencial e B o tensor da permeabilidade.

O potencial é dado pela expressão de Hilbert (1940)

$$\Phi = gz + \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho}$$

sendo z a elevação [L], P [$ML^{-1}T^{-2}$] a pressão do fluido e P_0 uma pressão de referência.

No caso de fluidos incompressíveis as alterações de pressão resultantes de variações na densidade do fluido são desprezáveis relativamente ao termo correspondente a pressão hidrostática, pelo que podemos escrever

$$\Phi = gz$$

$$v = -\frac{\rho}{\mu} Bg \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{fluxo unidireccional})$$

$$v = -\frac{\rho}{\mu} Bg \nabla z \quad (\text{fluxo tri-direccional})$$

vejamos agora como relacionar a permeabilidade com propriedades mais elementares do meio poroso. A equação de KOZENY define a **permeabilidade** utilizando o modelo de um fluido percorrendo canais turtuosos e utilizando como ferramente heurística o conceito de diâmetro equivalente ao canal dos poros, e pode ser escrita na forma

$$B = \frac{1}{K} \frac{e^3}{S^2(1-e)^2}$$

sendo B a permeabilidade, e a porosidade ou fracção de vazios, S a superfície específica das partículas constituintes do meio poroso (área por unidade de volume) e k é uma constante que depende da tortuosidade e da forma das partículas entre outros factores:

$$k = \frac{l}{l_0} k_0$$

onde $\frac{l}{l_0}$ é a tortuosidade que representa uma medida de comparação entre o comprimento do percurso do fluido através do leito e o comprimento efectivo deste e k_0 é um factor que depende principalmente da forma da secção transversal dos canais utilizados pelo fluido em movimento.

Esta equação permite as seguintes conclusões:

- i) a permeabilidade aumenta com a porosidade;
- ii) a permeabilidade varia inversamente com a tortuosidade;
- iii) a permeabilidade decresce com a área específica.

A permeabilidade é essencialmente controlada pelos poros de grande diâmetro cuja abundância depende da estrutura do solo.

De acordo com alguns autores (Gödeck, 1980, Hoecks, 1987, Hoecks, 1989) o movimento das soluções aquosas através de meios argilosos não obedece a lei de Darcy porque as moléculas de água, tendo uma natureza dipolar, são fortemente influenciadas pelo campo electrostático criado pela superfície negativa das argilas; a bem conhecida distribuição das espécies presentes numa solução aquosa originada pela dupla camada difusiva ou dupla camada de Stern. Apenas quando o gradiente

hidráulico é suficientemente elevado as moléculas se podem mover livremente. Para gradientes hidráulicos baixos a velocidade média de escoamento é inferior à estimada pela lei de Darcy.

Num sistema homogéneo o produto $\frac{B\gamma\rho}{\mu}$ envolve parâmetros constantes ou relativos ao meio poroso (permeabilidade) ou relativos ao fluido (viscosidade e densidade), além de uma constante física absoluta (aceleração da gravidade). Constitui portanto uma constante no sistema homogéneo. Designa-se o seu valor por condutividade hidráulica (k)

$$k = \frac{b\gamma\rho}{\mu}$$

$$v = -k \frac{\partial h}{\partial x}$$

$$v = -k \cdot \nabla h$$

quando a condutividade hidráulica é diferente nas três direcções do espaço, x, y, z (sistema anisotrópico) teremos de caracterizar o movimento segundo cada direcção. Quando as direcções principais de anisotropia coincidem com a direcção dos eixos coordenados x, y e z, o tensor da condutividade reduz-se a três componentes e as coordenadas x, y e z dizem-se os **eixos principais** do meio poroso.

$$V_x = -k_x \frac{\partial h}{\partial x}, \quad V_y = -k_y \frac{\partial h}{\partial y}, \quad V_z = -k_z \frac{\partial h}{\partial z}$$

ou

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial h}{\partial x} \\ \frac{\partial h}{\partial y} \\ \frac{\partial h}{\partial z} \end{pmatrix}$$

quando as direcções de anisotropia não coincidem com as direcções dos eixos coordenados temos de considerar tensores simétricos de 2ª ordem para a permeabilidade ou, alternativamente, para a condutividade hidráulica.

$$\begin{vmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{vmatrix}$$

Sendo portanto $k_{ij}=k_{ji}$.

Se pretendermos calcular caudais teremos para fluxos unidireccionais

$$Q = -kA \frac{\partial h}{\partial x}$$

ou, em modulo, e para comprimento de percurso L sob a acção de um gradiente piezométrico Δh

$$Q = -kA \frac{\Delta h}{L}$$

sendo A a área da secção transversal vazia perpendicular à direcção do escoamento.

Massa molar do composto:

Massa de um composto expressa em unidades convenientes (g/mol). Geralmente, para os compostos orgânicos uma massa molar alta implica baixa solubilidade em água, volatilidade e biodegradabilidade. Em geral os compostos de massa molecular reduzida tendem a ser mais solúveis e portanto migram e dispersam mais facilmente na água subterrânea e na humidade do solo, do que os contaminantes mais pesados.

A massa molar (ou molecular) afecta outras características, como a densidade do composto e o coeficiente de partilha octanol/água que aumentam com o aumento da massa molar.

Solubilidade:

Medida da concentração máxima de um composto que se dissolve em água pura à dada temperatura, expressa em mg/l. Tem um papel relevante na distribuição e transporte das substâncias contaminantes no solo e na água subterrânea.

Compostos solúveis, têm tendência para se dissolver na fase aquosa, não permanecem sorbidos no solo, têm pouca tendência para se volatilizar e são mais facilmente degradáveis. Os compostos de baixa solubilidade ou tendem a permanecer na fase sorbida ou se volatilizam mais facilmente, sendo também mais difíceis de degradar.

Vários factores condicionam a solubilidade de um composto, tais como, a temperatura, os co-solventes, a salinidade do meio e a matéria orgânica. Com efeito, a solubilidade de um composto aumenta com a temperatura e com a presença de ácidos fúlvicos e húmicos e diminui com a salinidade (Lyman *et al.*, 1986).

Polaridade:

Está associada à distribuição espacial da carga eléctrica na molécula dos compostos. Compostos polares têm afinidade para a água. Os compostos do grupo BTEX são, contrariamente a estes, não polares, as suas moléculas têm propriedades hidrofóbicas, e apresentam uma maior probabilidade de serem adsorvidas pela fracção orgânica do solo ou de se volatilizarem.

A volatilização refere-se à transferência de matéria da fase líquida para a fase gasosa. A taxa de volatilização de um composto orgânico depende principalmente da sua pressão de vapor, massa molar, solubilidade, coeficiente de difusão, coeficiente de transferência de massa, concentração, da área de superfície do composto exposta e das condições ambientais envolventes (temperatura, pressão, velocidade do vento). Se compararmos os pontos de ebulição, dos diferentes constituintes do BTEX, concluímos que a volatilização é mais importante para o benzeno e menos para os outros componentes do BTEX, especialmente para o xileno.

Coeficientes de partição:

Também conhecidos como coeficientes de partilha, são constantes empíricas que descrevem como um composto se distribui entre duas fases, e ajudam a prever a distribuição e o comportamento no meio ambiente. Em equilíbrios ambientais aqui abordados existem três importantes coeficientes de partilha: octanol-água, solo-água e vapor-líquido. Somente os dois primeiros terão um abordagem sucinta nos seguintes parágrafos.

Coeficiente de partilha octanol-água (K_{ow}):

É adimensional e definido pela razão

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C} \quad (\text{Eq.11.1})$$

sendo C_o a concentração do contaminante no octanol e C a concentração na água. O seu valor quantifica a partilha de um composto orgânico entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. É utilizado na estimativa do destino e transporte dos reagentes químicos e está relacionado com os coeficientes de adsorção do solo, com o factor de bioconcentração (BCF) e com a solubilidade na água. Pode ser relacionado com a solubilidade em água, mas é essencialmente usado como medida quer da hidrofobicidade quer da solubilidade em lípidos de um composto orgânico.

Compostos com valores baixos para K_{ow} (<10) tendem a ser hidrofílicos e terem baixos coeficientes de adsorção pelo solo e um baixo BCF, ao passo que, a um alto valor de K_{ow} corresponde um comportamento hidrófobo e fácil penetração nos organismos vivos, devido a elevada solubilidade nos lípidos.

Coeficiente de partilha solo-água (K_s) e Coeficiente de partilha do carbono orgânico (k_{co}):

O coeficiente de partilha solo-água, mede a tendência que um composto tem em ser adsorvido pelo solo, ou por sedimentos, e pode ser definido como:

$$K_s = \frac{X}{C} \quad (\text{Eq.11.2})$$

onde X é a concentração no solo (ppb ou $\mu\text{g}/\text{kg}$) e C a concentração na água (ppb ou $\mu\text{g}/\text{l}$).

No entanto, como a maior parte dos compostos orgânicos que são adsorvidos pelo solo, ficam ligados à matéria orgânica, define-se um coeficiente de partilha mais apropriado, o coeficiente de partilha do carbono orgânico, k_{co} , que pode ser expresso por:

$$K_{co} = \frac{C_c}{C} \quad (\text{Eq.11.3})$$

sendo C_c a concentração do contaminante adsorvido pelo carbono orgânico (μg adsorvidas / kg C orgânico, ou em ppb) e C a concentração na água (ppb ou $\mu\text{g}/\text{l}$).

É de certa forma, a medida da tendência de um composto orgânico ser adsorvido na matéria orgânica do solo. Quanto maior for K_{co} menor é a mobilidade e maior é a extensão da adsorção em solos com matéria orgânica. Os compostos com baixo grau de polaridade, caso de alguns aromáticos, são facilmente adsorvidos pelo carbono orgânico.

O coeficiente de partilha do carbono orgânico está relacionado com o coeficiente de partilha octanol-água (K_{ow}), através das seguintes expressões empíricas:

$$K_{co} = 0.411 K_{ow} \quad (\text{Eq.11.4})$$

$$\log K_{co} = 0.72 \log K_{ow} + 0.49 \quad (\text{Eq.11.5})$$

Os constituintes do BTEX apresentam um potencial de adsorção fraco, não ficando nenhum deles fortemente sorvido pelo solo. Serão então, a volatilização e a solubilidade os factores mais relevantes para a biodegradação. Os componentes pesados do petróleo apresentam um valor elevado de K_{co} pelo que demonstram uma tendência para ficar mais fortemente sorvidos pelo solo.

Coeficiente de partilha Ar-Água :

Quando as concentrações de um soluto são baixas, estando este dissolvido numa fase aquosa, a partilha entre ar e água é descrita pela lei de Henry. Que pode ser enunciada da seguinte forma: a temperatura constante, a pressão parcial de um gás dissolvido num líquido é, no equilíbrio, proporcional à concentração do mesmo gás na solução.

A constante de Henry, pode aparecer na forma dimensional e na forma adimensional

$$H = e^{A - \frac{B}{T}} \quad (\text{Eq.11.6})$$

$$H' = \frac{H}{RT} \quad (\text{Eq.11.7})$$

sendo:

H – constante de Henry ($\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$)

H' – constante de Henry adimensional

A e B – constantes tabeladas

T- temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$)

R – constante universal dos gases perfeitos ($8,205.10^{-5}\text{atm.m}^3/\text{mol}$)

Quanto maior for a constante de Henry, mais fácil será a transferência da fase líquida para a fase de vapor, e mais fácil é a remoção de contaminantes da água e da fase adsorvida; baixos valores indicam que o contaminante ficará na fase aquosa.

Todos os componentes do BTEX têm constantes de Henry superiores a 200 atm pelo que se volatilizam facilmente. Na prática, no entanto, essa volatilização é limitada pela transferência de massa da água para a zona capilar, e desta para a zona de infiltração e finalmente para a atmosfera, diminuindo a importância da volatilização como mecanismo de atenuação natural.

Pressão de vapor:

A pressão de vapor de uma substância pura na fase líquida é a pressão do gás em equilíbrio com o líquido a uma dada temperatura. Os compostos com pressão de vapor mais elevada dispersam-se mais facilmente, sendo mais móveis no solo, devido à sua partilha com a fase gasosa..

