



M 2021

# **INVESTIGAÇÃO E IMPACTO DAS VARIAÇÕES SAZONAIS DE MANGANÊS EM CAPTAÇÕES SUBALUVIONARES DA ÁGUAS DO DOURO E PAIVA S.A.**

**ANA CRISTINA FERNANDES DA COSTA**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



# Mestrado Integrado em Engenharia Química

Investigação e impacto das variações sazonais de manganês em captações subaluvionares da Águas do Douro e Paiva S.A.

## Dissertação de Mestrado

de

Ana Cristina Fernandes da Costa

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

Águas do Douro e Paiva, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Joaquim Luís Faria

Orientador na Águas do Douro e Paiva, S.A.: Eng.º João Ferreira



abril de 2021



## Agradecimentos

Aproveito a oportunidade de expressar o meu sincero agradecimento a todas as instituições e pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho.

À empresa Águas do Douro e Paiva, S.A. pela oportunidade da execução deste trabalho.

Ao Professor Joaquim Luís Faria, orientador da FEUP, pelo acompanhamento do trabalho, competência, orientação científica, enorme disponibilidade e sugestões que me ajudaram na elaboração do trabalho.

Ao Eng.º João Ferreira, orientador da Águas do Douro e Paiva, S.A., pela enorme disponibilidade, ajuda, resiliência e pelas inúmeras sugestões que me ajudaram de uma forma decisiva a dar contexto e forma ao trabalho.

Ao Eng.º José Viegas Neves, Diretor de Exploração da Águas do Douro e Paiva, S.A. pela oportunidade e disponibilidade demonstrada ao longo deste trabalho.

Aos colaboradores da Produção da Águas do Douro e Paiva, S.A., Igor Paiva, José Santos e Manuel Garcês pela recolha das amostras extraordinárias.

Aos colaboradores do Laboratório da Águas do Douro e Paiva, S.A., Dr.ª Carolina Tavares, Dr. Manuel Carneiro, Dr.ª Margarida Valente, Eng.ª Maria João Guedes, Alexandra Gomes, Susana Costa, Angelina Berenguel, Luís Matos, Emília Barbosa e Rosa Santos pelo acréscimo de trabalho no planeamento e execução de amostras extraordinárias.

Aos colegas de trabalho da Águas do Douro e Paiva, S.A. que me ajudaram na recolha de informação sobre os incêndios florestais, Eng.ª Raquel Caetano, Fábio Neves e Diamantino Mota.

À minha família pelo enorme apoio durante a execução do trabalho.

O Professor Joaquim Luís Faria, orientador desta dissertação, é membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): Financiamento Base UIDB/50020/2020.



## Resumo

A Águas do Douro e Paiva, S.A. (AdDP) tem como objetivo a captação, o tratamento e o abastecimento de água para consumo humano a 1,7 milhões de habitantes da Zona Sul do Grande Porto. O Complexo de Lever, implantado na margem esquerda da Albufeira de Crestuma-Lever, no rio Douro, integra a Estação de Tratamento de Água de Lever e as captações subaluvionares. Desde 2016, existe um aumento sazonal da concentração de manganês numa das suas principais origens de água, as captações subaluvionares. A análise do histórico de parâmetros de qualidade da água não permite identificar uma explicação parametrizável para o aumento observado. Nos dez anos anteriores a 2016, a variabilidade dos parâmetros analisados é semelhante e sem aumento da concentração de manganês na água. No entanto, a partir de 2019 e através da análise do oxigénio dissolvido na água das captações subaluvionares, verifica-se uma relação inversa deste parâmetro com a concentração de manganês na água.

Em 2016 e 2017 houve registo de grandes incêndios florestais na zona de Lever. Desde esta altura que a concentração de manganês na água das captações subaluvionares aumenta consistentemente no final de cada verão.

A partir de 2016 verifica-se que com as chuvas iniciais, após um período quente e seco mais prolongado, a concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante atinge valores mais elevados, chegando a ultrapassar o valor de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn. Também só depois de um período de chuva intensa esta concentração começa a diminuir. A água das captações subaluvionares tem o contributo de duas origens, a infiltração induzida da água através do leito do rio Douro e a água subterrânea do lençol freático. Com a colmatação do leito do rio o contributo da água do lençol freático mais rica em manganês aumenta, o que faz aumentar a concentração de manganês na água das captações subaluvionares.