Representa a tendência dos compostos para a evaporação; quanto maior for este parâmetro, maior é a tendência para a volatilização.

O Benzeno é o constituinte do BTEX com pressão de vapor mais elevada e é portanto o que se volatiliza e dispersa mais facilmente. Pelo contrário os xilenos têm mais tendência em ser adsorvidos pelo solo que em serem volatilizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. API (1996) – “*A guide to the assessment and remediation of underground petroleum releases*”. API publication nº 168, 3º ed., American Petroleum Institute, Washington, DC.
- [2]. A LENCASTRE, F. M. FRANCO (1992) – “*Lições de Hidrologia*”. Edição Abril, Universidade Nova de Lisboa.
- [3]. ANDERSON, M. P. e W. W. WOESSNER, (1992) – “*Applied groundwater modelling simulation of flow and advective transport*”. Academic Press Inc; San diego, California.
- [4]. BEDIENT, Phillip B., H. S. Rifai e C. J. Newell (1994) – “*Groundwater contamination transport and remediation*”; Prentice - Hall, Englewood cliffs; New Jersey.
- [5]. CANTER, L. W. e KNOX, R. C. (1985) – “*Groundwater water pollution control*”. Michigan, Lewis Publishers, Inc.
- [6]. CUSTODIO, e E. LLAMAS, M. R. (1976) – “*Hidrología subterránea*”; Tomo I. 1ª Ed. Ediciones Omega, S. A., Barcelona.
- [7]. CAVALHEIRO, Abílio A T (1998-2002) – “*Apontamentos da disciplina de mestrado em Engenharia do Ambiente – Protecção e contaminação de aquíferos*”. Edição da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [8]. CAVALHEIRO, A. A T (2000) – “*Reabilitação de águas subterrâneas na refinaria do Norte da Petrogal*”.
- [9]. COLECÇÃO AMBIENTE, nomeadamente os volumes 1 - “*Água*” e 2 - “*Resíduos*” de Isabel ROCHA, e Duarte Filipe VIEIRA, , Legislação. Contencioso contra-ordenacional. Jurisprudência. edição da Porto Editora, LDA.
- [10]. CUSTODIO, e. E LLAMAS, MR. (1976) – “*Hidrología subterránea*”; Tomo I. 1ª Ed..Ediciones Omega, S.ª, Barcelona.

- [11]. Decreto Lei n.º 74/90, de 7 de Março (Normas da qualidade da água).
- [12]. Directiva Comunitária nº 91/271/CEE, de 21 de Maio – Respeito à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas e ao tratamento e descarga de águas residuais de determinados sectores industriais.
- [13]. DOMENICO P. A; f. W. SCHWARTZ (1990) – “*Physical and chemical hydrogeology*”. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- [14]. EPA Agência de Protecção do Ambiente dos Estados Unidos da América (1988c) – “*Glossary of Technical Terms*”. Office of Underground Storage Tanks. U.S. Environmental Protection Agency. Documento electrónico.
- [15]. EPA (2003) – “*Ground Water & Drinking Water*”. U.S. Environmental Protection Agency. Documento electrónico. <http://www.epa.gov/safewater.html>
- [16]. FETTER, C.W. (1999) – “*Contaminant Hydrology*”. Prentice - Hall, Inc; New Jersey.
- [17]. FIUZA, ANTÓNIO, (2000) – “*Relatório de investigação preliminar sobre o subsolo no interior da refinaria de Leça da Palmeira*”. Edição da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [18]. FIUZA, ANTÓNIO, (2002) – “*Textos de apoio à disciplina de Limpeza e reabilitação de solos contaminados*”. Edição da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [19]. FREEZE, R. A. e CHERRY, J. A. (1979) – “*Groundwater*”. Prentice - Hall, Inc; Englewood Cliffs, N. J.
- [20]. JORGE, C. (1997) – “*Metodologias para a reabilitação de aquíferos poluídos*”. Dissertação apresentada a Universidade de Lisboa para obtenção do grau de Doutor em Geologia
- [21]. KARICKHOFF, S. W; BROWN, D. S. e SCOTT, T. A (1979) – “*Water resources and research*”, Vol. 13.

- [22]. LOBO-FERREIRA, J. P. e OLIVEIRA, M. M (1993) – “*Desenvolvimento de um inventário das águas subterrâneas de Portugal – Caracterização dos recursos hídricos subterrâneos e mapeamento DRASTIC da vulnerabilidade dos aquíferos de Portugal*”. Relatório final. Lisboa, LNEC, Relatório nº 179/93 – GIAS.
- [23]. LOBO-FERREIRA, J. P (2000) – “*Inventariando, monitorizando e gerindo de forma sustentável recursos hídricos subterrâneos – A situação portuguesa, os desafios da União Europeia e a globalização*”. Lisboa, LNEC, Relatório nº 179/93 – GIAS.
- [24]. LOBO-FERREIRA, T. E (1997) – “*Metodologias para a reabilitação de aquíferos poluídos*”. Tese de doutoramento apresentada a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, publicada nas teses e programas de investigação do LNEC, TPI 11.
- [25]. LYMAN, W. J; REEHL, W. F. e ROSENBLATT, D. H. (1982) – “*Handbook of chemical property estimation methods*”. McGraw Hill, New York.
- [26]. MACKAY, D. M; BLOES, M. B. e CHERRY, J. A.(1990) – “*Laboratory studies of vapor extraction for remediation of contaminated soil*”. Artigo apresentado na «conference of subsurface contamination by immiscible liquids, International Association of hydrology». Calgary, Canada.
- [27]. MACKAY, D. M; P. V. Roberts e J. A. CHERRY (1985) – “*Transport of organic contaminants in groundwater*”. Environmental science and technology, Vol 19, nº 5.
- [28]. MACKAY, D. M; e J. A.CHERRY (1989) – “*Ground water contamination: pump and treat remediation*”. Environmental science and technology 23, nº6. pp 630-36.
- [29]. MCDONALD, J. A. e KAVAUGH, M. C. (1994) – “*Restoring contaminated groundwater: An achieved goal?*” Environmental science and technology. Vol. 28, nº 8.

- [30]. MATOS FERNANDES, M. (1994) – “*Mecânica dos solos – I Volume*”. 2ª edição da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [31]. McDONALD, M.G e A W HARBAUGH – “*MODFLOW a Modular Three – Dimensional Finite Difference Model*”. Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1988.
- [32]. RICHARD, KERRY-ANN (1999) – “*Use of groundwater modelling software (GMS) to evaluate groundwater remediation alternatives. Case study: Norwood, Massachusetts*”. Abstract of Thesis for the degree of master of science in civil and environmental Engineering. Documento electrónico.
- [33]. SAWYER, C.N e McCARTY, P.L. (1989) – “*Chemistry for environmental engineering*”. McGraw – Hill, Tokyo.
- [34]. SCHARZENBACH, R. P. e WESTALL, J. (1981) – *Journal of environmental science and technologies*, Vol.15, pp. 1360 –1367.
- [35]. SOARES, A. (2000) – “*Geostatística para a ciência da terra e do ambiente*”. IST Press, Lisboa.
- [36]. ZHENG, C.(1992), “*MT3D, A Modular Three – Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems*”. Second Revision, S.S. Papadopoulos & Associates, Inc., Bethesda, Maryland.

ANEXO II

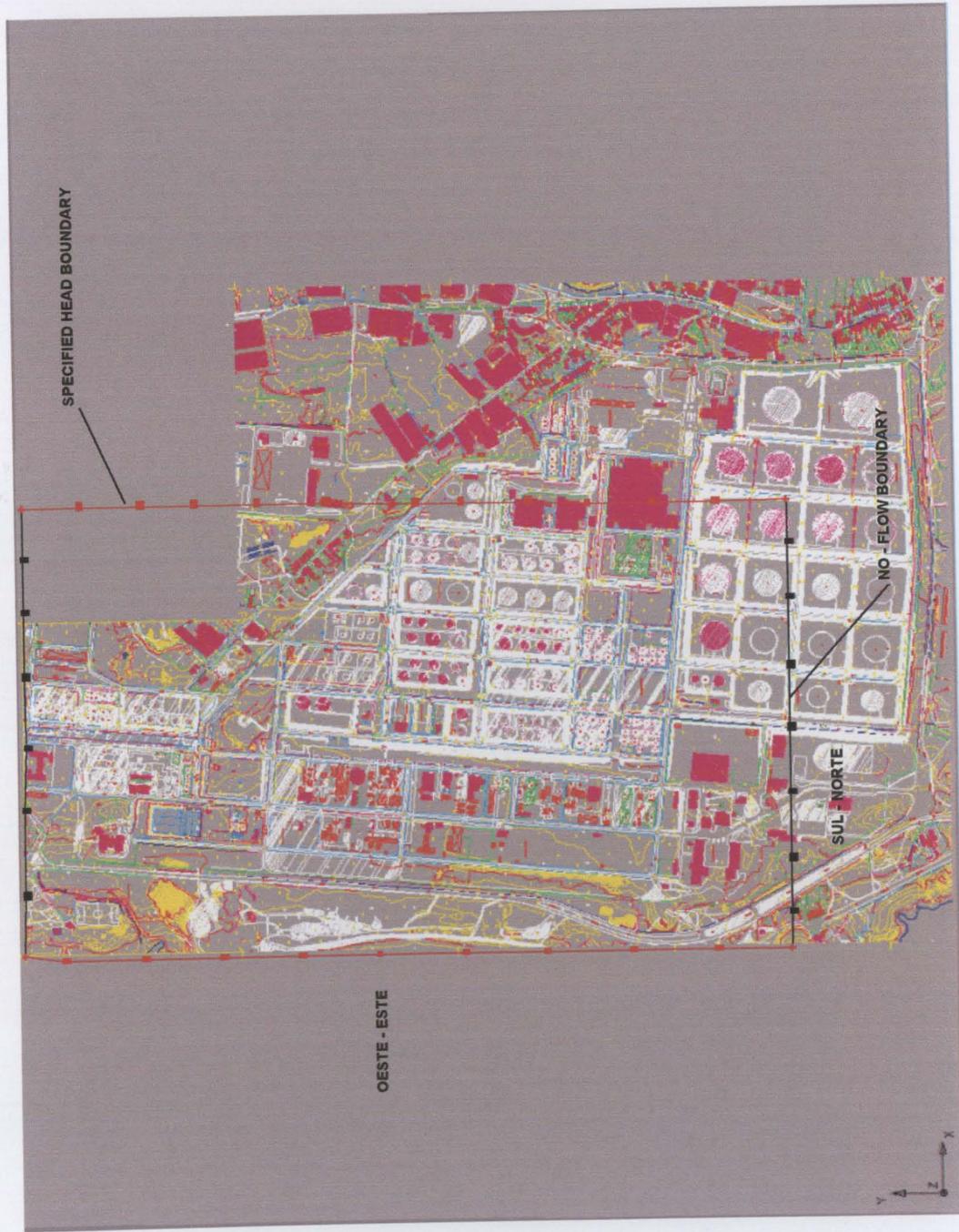


Fig. 7.2 – Limites do modelo, ilustração da área de estudo com representação das fronteiras “No-Flow” e “Specified-Head”

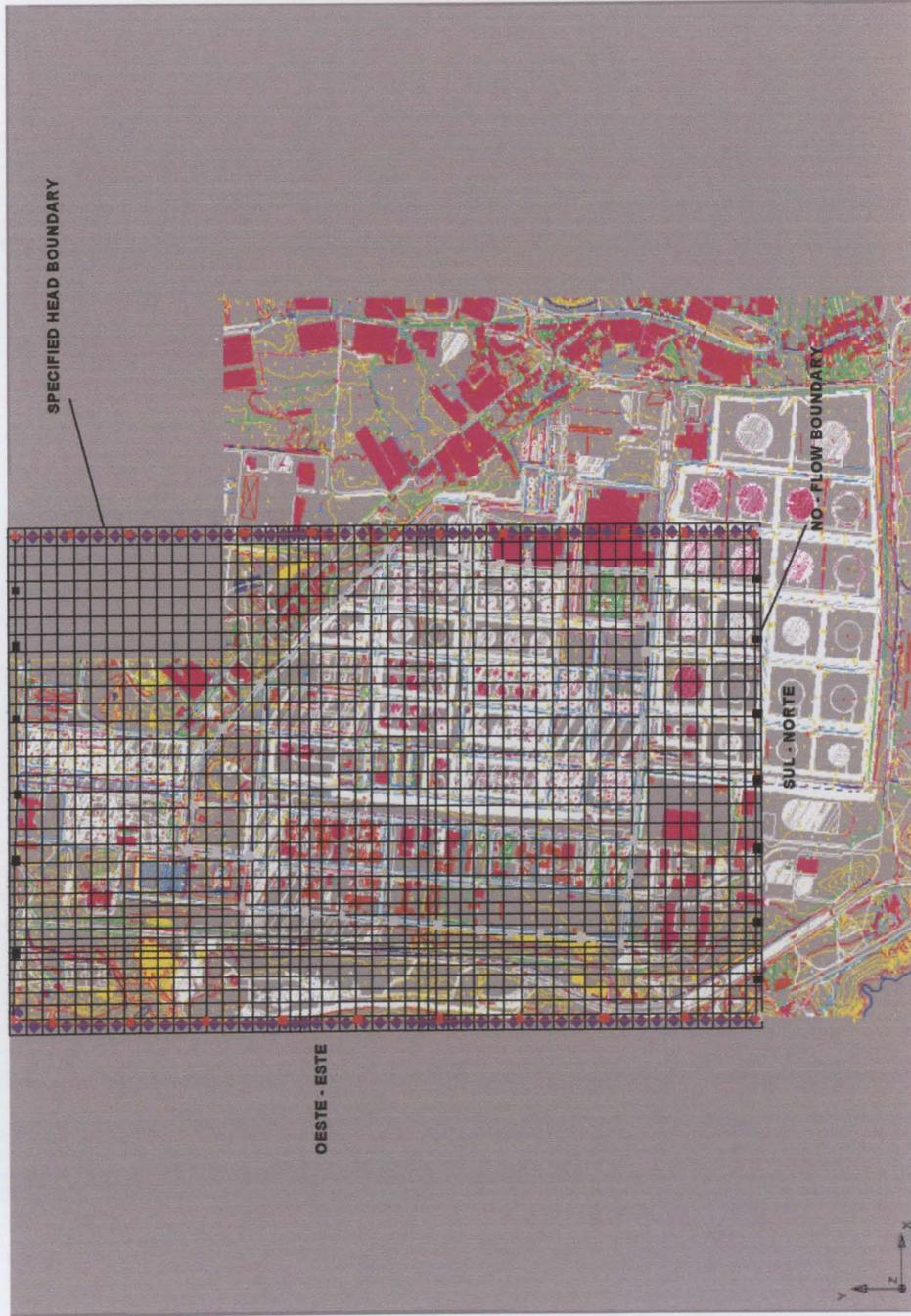


Fig. 7.4 — Grelha de diferenças finitas para o modelo numérico tri-dimensional de fluxo da área de estudo