O aumento da concentração de manganês na água das captações subaluvionares parece resultar da conjugação de fatores como os incêndios florestais, a pluviosidade e a diminuição da produtividade das captações associada à colmatação do leito do rio.

Com este trabalho pretendeu-se estabelecer a origem do aumento sazonal da concentração de manganês e definir estratégias para a sua monitorização e controlo de forma a atuar preventivamente para mitigar efeitos de um eventual aumento fora dos limites impostos para a qualidade das águas distribuídas. Ao nível da monitorização procurou-se relacionar o aumento da concentração de manganês com outros parâmetros e fatores associados à qualidade da água.

**Palavras Chave:** água; captações; poços subaluvionares; drenos; manganês; análises químicas.



## Abstract

The company Águas do Douro e Paiva, S.A. (AdDP) is responsible for the catchment, treatment and water supply for human consumption to 1.7 million inhabitants of the Oporto region. The Lever Complex, located on the left bank of the Crestuma - Lever Reservoir, on the Douro River, includes the Lever Water Treatment Plant and catchments from alluvial wells. Since 2016, there has been a seasonal increase in the manganese concentration in one of its primary water sources, the alluvial wells. The water chemistry analysis history available does not allow to identify an explanation for this increase. In the ten years before 2016, the variability of the parameters analysed is similar and without increasing the manganese concentration in the water. However, after 2019, the dissolved oxygen variations in the water from the alluvial wells, indicate an inverse relationship of this parameter with the manganese concentration in the water.

In 2016 and 2017 there were large wildfires in the Lever area. Since then, the manganese concentration in the water from the alluvial wells increases consistently at the end of each summer. From 2016 on, after the first rains and after a long hot and dry period, the manganese concentration in the water from one of the alluvial catchments - *Captação de Lever Montante* - reaches higher values, exceeding  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn. After a heavy rain period, this concentration begins to decrease. The water from the alluvial wells has two origins: the induced infiltration through the Douro River's water bed and the groundwater. With the sediment's accumulation on the river bed, the groundwater contribution, with higher manganese concentration, increases. This increases the overall manganese concentration in the water from the alluvial wells catchments.

The increase in the manganese concentration in the water of the alluvial wells seems to result from the combination of some factors such as wildfires, precipitation and the decrease of the productivity of the alluvial wells catchments due to the reduced induced infiltration through the river bed.

This paper aimed to establish the origin of the seasonal increase in the water's manganese concentration, define strategies for its monitoring and control to act preventively to mitigate the effects of a possible increase outside the legal limits for the water supply quality. At the monitoring level, an attempt to relate the increase in manganese concentration with other parameters and factors associated with water quality is made.

**Keywords:** water; catchment; alluvial wells; drains; manganese; chemical analyses.



## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

**Ana Cristina Fernandes da Costa**

*Ana Cristina Fernandes da Costa*

**08-04-2021**



# Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Estudo .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	2
1.3	Organização da Dissertação .....	5
2	Contexto e Estado da Arte .....	7
2.1	Contexto.....	7
2.2	Caracterização das Captações .....	10
2.2.1	Enquadramento Histórico .....	10
2.2.2	Captação de Lever Jusante .....	10
2.2.3	Captação de Lever Montante .....	13
3	Materiais e Métodos .....	15
3.1	Análises das Origens da Água .....	15
3.2	Métodos de Análise .....	15
3.2.1	Amostragem.....	16
3.2.2	Determinação do Manganês por Método de Espectroscopia de UV-Vis.....	17
3.2.3	Determinação do Oxigénio Dissolvido por Método Eletroquímico .....	17
4	Resultados e Discussão.....	19
4.1	Captação de Lever Montante .....	19
4.2	Captação de Lever Jusante .....	21
4.3	Rio Douro .....	24
4.4	Análise da Evolução de Parâmetros das Origens de Água .....	27
4.5	Relação entre Manganês e Oxigénio Dissolvido .....	28
4.6	Cotas de Captação de Água .....	30
4.7	Evento Relevante - Fogos Florestais .....	32
4.8	Condições Climatéricas - Pluviosidade .....	34
4.9	Produtividade da Captação de Lever Montante .....	36