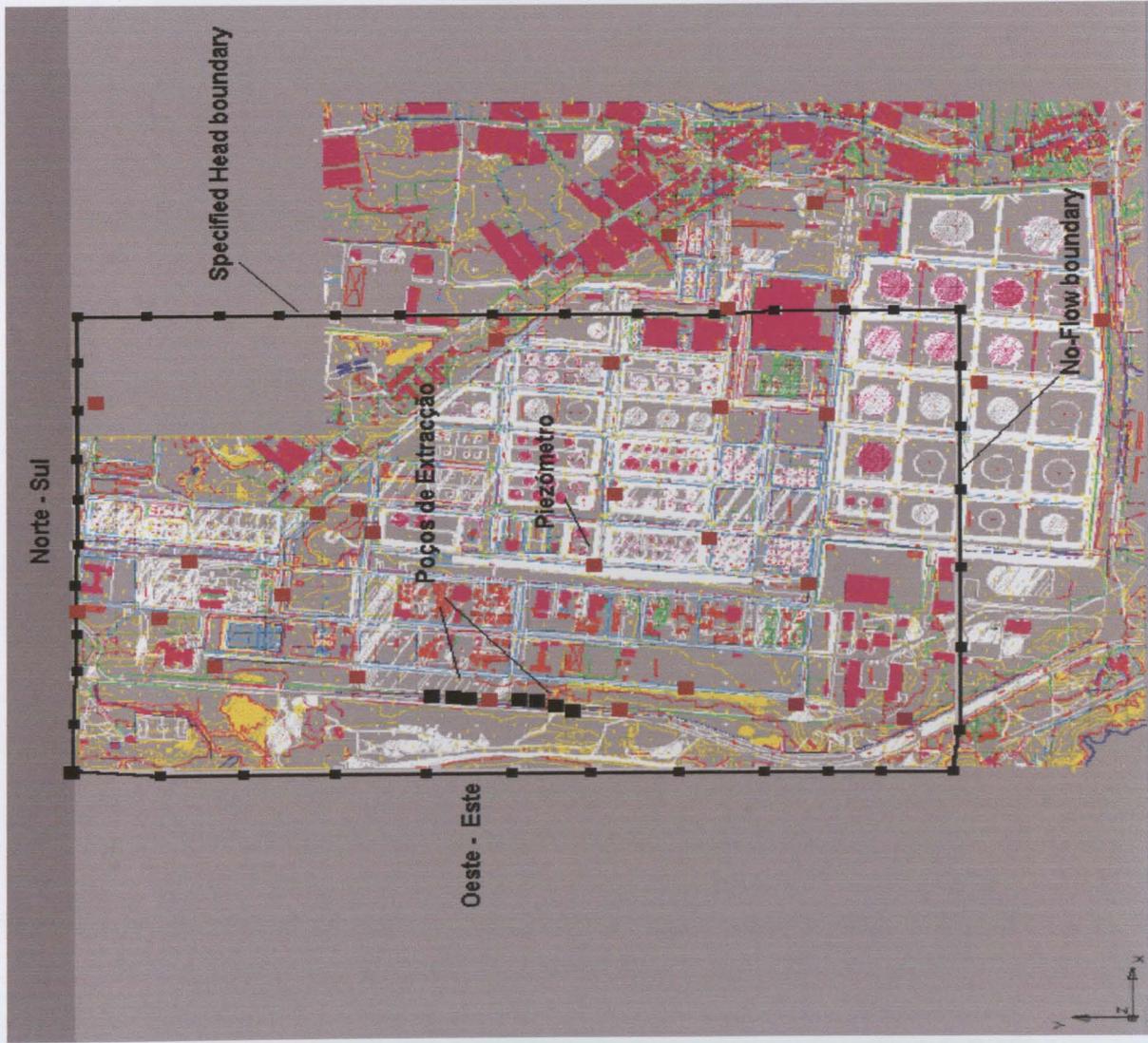


Fig. 7.5 – Mapa de localização dos 7 Poços de extração e dos 29 piezômetros

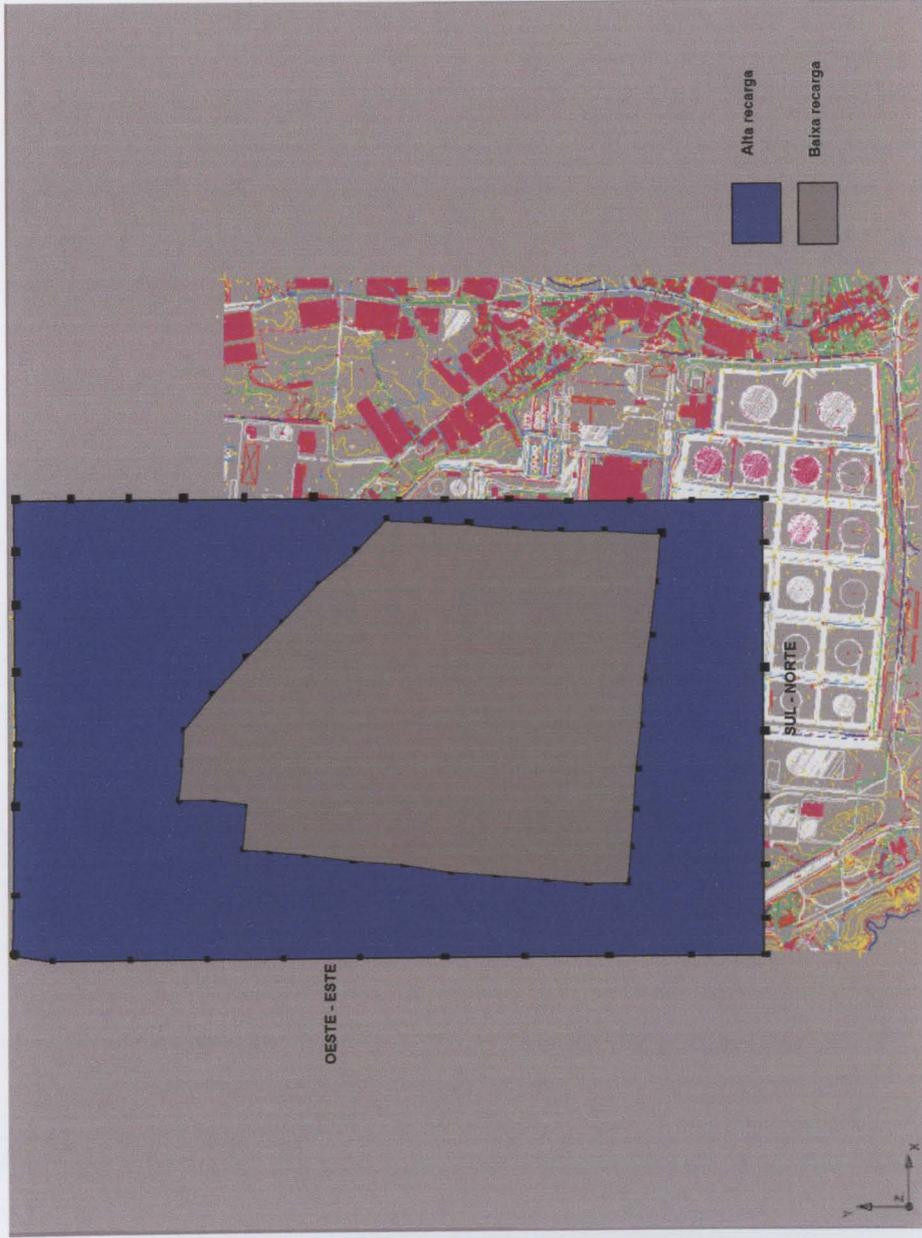


Fig.7.6 – Distribuição dos valores da recarga utilizados no modelo de fluxo

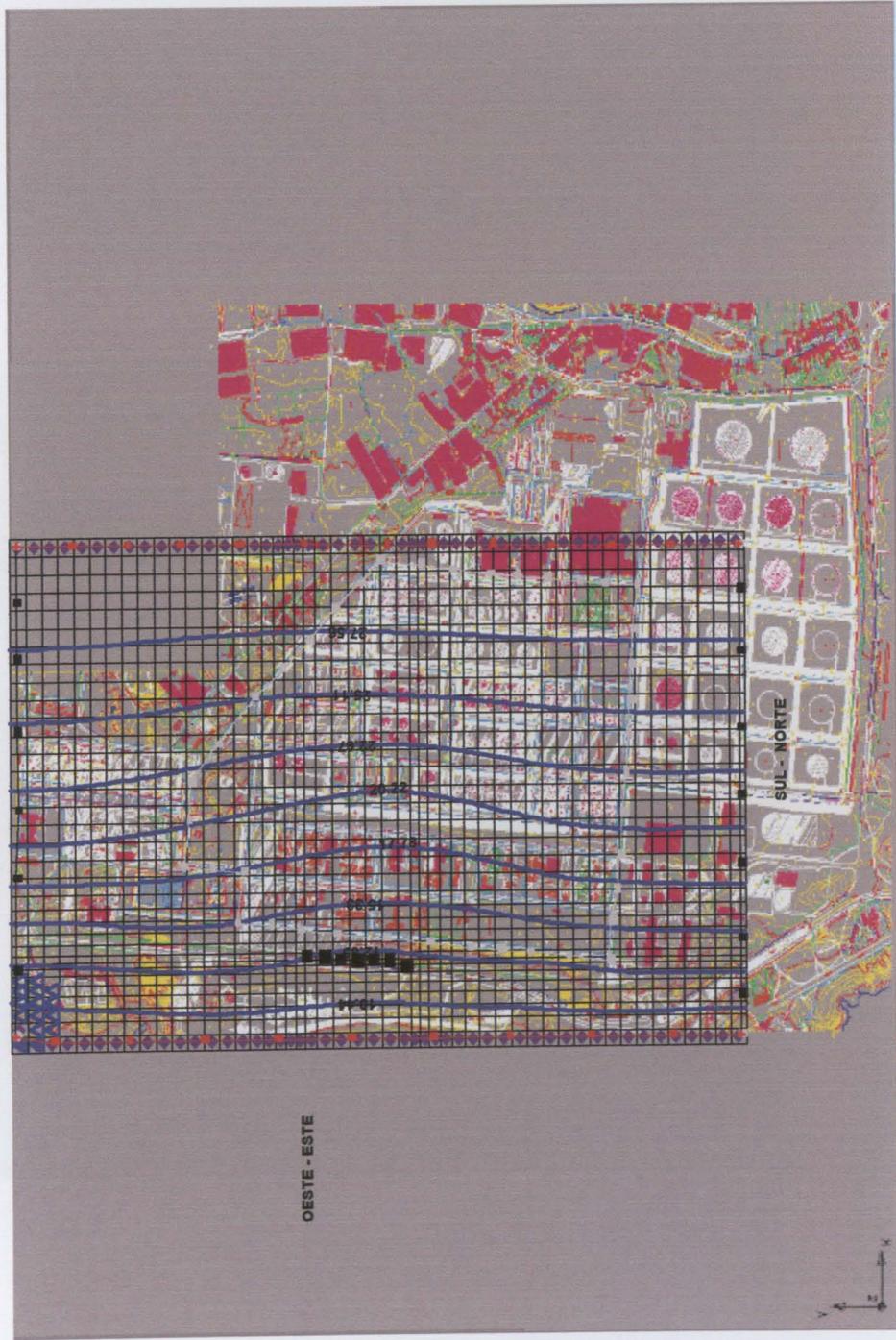


Fig.7.7.1 - Linhas de fluxo do topo da camada 1 no modelo de escoamento. Intervalo entre as linhas 2,4 m.

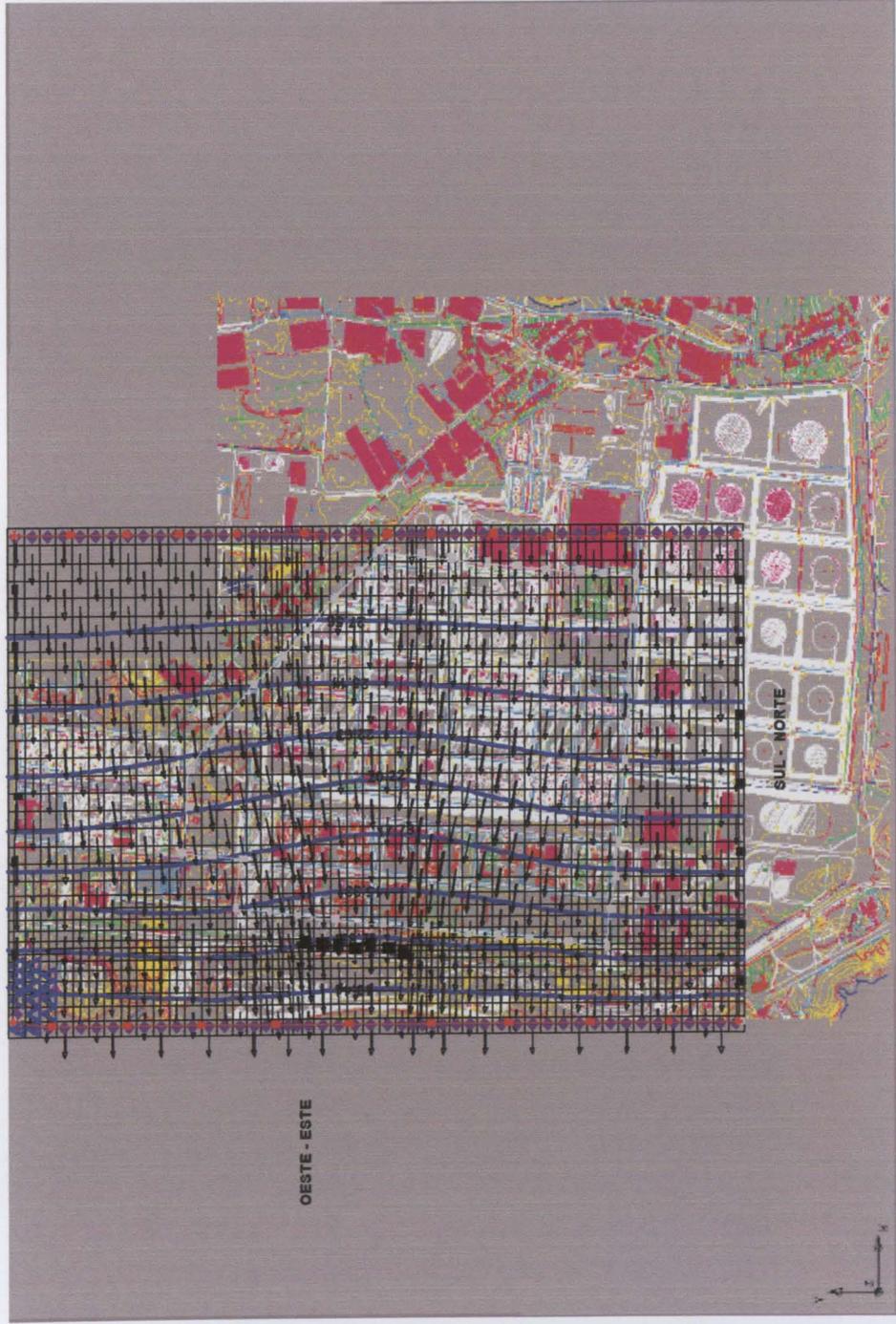


Fig.7.7.2 - Linhas de fluxo do topo do camada 1 no modelo de escoamento, distribuição dos vectores de fluxo para esta camada.

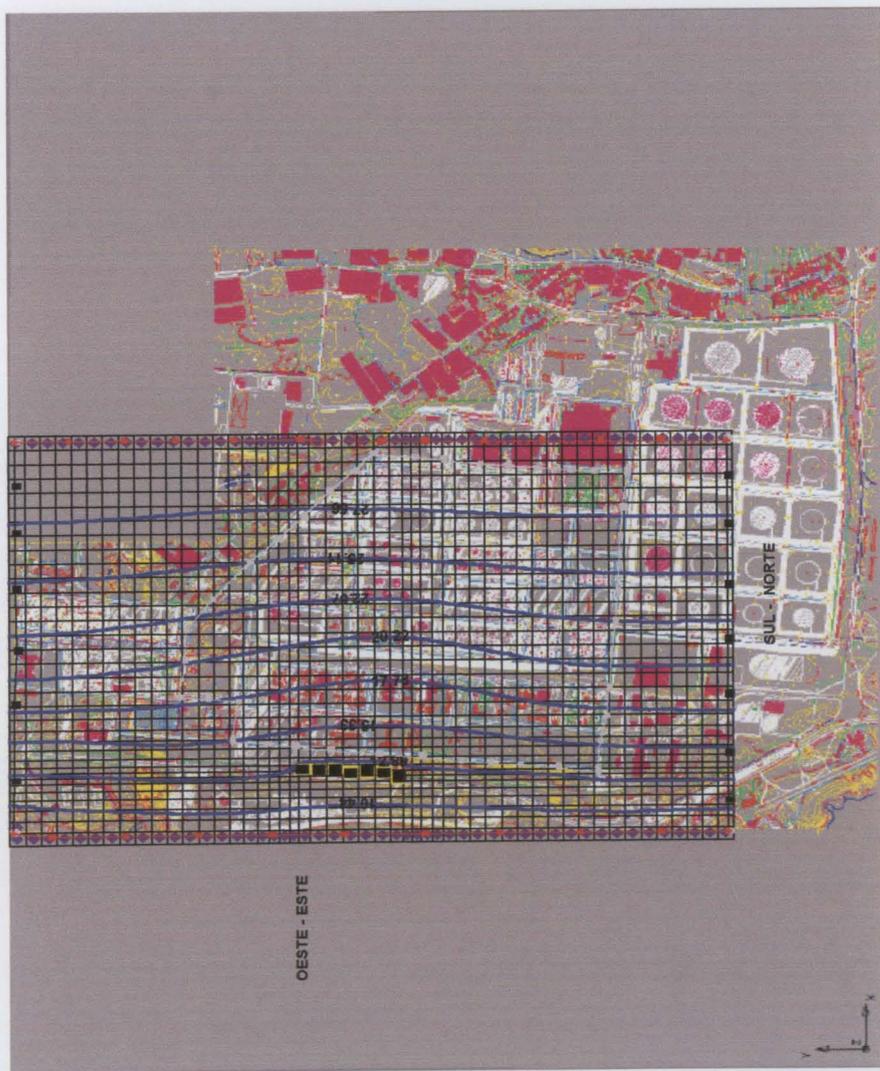


Fig.7.8.1 – Linhas de fluxo do topo da camada 2 no modelo de escoamento. Os pontos pretos indicam a localização dos poços de extração. Intervalo entre linhas 2,4 m

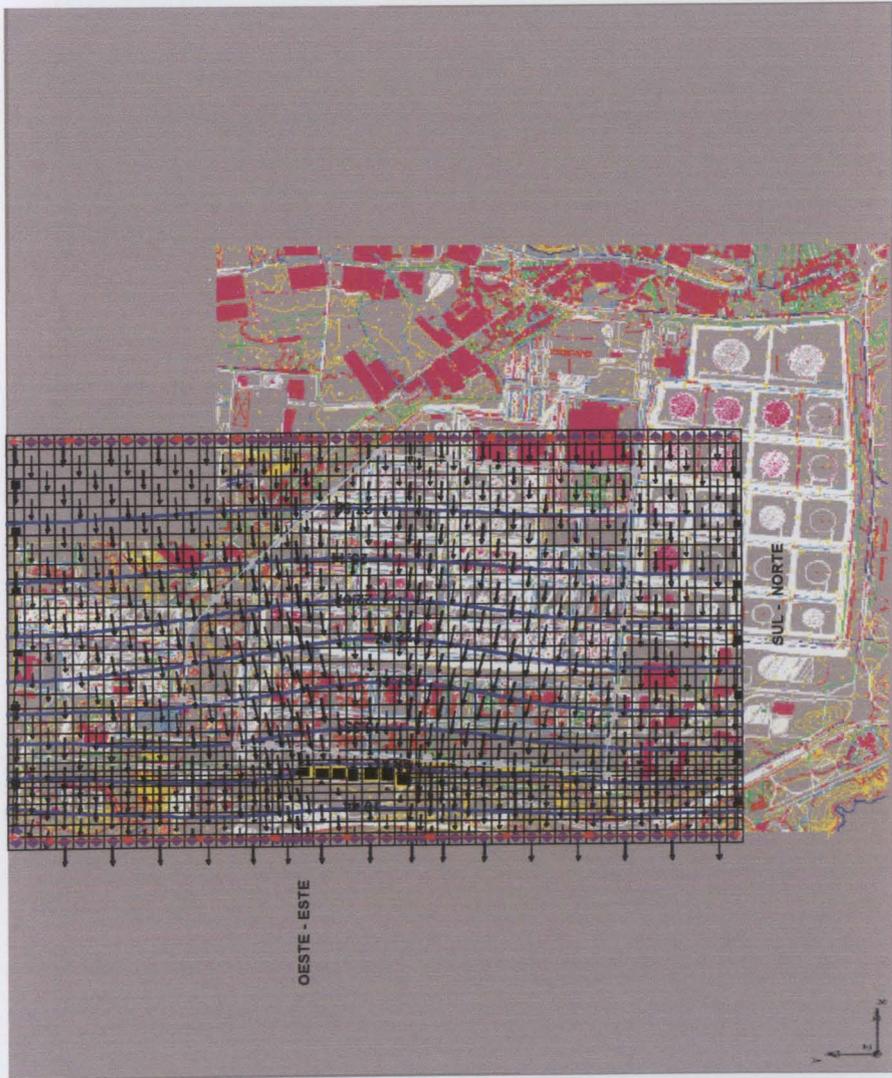


Fig.7.8.2 – Linhas de fluxo do topo da camada 2 no modelo de escoamento, distribuição dos vetores de fluxo para esta camada. Os pontos pretos indicam a localização dos poços de extração



Fig.7.9.1 – Distribuição das cargas hidráulicas simuladas para as camadas 1 do modelo de escoamento, considerando que $k_1 > k_2$, o intervalo entre contornos é de 6,6 m.

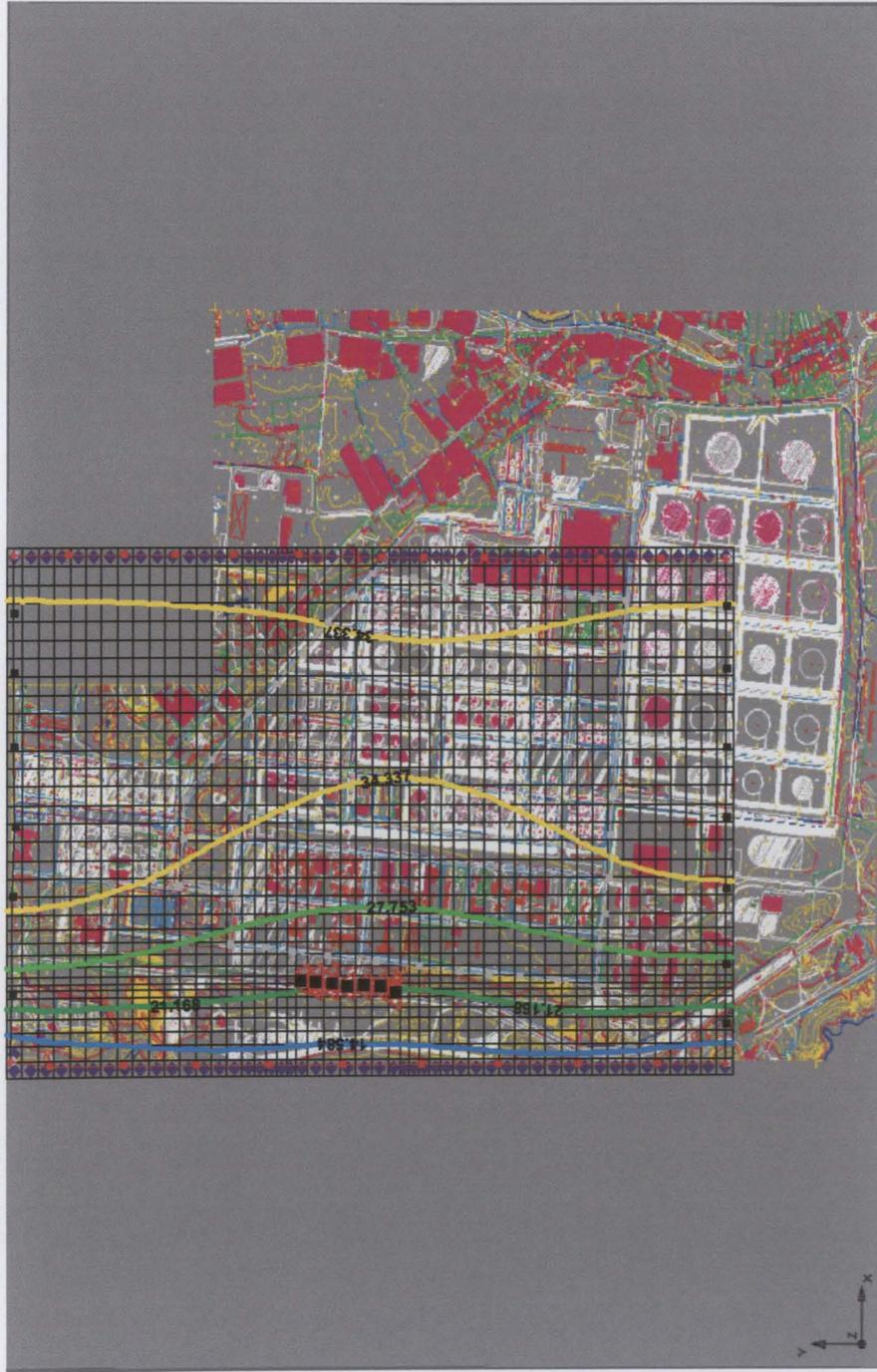


Fig.7.9.2 – Distribuição das cargas hidráulicas simuladas para as camadas 2 do modelo de escoamento, considerando que $k_1 > k_2$, o intervalo entre contornos é de 6,6 m.

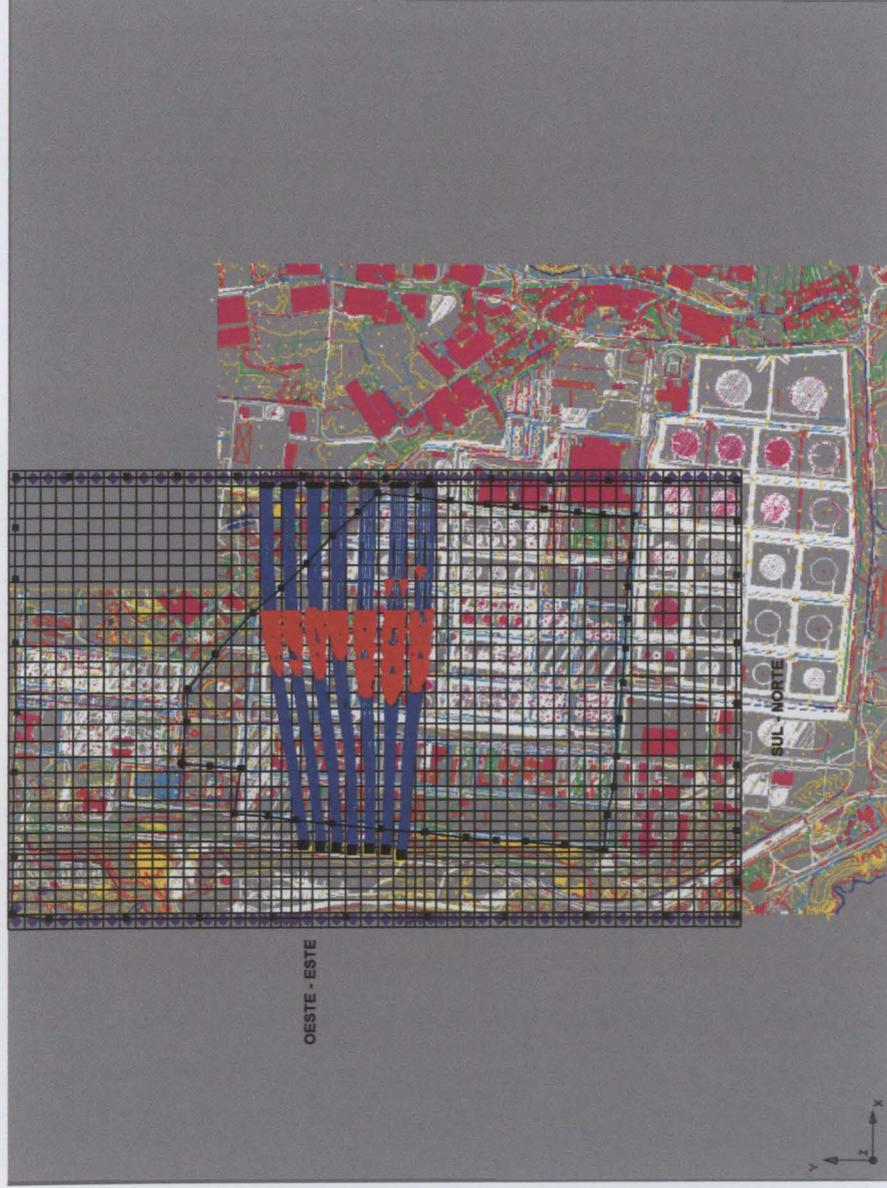


Fig. 8.2 – Linhas de trajectória para partículas geradas nos poços de extracção, nos períodos de 1000 e 3000 dias

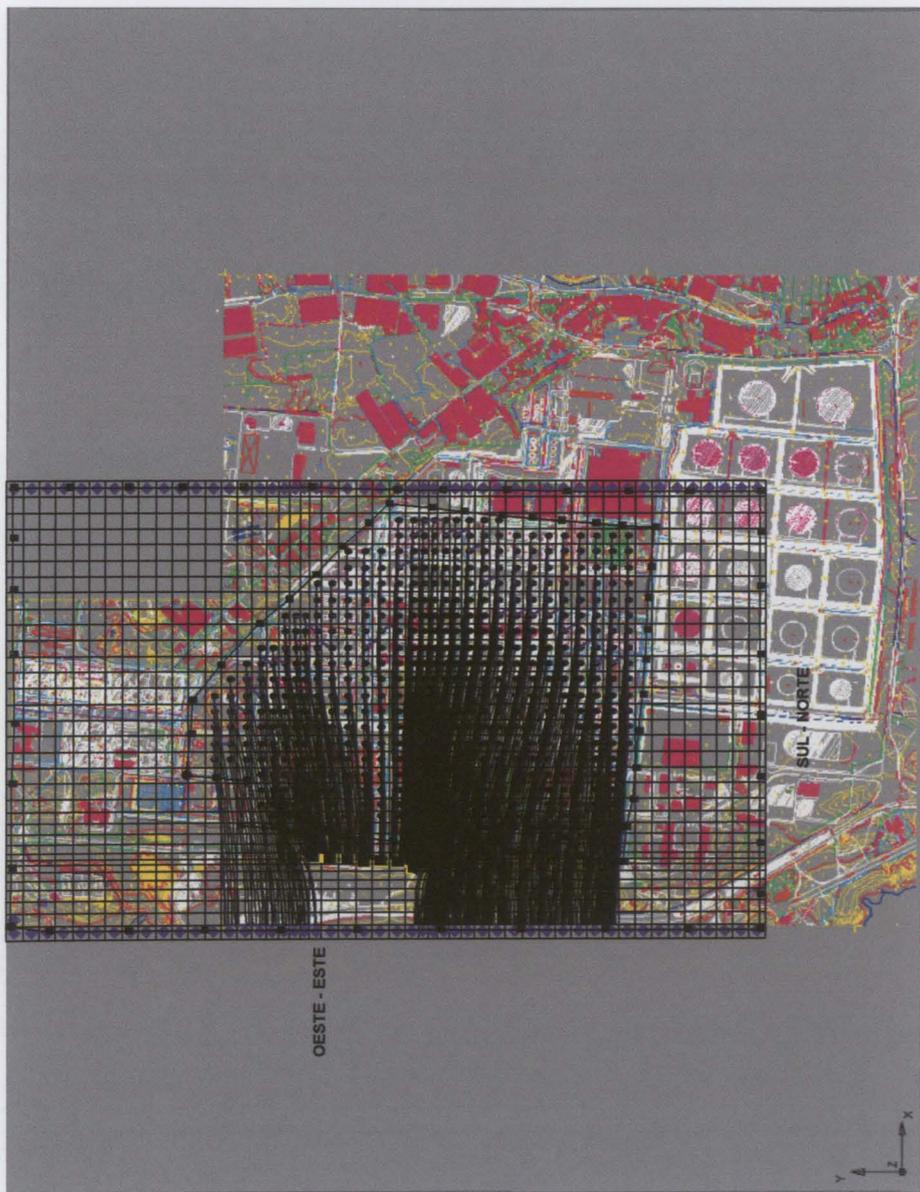


Fig.8.3.1 – Linhas de trajetória das partículas geradas na área dos reservatórios. Considerando a camada semi-confinada do modelo (camada 2).