4.10	Análise Integrada.....	37
5	Conclusões .....	39
6	Avaliação do Trabalho Realizado .....	41
6.1	Objetivos Realizados .....	41
6.2	Trabalhos Futuros.....	41
7.	Referências .....	43
	Anexo A - Caraterização dos Drenos e Sub-leito.....	47
	Anexo B - Histórico de Área Ardida .....	49
	Apêndice A - Determinação de Manganês - Método de Espectroscopia de UV-Vis.....	61
	Apêndice B - Determinação de Oxigénio Dissolvido - Método Eletroquímico. ....	67
	Apêndice C - Evolução da Pluviosidade e o Manganês. ....	73

## Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Construção dos poços subaluvionares. ....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2 - Área de abastecimento da empresa Águas do Douro e Paiva, S.A.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 3 - ETA de Lever .....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4 - Captação Lever Jusante .....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 5 - Esquema hidráulico do Complexo de Lever.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 6 - Captações de Lever Montante e Jusante (coordenadas geográficas). ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 7 -Diagrama de Eh/pH indicando várias espécies de manganês. ....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 8 - Captação de Lever Jusante. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 9 - Esquema de furos verticais.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 10 - Esquema poço drenos horizontais. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 11 - Drenos e caracterização do sub-leito do poço da Captação Lever Jusante.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 12 - Configuração hidráulica da Captação de Lever Montante. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 13 - Evolução da concentração de manganês na Captação de Lever Montante.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 14 - Evolução da turvação (CLM). ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 15 - Evolução do ferro total (CLM).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 16 - Evolução do pH (CLM). ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 17 - Evolução da condutividade (CLM). ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 18 - Evolução da alcalinidade total (CLM).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 19 - Evolução da dureza total (CLM).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 20 - Evolução do carbono orgânico total (CLM). ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 21 - Evolução do manganês 2002-05 (CLJ).....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 22 - Evolução do manganês 2018-21 (CLJ).....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 23 - Evolução da turvação (CLJ). ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 24 - Evolução do ferro total (CLJ). ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 25 - Evolução do pH (CLJ). ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 26 - Evolução da condutividade (CLJ). ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 27 - Evolução de alcalinidade total (CLJ).....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 28 - Evolução de dureza total (CLJ). ....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 29 - Evolução do carbono orgânico total (CLJ). ....</i>	<i>23</i>

<i>Figura 30 - Evolução da concentração de manganês nas Captações de Montante e Jusante.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 31 - Evolução da concentração de manganês no rio Douro. ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 32 - Evolução da turvação (rio).....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 33 - Evolução do ferro total (rio). ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 34 - Evolução do pH (rio). ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 35 - Evolução da condutividade (rio). ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 36 - Evolução da temperatura (rio).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 37 - Evolução do oxigénio dissolvido (rio).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 38 - Evolução da alcalinidade total (rio).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 39 - Evolução da dureza total (rio). ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 40 - Evolução do COT (rio). ....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 41 - Evolução de nitratos (rio).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 42 - Evolução de sulfatos (rio).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 43 - Relação entre manganês e oxigénio dissolvido na Captação de Lever Montante. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 44 - Relação entre manganês e oxigénio dissolvido na Captação de Lever Jusante. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 45 - Cotas dos drenos dos poços do rio. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 46 - Concentração de manganês na água dos poços do rio da Captação de Lever Montante. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 47 - Área ardida em 2016. ....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 48 - Área ardida em 2017. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 49 - Área ardida em 2005. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 50 - Relação entre Pluviosidade e Manganês na Captação de Lever Montante. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 51 - Volume produzido na Captação de Lever Montante. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura A.1 - Drenos e caracterização do sub-leito do poço 1 da Captação Lever Montante. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura A.2 - Drenos e caracterização do sub-leito do poço 2 da Captação Lever Montante. ....</i>	<i>48</i>
<i>Figura B.1 - Área ardida em 2000. ....</i>	<i>49</i>
<i>Figura B.2 - Área ardida em 2001. ....</i>	<i>49</i>
<i>Figura B.3 - Área ardida em 2002. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura B.4 - Área ardida em 2003. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura B.5 - Área ardida em 2004. ....</i>	<i>51</i>
<i>Figura B.6 - Área ardida em 2005. ....</i>	<i>51</i>