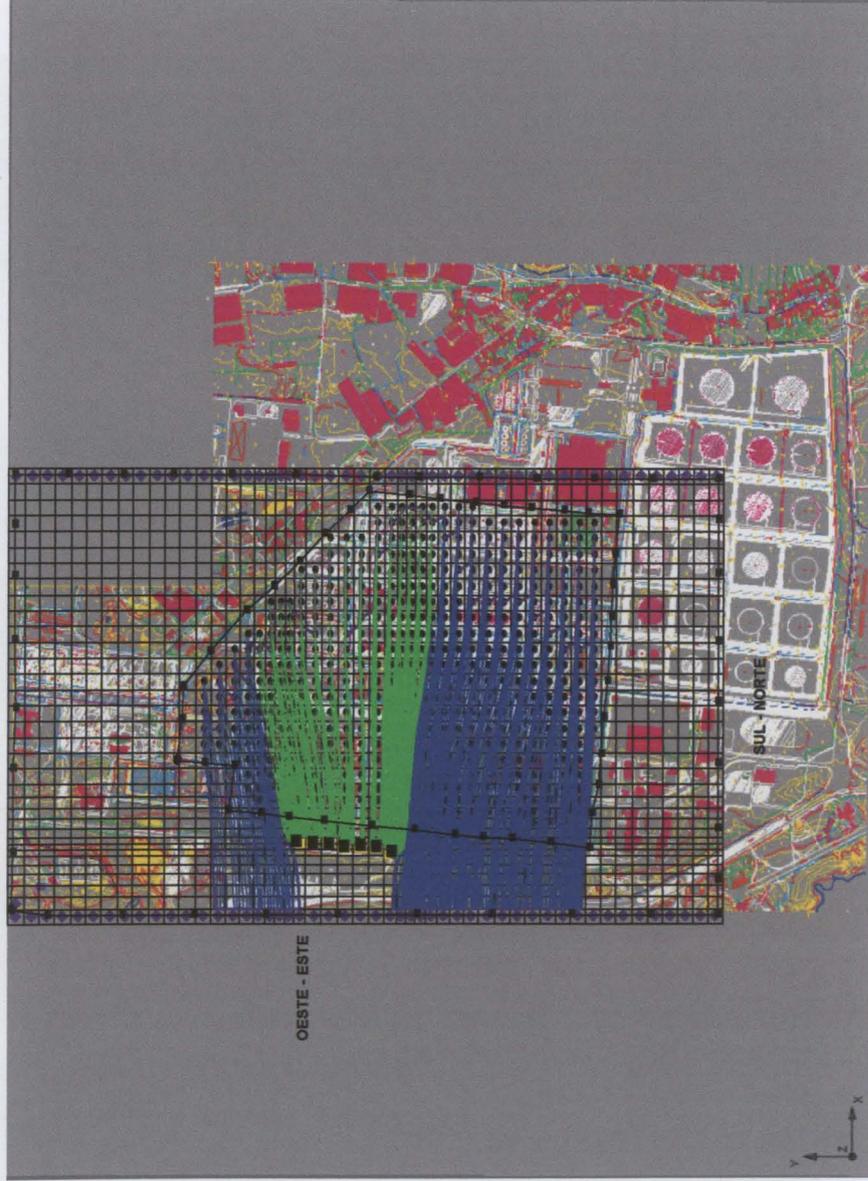


Fig. 8.3.2 – Linhas de trajectória das partículas geradas na área dos reservatórios. Zona de captação dos poços de extracção, ilustrada a verde, considerando a camada semi-confinada do modelo (camada2).

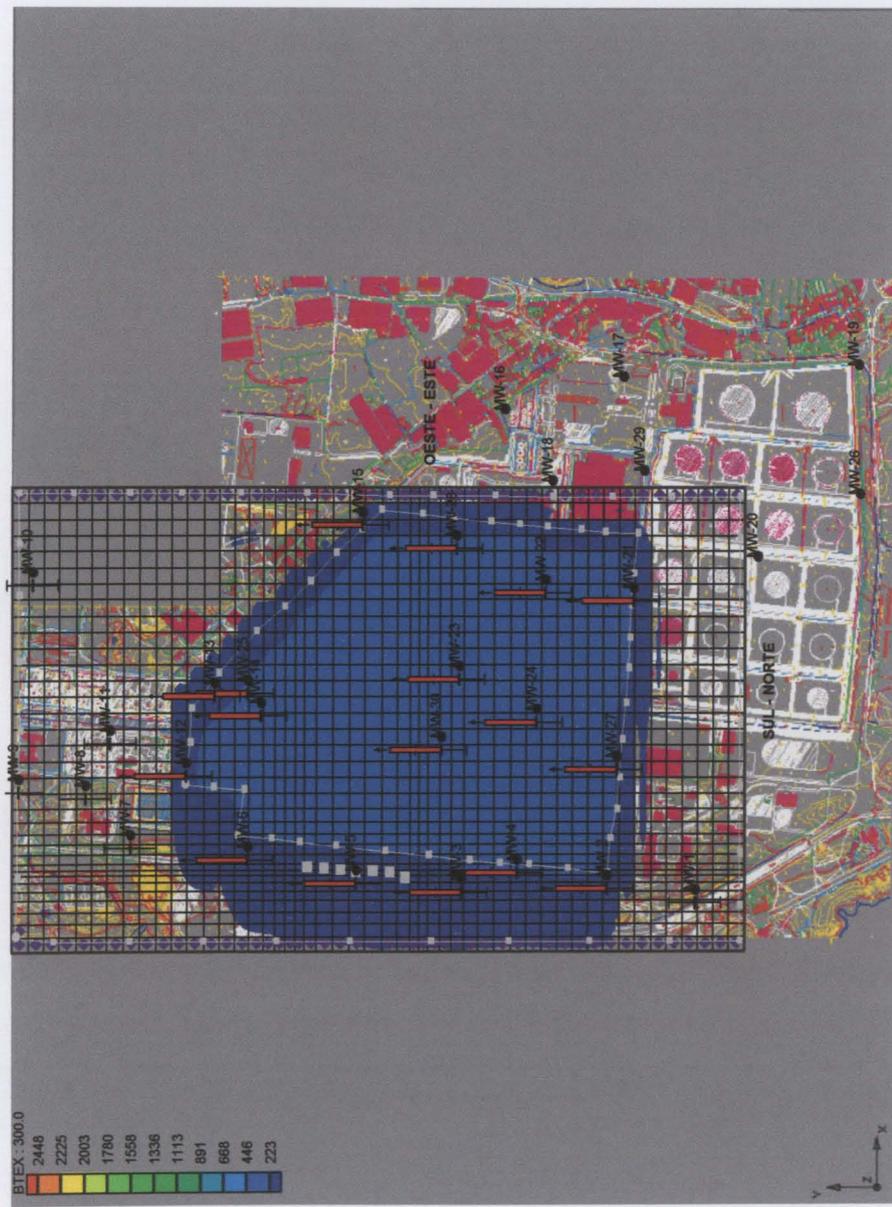


Fig. 8.4.1 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1 do modelo ao fim de 300 dias. Número de linhas de nível é de 11 com um intervalo de 243m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho

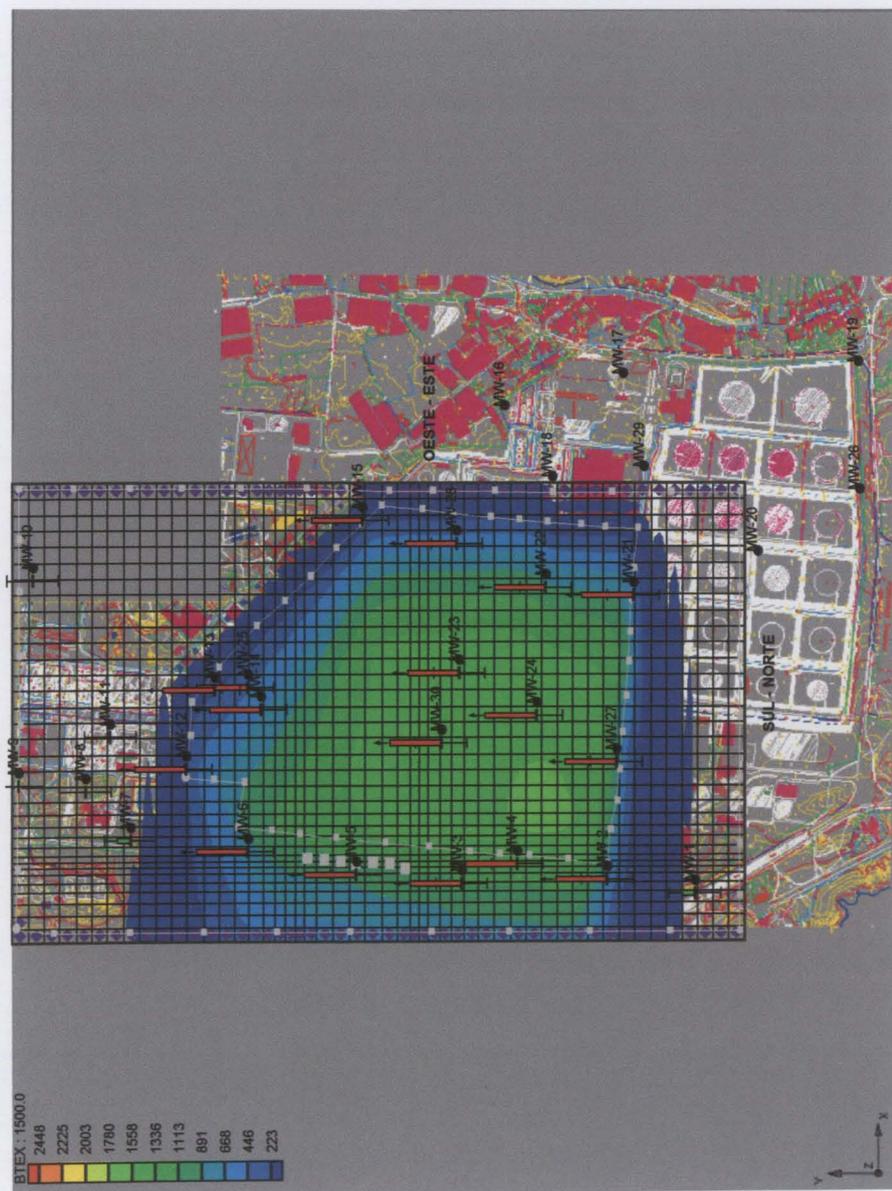


Fig 8.4.2 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1 do modelo ao fim de 1500 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho.

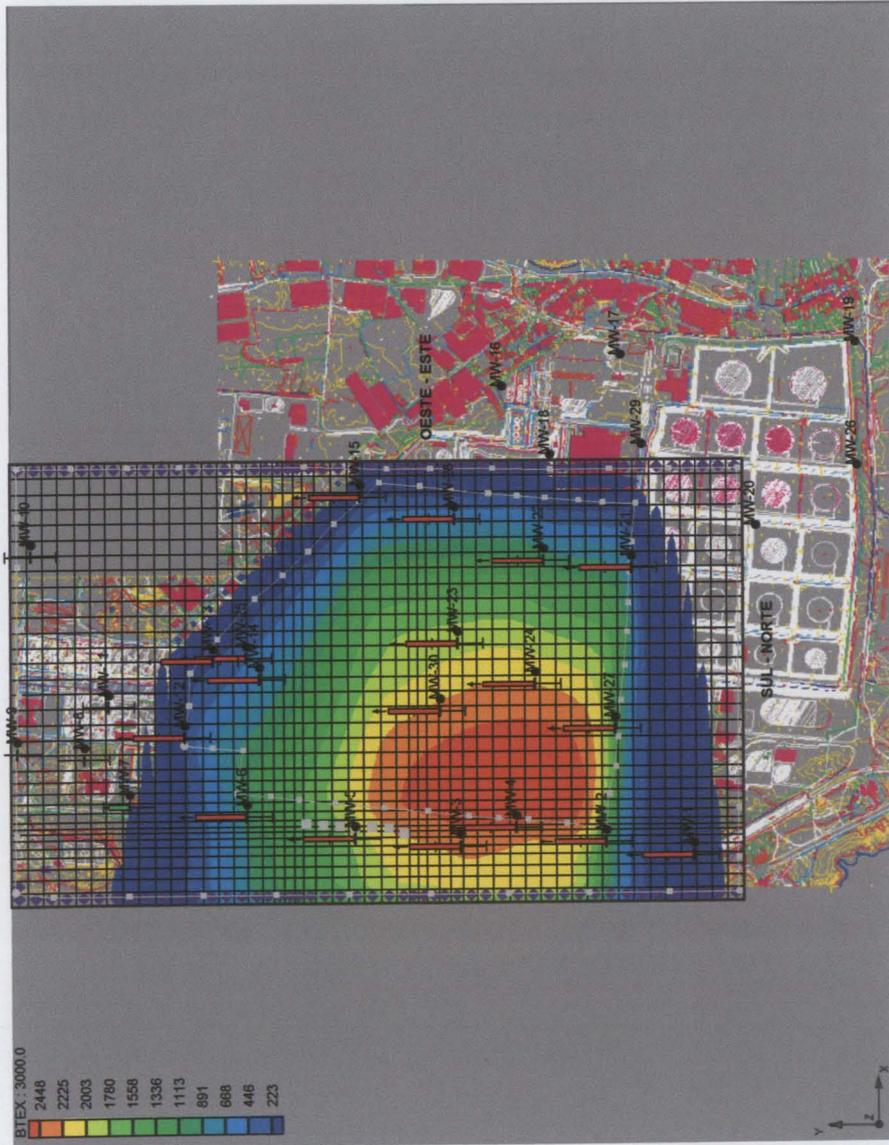


Fig. 8.4.3 – Simulação do transporte de contaminante na camada 1 do modelo ao fim de 3000 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho

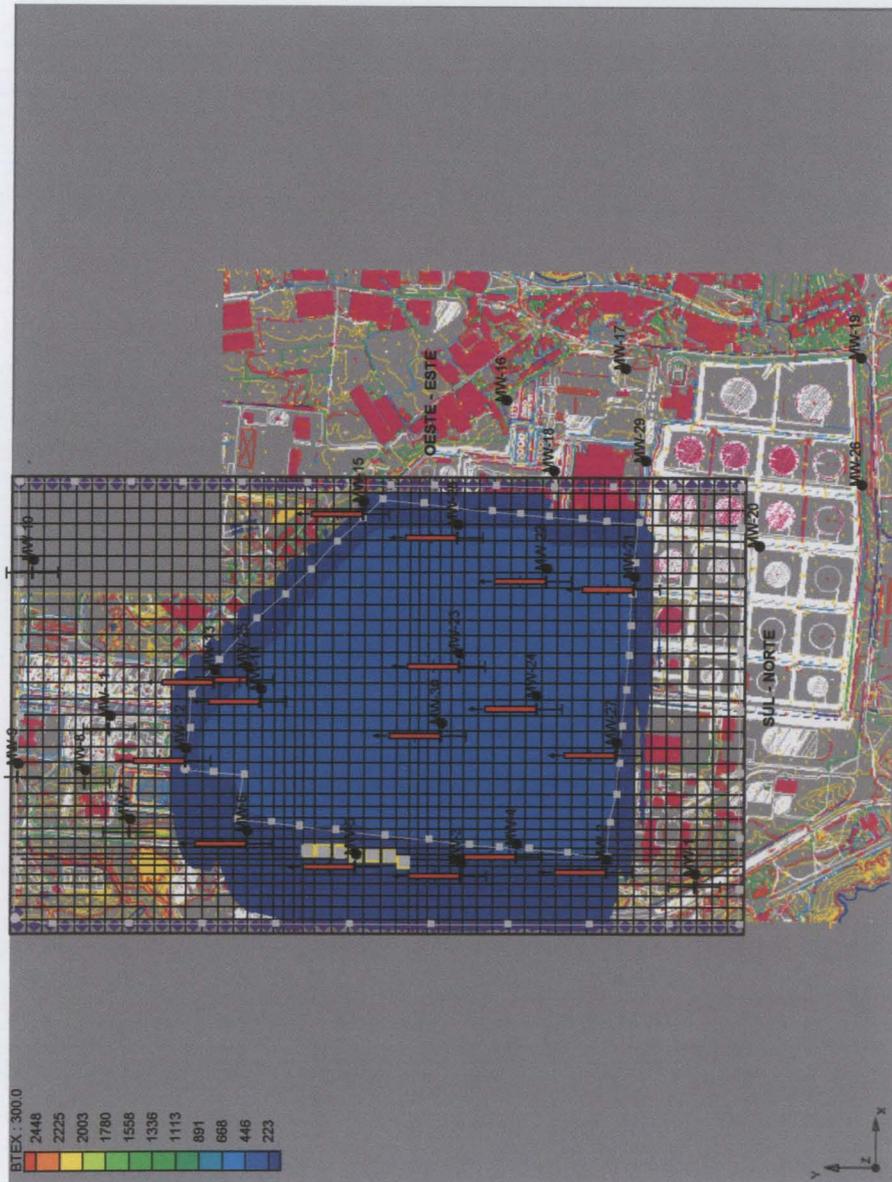


Fig.8.5.1 – Simulação do transporte de contaminante na camada 2 do modelo ao fim de 300 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 2 estão representados a vermelho. A-32

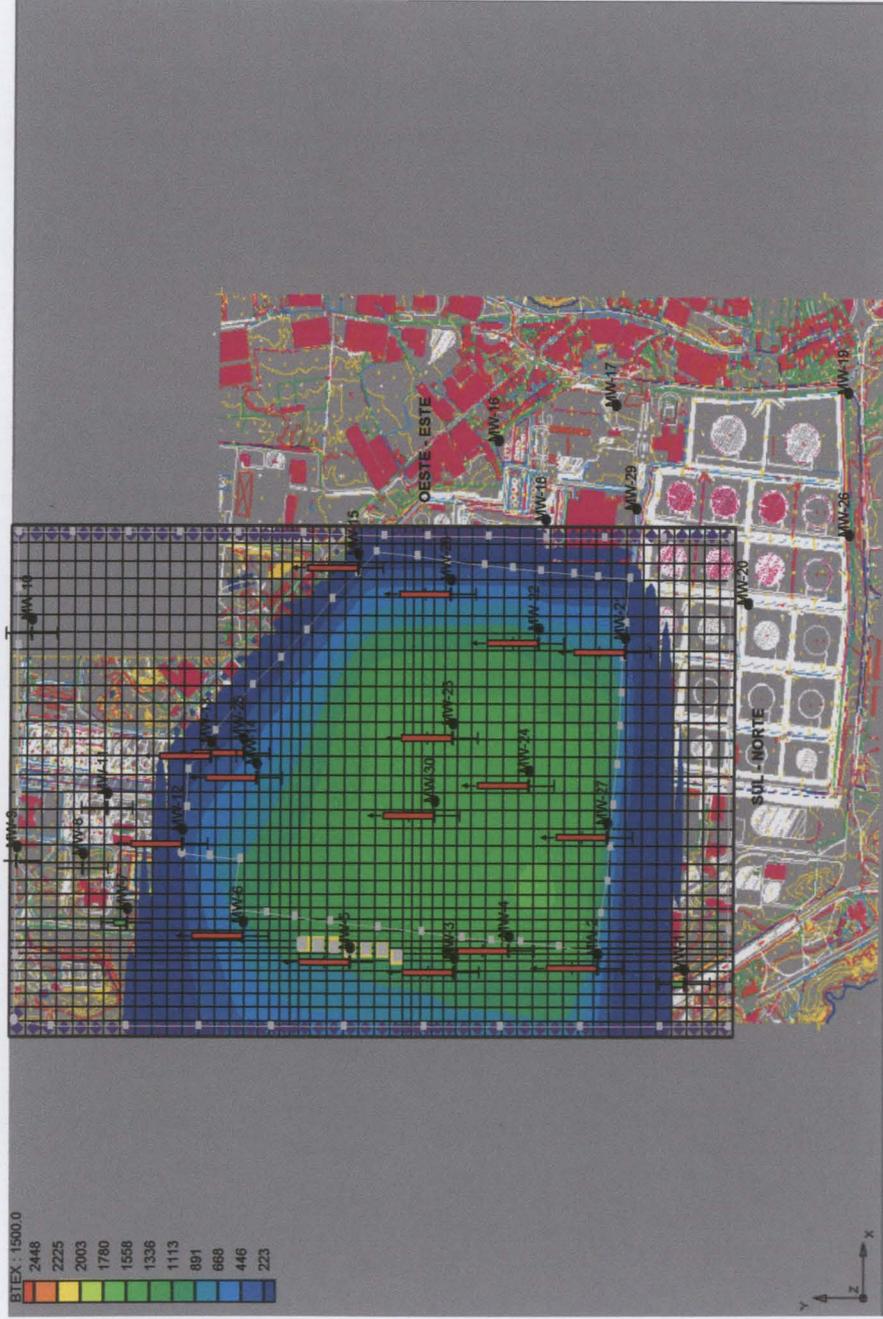


Fig 8.5.2 – Simulação do transporte de contaminante na camada 2 do modelo ao fim de 1500 dias. Número de linhas de nível 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 2 estão representados a vermelho

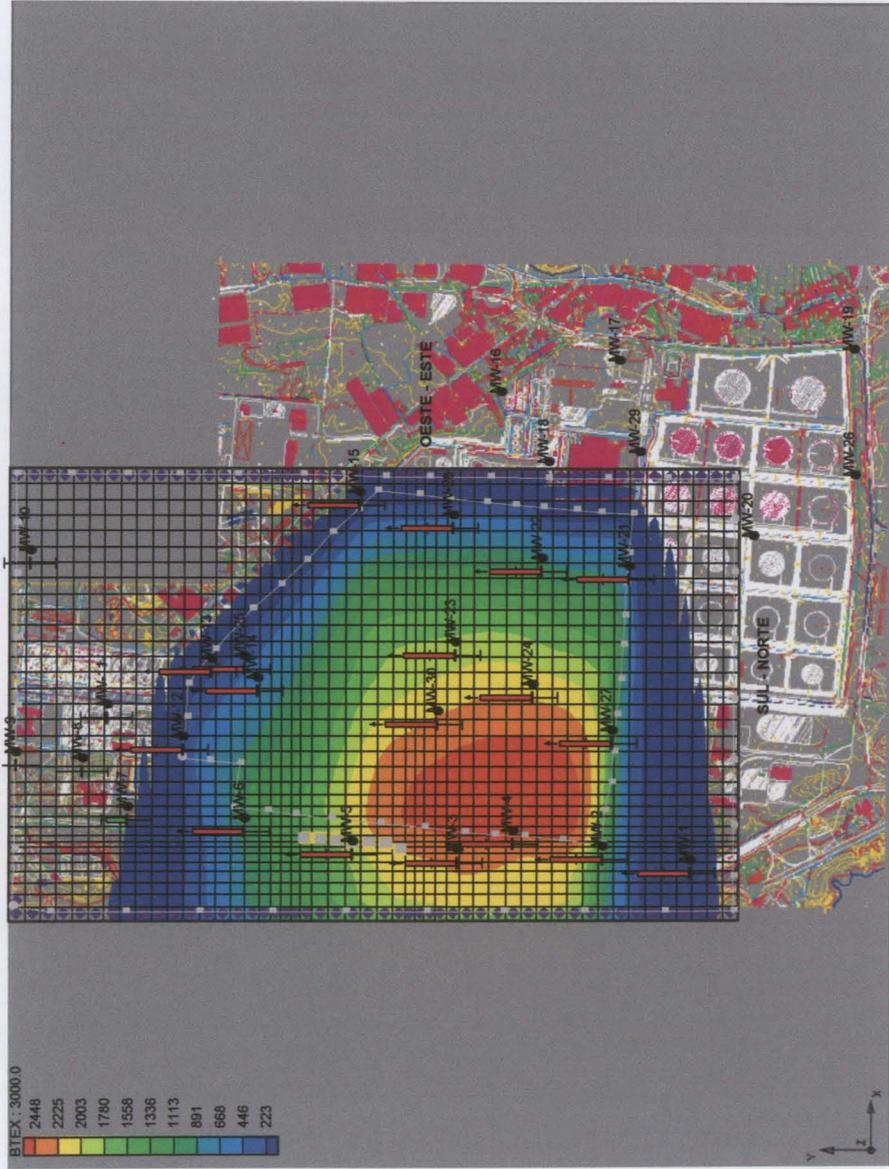


Fig. 8.5.3 – Simulação do transporte de contaminante na camada 2 do modelo ao fim de 3000 dias. Número de linhas 11 com um intervalo de 243 m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a vermelho