<i>Figura B.7 - Área ardida em 2006.</i> .....	52
<i>Figura B.8 - Área ardida em 2007.</i> .....	52
<i>Figura B.9 - Área ardida em 2008.</i> .....	53
<i>Figura B.10 - Área ardida em 2009.</i> .....	53
<i>Figura B.11 - Área ardida em 2010.</i> .....	54
<i>Figura B.12 - Área ardida em 2011.</i> .....	54
<i>Figura B.13 - Área ardida em 2012.</i> .....	55
<i>Figura B.14 - Área ardida em 2013.</i> .....	55
<i>Figura B.15 - Área ardida em 2014.</i> .....	56
<i>Figura B.16 - Área ardida em 2015.</i> .....	56
<i>Figura B.17 - Área ardida em 2016.</i> .....	57
<i>Figura B.18 - Área ardida em 2017.</i> .....	57
<i>Figura B.19 - Área ardida em 2018.</i> .....	58
<i>Figura B.20 - Área ardida em 2019.</i> .....	58
<i>Figura B.21 - Área ardida em 2020.</i> .....	59
<i>Figura C.1 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2016.</i> .....	73
<i>Figura C.2 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2017.</i> .....	73
<i>Figura C.3 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2018.</i> .....	74
<i>Figura C.4 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2019.</i> .....	74
<i>Figura C.5 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2020.</i> .....	75



## Notação e Glossário

$e^-$	elétron	
$Eh$	potencial de oxidação-redução	V

### *Lista de Siglas*

AdDP	Águas do Douro e Paiva, S.A.
CLM	Captação de Lever Montante
CLJ	Captação de Lever Jusante
COT	Carbono Orgânico Total
EE	Estação Elevatória
ETA	Estação de Tratamento de Água
ICNF	Instituto da Conservação da Natureza e Floresta
IPMA	Instituto Português do Mar e Atmosfera
LabAdDP	Laboratório da Águas do Douro e Paiva, S.A.
NPA	Nível Pleno de Armazenamento
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Estudo

As Captações de Lever Jusante (CLJ) e Lever Montante (CLM) foram construídas nas décadas de 70 e 80 pelos Serviços Municipalizados de Vila Nova de Gaia e Porto. Na Figura 1 apresenta-se uma imagem da obra da construção dos poços subaluvionares [1].



*Figura 1 - Construção dos poços subaluvionares.*

No final dos anos 90, foi constituída a Águas do Douro e Paiva S.A. (AdDP), que ficou a cargo da exploração destas captações. Com a adesão dos municípios da área do Grande Porto ao novo sistema intermunicipal, foi necessário reforçar a capacidade de produção de água para consumo humano, com a construção de uma infraestrutura denominada por Estação de Tratamento de Água de Lever (ETA de Lever), que tivesse capacidade não só para fazer face ao aumento dos consumos, mas também constituísse uma alternativa total às captações subaluvionares. Esta ETA foi construída no mesmo local das captações existentes, no entanto com origem de água superficial, para aproveitamento das infraestruturas hidráulicas existentes para distribuição de água.

Como a água das captações subaluvionares era de excelente qualidade, a AdDP optou pela manutenção da exploração destas origens. Desta forma, além de manter uma redundância nas origens no seu principal subsistema, os custos de exploração destas captações são significativamente inferiores aos custos de exploração da ETA de Lever, contribuindo assim para uma tarifa de água mais aceitável.

Anteriormente à exploração destas origens pela AdDP existem registos de episódios pontuais relacionados com a coloração de água, que foram associados ao aumento da concentração de

manganês na água, no entanto sem conhecimento dos valores quantitativos. Desde que a exploração passou para a AdDP verificou-se que os valores de manganês eram superiores na água na Captação de Lever Jusante face à Captação de Lever Montante. No ano de 2005, ocorre um episódio onde se verifica um aumento significativo da concentração de manganês nas duas origens, mas com particular incidência na água da Captação de Lever Jusante, ultrapassando o valor paramétrico para a água de consumo humano de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn definido na legislação à data e que ainda se mantém atualmente conforme Decreto-lei n.º 152/2017 de 7 de dezembro [2]. Esta ocorrência levou a AdDP a optar pelo encerramento da Captação de Lever Jusante de 2005 até ao ano de 2018. Em relação à água da Captação de Lever Montante, a AdDP levou a cabo um projeto de remoção do manganês desta água que ficou concluído no ano de 2006.

A AdDP em Lever tem duas origens redundantes. A origem superficial tem custos de exploração superiores quando comparados com as origens subaluvionares desde que esta água apresente valores de manganês aceitáveis. Mesmo dispondo de uma unidade de remoção de manganês para a água da Captação de Lever Montante, o custo de exploração desta origem nestas condições é semelhante ao custo de exploração da origem superficial. Assim, quando existe aumento de manganês nas captações subaluvionares a empresa opta por diminuir a exploração das mesmas, aumentando a produção de água da ETA de Lever, o que implica o aumento de custos.

Desde o ano de 2016, principalmente no final do verão, que se verifica um aumento da concentração de manganês na água das captações subaluvionares da empresa AdDP, existentes no rio Douro. O principal objetivo deste trabalho é avaliar as possíveis causas deste aumento, tendo em conta parâmetros de qualidade da água, a produtividade dos poços e as condições climatéricas e apontar soluções para minimizar o seu impacto na organização.

## **1.2 Apresentação da Empresa**

A Águas do Douro e Paiva, S.A. tem como objetivo a captação, o tratamento e o abastecimento de água para consumo humano a 1,7 milhões de habitantes residentes em 22 municípios da Zona Sul do Grande Porto, abrangendo uma área de 2 715 km<sup>2</sup>, como se apresenta na Figura 2.

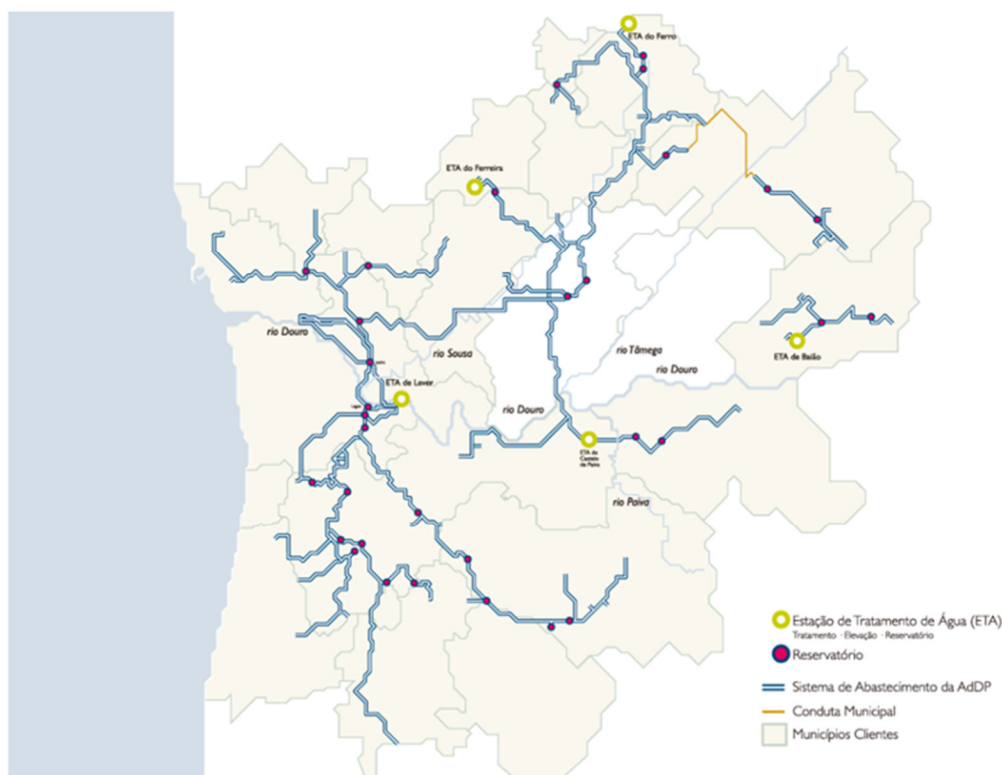


Figura 2 - Área de abastecimento da empresa Águas do Douro e Paiva, S.A.

O Complexo de Lever, implantado na margem esquerda da Albufeira de Crestuma - Lever, integra infraestruturas construídas de raiz como é o caso da ETA de Lever, Laboratório (LabAdDP), Centro de Educação Ambiental e Subestação que se apresentam na Figura 3 e outras infraestruturas adquiridas aos municípios acionistas no momento da criação da empresa que são os três poços aluvionares, designados por Captação de Lever Montante e Captação de Lever Jusante que se apresenta na Figura 4, duas estações elevatórias (EE) e uma subestação. A partir deste complexo, é feito o abastecimento de água a cerca de 1,5 milhões de habitantes, o que corresponde aproximadamente a 85% da população abrangida pelo Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água à Zona Sul do Grande Porto.