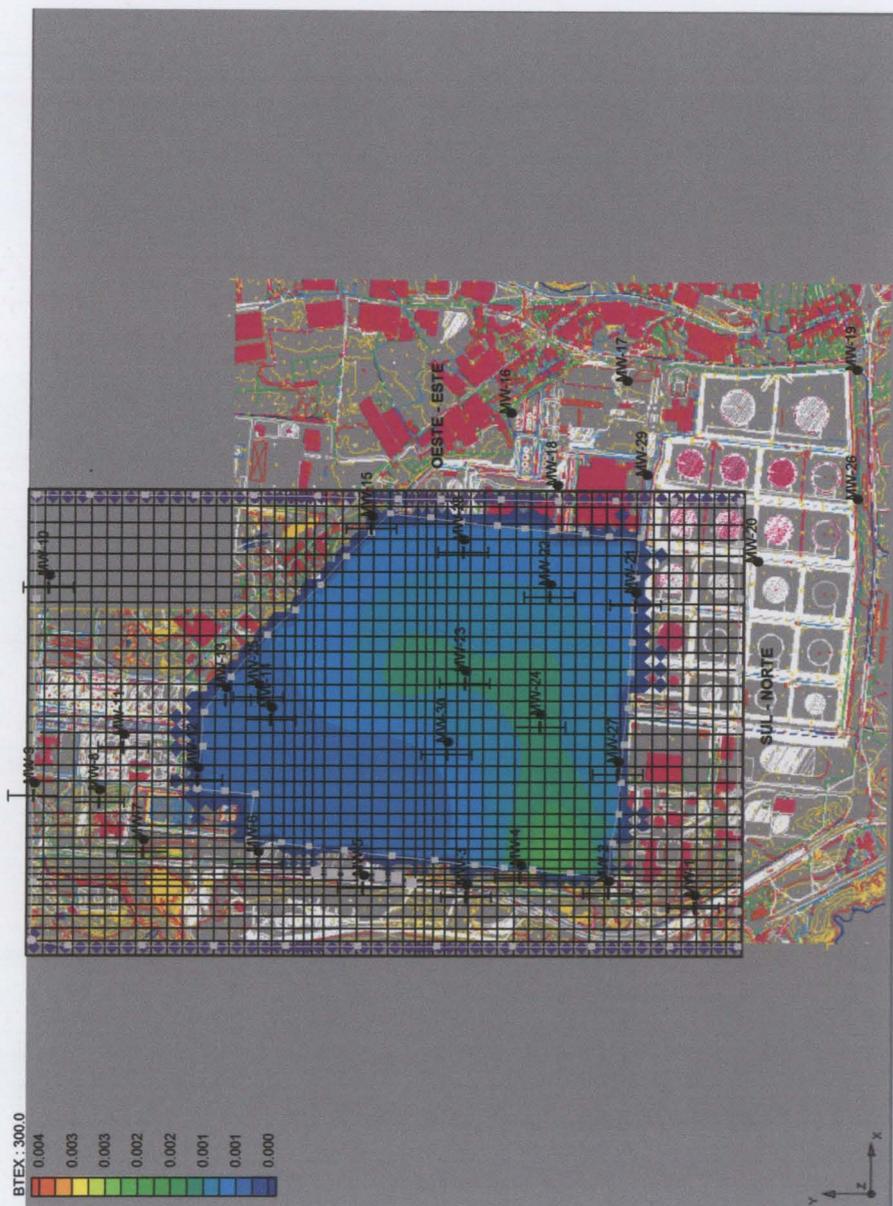


Fig.8.6.1 – Simulação do transporte de contaminante considerando processos de biodegradação na camada 1 do modelo ao fim de 300 dias. Número de linhas de nível 15 com um intervalo de $2,6 \cdot 10^{-5}$ m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a preto

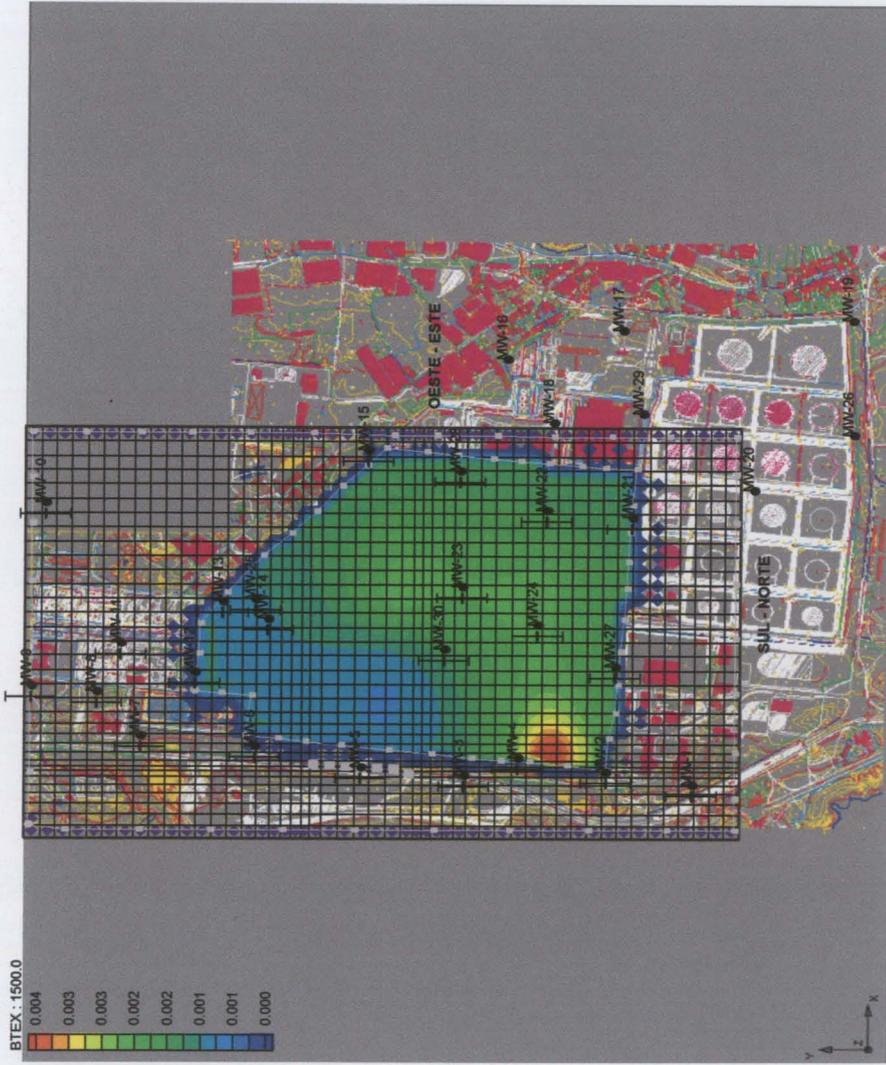


Fig. 8.6.2 – Simulação do transporte de contaminante considerando processos de biodegradação na camada 1 do modelo ao fim de 1500 dias. Número de linhas de nível é de 15 com um intervalo de $2,6 \cdot 10^{-5}$ m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a preto

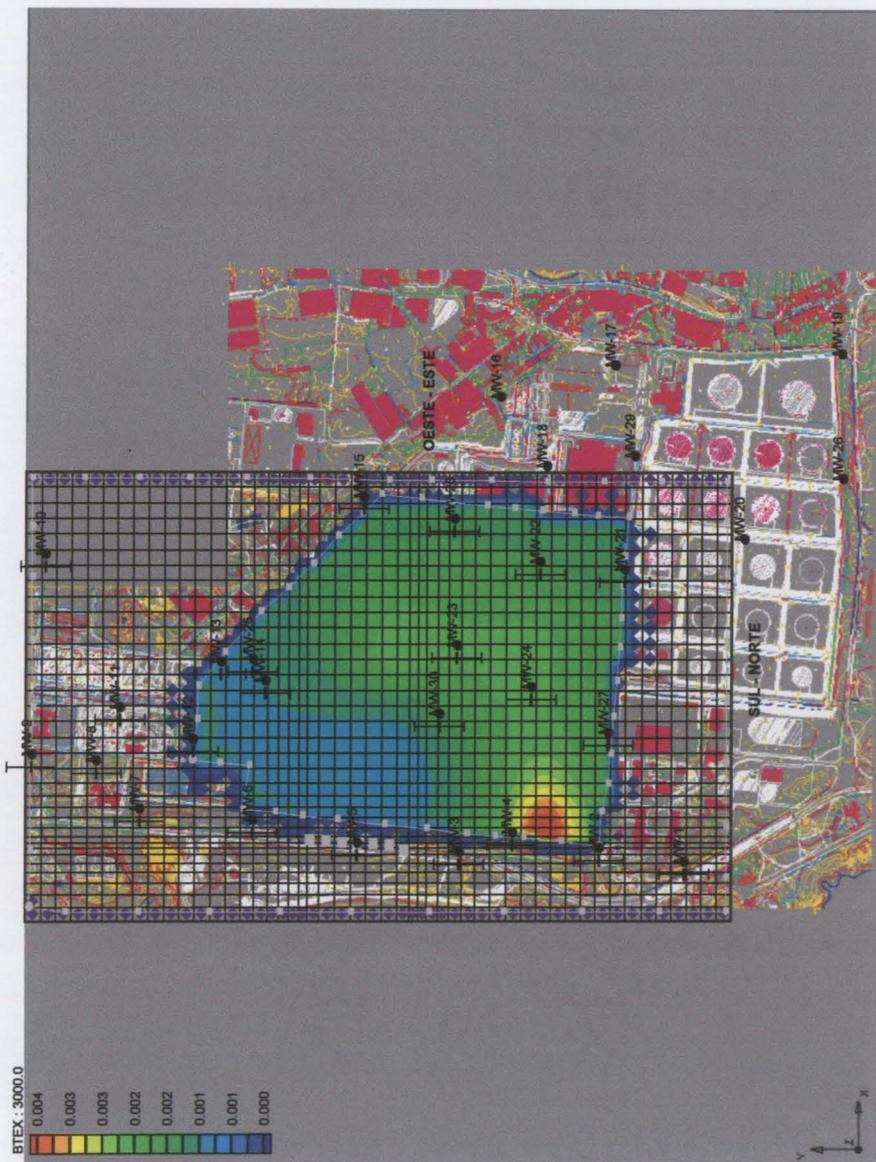
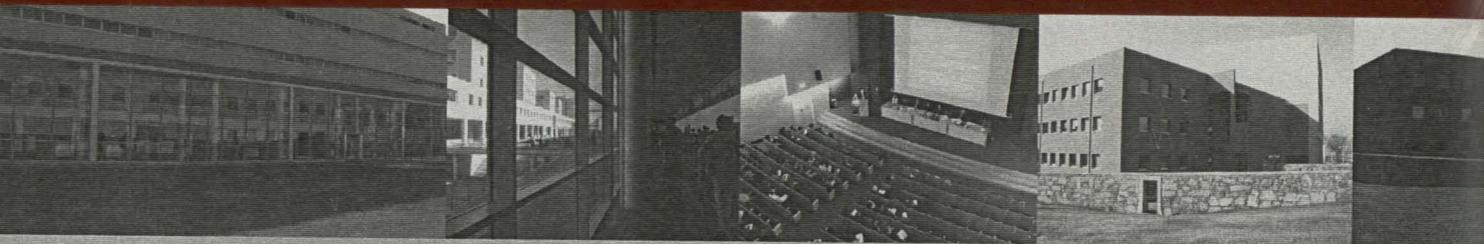


Fig.8.6.3 – Simulação do transporte de contaminante considerando processos de biodegradação na camada 1 do modelo ao fim de 3000 dias. Número de linhas de nível é de 15 com um intervalo de $2,6 \cdot 10^{-5}$ m. Os poços de monitorização que fornecem a informação para a camada 1 estão representados a preto.



FACULDADE DE ENGENHARIA

UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000079602