Figura 3 - ETA de Lever



Figura 4 - Captação Lever Jusante

Na Figura 5 apresenta-se o esquema hidráulico do Complexo de Lever que engloba a Captação de Lever Montante, Captação de Lever Jusante e a ETA de Lever.



Figura 5 - Esquema hidráulico do Complexo de Lever.

A água das duas captações em profundidade apresentadas no lado direito da Figura 6 (Captação de Lever Montante) é encaminhada para a Estação Elevatória de Lever Montante. A partir da outra captação (Captação de Lever Jusante, mais à esquerda na mesma Figura 6), a água é encaminhada para a Estação Elevatória de Lever Jusante.



Figura 6 - Captações de Lever Montante e Jusante (coordenadas geográficas).

### 1.3 Organização da Dissertação

Durante a execução do trabalho foi efetuada uma pesquisa extensa sobre as captações subaluvionares da empresa Águas do Douro e Paiva, S.A. que tinham sido construídas na década de 70 e 80 pelos serviços municipalizados de Vila Nova de Gaia e Porto, consultando plantas, estudos e esquemas com o intuito de reunir a maior informação possível, a nível de instalações hidráulicas, cotas de captação, materiais utilizados, entre outros. Esta pesquisa foi crucial para a execução do trabalho. Também foi efetuada uma extensa compilação e análise de histórico de qualidade da água quer dos poços de captação, quer do rio Douro. Com a recorrência dos episódios de aumento da concentração de manganês na água no final do verão, foi implementado um plano de análises à água acrescentando o parâmetro oxigénio dissolvido e o aumento da periodicidade de parâmetros que já se faziam, mas que poderiam estar relacionados.

A presente dissertação está organizada em três partes. Na primeira parte é feita a descrição objetiva da empresa AdDP, para que se perceba a dimensão e implicações das questões associadas à variabilidade da concentração do manganês nas águas de referência. Mais especificamente, no capítulo Contexto e Estado da Arte é abordada a relação entre a presença do manganês na água e a química deste metal, associada a fatores que influenciam a sua concentração, através de referências científicas. Face à situação verificada na água das captações subaluvionares da AdDP faz-se um enquadramento com estas referências e uma caracterização geral das captações.

A segunda parte é dedicada às metodologias usadas na presente abordagem e é essencialmente constituída pelo capítulo Materiais e Métodos. Aqui definem-se os parâmetros de qualidade da água que foram selecionados para o estudo. Neste capítulo também são referidos os procedimentos padrão utilizados nas análises laboratoriais aos parâmetros selecionados e efetuados no laboratório acreditado da AdDP. É dada particular atenção ao método de determinação do manganês e do oxigénio dissolvido, sendo descritas as instruções para recolha de amostras.

Na terceira parte que se inicia com o capítulo Resultados e Discussão é efetuada a caracterização da qualidade da água nas diferentes origens de água do Complexo de Lever, nomeadamente, rio Douro e Captações de Lever Montante e Jusante. Os parâmetros de qualidade da água analisados são: manganês, oxigénio dissolvido, pH, ferro total, condutividade, alcalinidade total, dureza total, carbono orgânico total, turvação, sulfatos, nitratos e temperatura. De seguida é avaliada a relação da concentração de manganês na água com a evolução de outros parâmetros de qualidade da água das diferentes origens e o efeito das variações do oxigénio dissolvido na água. Analisa-se a influência da profundidade das captações subaluvionares com os valores de concentração de manganês. Neste capítulo também se apresenta a possível influência de outros fatores como os incêndios florestais, a pluviosidade e a produtividade das captações no aumento da concentração de manganês na água. Seguem-se as Conclusões onde se identificam os fatores que possam estar relacionados com as variações sazonais de manganês na água. Também será apresentado o impacto na empresa do eventual aumento da concentração de manganês. A dissertação termina com indicações possíveis de investigações a realizar com vista ao esclarecimento mais definitivo destas alterações e potenciais medidas para mitigar ou anular o seu impacto na organização.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Contexto

O manganês é um metal de transição e o oitavo metal mais abundante na crosta terrestre [3]. Semelhante a outros metais de transição, o manganês está presente em mais do que um estado no meio ambiente [4]. Os estados mais comuns são o Mn (II), que é geralmente solúvel, e o Mn (IV), o mais insolúvel. A mudança de estado é originada por reações de oxidação-redução (equação (1)) [5]:



O manganês é libertado no solo através de erosão mineral e entra nas escorrências quando as condições permitem a formação do estado solúvel do Mn (II) [4]. Investigações químicas sugerem que a complexação com matéria orgânica não é relevante na mobilização do Mn [6, 7]. Condições de solo ácido, húmido, anaeróbico e orgânico favorecem a redução de Mn (IV) para Mn (II) [8,9]. A formação de Mn (II) solúvel também ocorre nas águas subterrâneas devido ao maior tempo de residência e condições anaeróbicas [10].

A solubilidade do manganês em águas naturais é fortemente influenciada pelo equilíbrio químico envolvendo diferentes valências de manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ), o potencial de oxidação-redução ( $Eh$ ), o pH e bicarbonatos e sulfatos dissolvidos [11].

Em sistemas de águas subterrâneas naturais as reações químicas que envolvem a solução e precipitação de óxidos de manganês normalmente aproximam-se do estado de equilíbrio. Em condições menos favoráveis este equilíbrio pode não ser alcançado. As relações complexas que regulam a quantidade de manganês presente nas águas naturais podem ser representadas por diagramas de  $Eh/pH$ , como o da Figura 7 [11]. O comportamento sedimentar do manganês mostra a partir do mesmo diagrama que o metal é dissolvido nos seus compostos sob a forma de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Em condições de diminuição de potencial a pH constante a solubilização do manganês é promovida. Por outro lado, a precipitação pode ocorrer se o pH aumentar. Se a solução se tornar mais oxidante por uma prolongada exposição ao ar, o manganês precipita sob a forma de um dos óxidos [12].

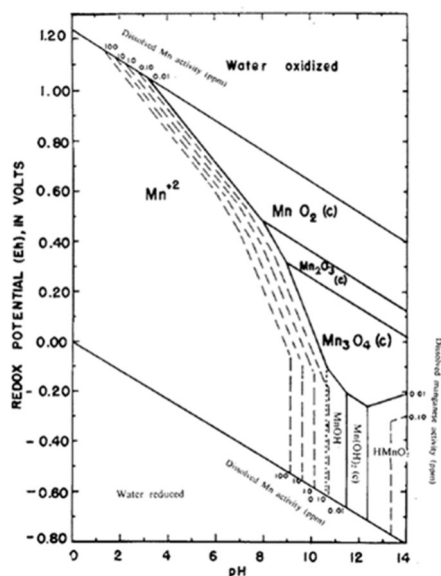


Figura 7 -Diagrama de Eh/pH indicando várias espécies de manganês.

Estudos efetuados em águas subterrâneas sugerem a existência de uma relação entre as concentrações de manganês e a concentração de oxigénio dissolvido, por sua vez relacionada com o potencial de oxidação-redução [13].

A água das captações subaluvionares de Lever passa pelos sedimentos do leito do rio sendo que a concentração de manganês nesses sedimentos pode ser elevada. Se a água apresentar características redutoras é provável que solubilize o manganês dos sedimentos aumentando a concentração deste metal na água. Por outro lado, as escorrências dos solos podem arrastar o manganês aí presente, mas quando esta água passa pelo leito do rio e se apresentar condições oxidantes como teores altos de oxigénio dissolvido, o manganês sob a forma de precipitado pode ficar retido nos sedimentos, diminuindo a concentração.

O manganês é um elemento essencial no metabolismo das plantas e, portanto, está presente no cultivo de plantas e detritos orgânicos. Algumas espécies de árvores tendem a acumular quantidades consideráveis de manganês nas suas folhas, e algumas plantas aquáticas têm alto teor de manganês [11].

Em maio de 2000 em Cerro Grande no Novo México ocorreu um incêndio florestal de grandes dimensões e estudou-se os efeitos do mesmo na água de escoamento tendo-se observado alterações na composição química da água. Em relação ao manganês verificou-se um aumento da concentração na água como resultado do incêndio [14]. O manganês total aumentou na superfície do solo e no subsolo [15]. A origem do manganês foi reportada como proveniente da queima da vegetação, uma vez que o manganês se concentra nas folhas, particularmente das plantas resinosas [14].

Na bacia hidrográfica do rio Marão, em Portugal, ocorreu um incêndio florestal de grande dimensão em 2006 e foram analisados os efeitos no solo e na química da água. Verificou-se que após esse incêndio nas montanhas do Marão, as cinzas resultantes da queima da biomassa vegetal eram muito ricas em elementos químicos como o manganês [16]. O manganês é um dos elementos mais solúveis e mais facilmente transportado nas águas de escoamento provocadas pelas chuvas após incêndios permanecendo em solução por maiores distâncias a jusante [17]. Nesse estudo verificaram que um ano após o incêndio do Marão, as concentrações dos elementos químicos da água voltaram para valores pré-fogo, exceto para o manganês que permaneceu superior [16].

Em 2016 e 2017 ocorreram incêndios florestais de grandes dimensões na bacia hidrográfica do rio Douro próximos da área de influência das captações em Lever da AdDP. A vegetação dominante nesta área era constituída por grandes densidades de pinheiros e eucaliptos. Após estes incêndios verificou-se um aumento da concentração de manganês na água das captações subaluvionares, precedido das primeiras chuvas. Este aumento pode estar relacionado com a disponibilidade do manganês nos solos após os incêndios que depois é transportado pela água das chuvas. A repetição dos episódios sazonais de aumento de concentração de manganês na água das captações subaluvionares, mesmo nos anos de 2018 a 2020, onde não houve incêndios de relevância na área de influência das captações, sugere que a permanência do manganês nos solos e sedimentos no leito do rio é prolongada e que pela alteração das características da água ele solubilize novamente.

Existem métodos de análise que permitem distinguir se o manganês na água se encontra na forma de precipitado ou dissolvido [18]. O método de análise utilizado no Laboratório da AdDP para determinação de manganês na água das captações subaluvionares, contabiliza o manganês total presente na amostra. Foram efetuados ensaios laboratoriais para comparar o manganês na amostra tal como é recolhida e na amostra após filtração sendo os resultados idênticos, o que aponta para que o manganês medido esteja sob a forma solúvel.

O valor paramétrico da concentração de manganês na água para consumo humano em Portugal é  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn, de acordo com o Decreto-lei n.º 152/2017 de 7 de dezembro [2]. O manganês é considerado dos elementos com menor toxicidade. A sua presença em águas de consumo humano não é prejudicial à saúde pública. No entanto valores superiores a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  podem originar cor e sabor na água, assim como causar nódoas na lavagem da roupa e formar depósitos no interior das canalizações, na rede de distribuição e no interior dos reservatórios. Geralmente, concentrações abaixo de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  não causam problemas de aceitabilidade da água pelos consumidores [19, 20].

## 2.2 Caracterização das Captações

### 2.2.1 Enquadramento Histórico

As captações subaluvionares de Lever Montante e de Lever Jusante da empresa AdDP localizam-se no rio Douro na Albufeira de Crestuma-Lever e foram construídas sobre um areal na margem esquerda do rio, que tem um comprimento de quase 2 km e com largura máxima de cerca de 220 m. Do ponto de vista geológico, o areal trata-se de um depósito fluvio-marinho assente sobre um substrato xistoso ocorrente a profundidades variáveis, mas alcançando valores máximos da ordem dos 54 metros. Litologicamente predominam areias grossas com seixos e calhaus. Existem ainda lenticulas lodosas ou areno-lodosas de desenvolvimento um tanto irregular, mas dispostas predominantemente nos bordos do areal, junto às margens. Sob o ponto de vista hidrológico e em relação às condições de recarga subsequente à exploração por infiltração induzida, é evidente que a fração de água mais importante provém do próprio rio Douro. É de admitir, no entanto, um certo contributo proveniente da escorrência das vertentes da margem [21].

A previsão para a colmatção da superfície do areal, quer por efeito da diminuição da velocidade do rio após a entrada em funcionamento da Barragem de Crestuma-Lever, quer mesmo por efeito da deposição das matérias em suspensão na água que iria ser captada, pensava-se não ser preocupante dadas as condições particulares em que se insere o problema. A tendência seria, pois, para a contínua remoção de finos e a sua substituição por materiais mais grosseiros vindos de montante. Isto é, poderia dizer-se que o leito do filtro estaria constantemente a ser renovado. Poderia ainda referir-se que com a exploração da barragem e sempre que os caudais atingissem os  $5000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , as respetivas comportas seriam totalmente abertas, daqui resultando que as correntes de varrer naturais do próprio rio limpariam depósitos que, entretanto, se tivessem verificado [21].

### 2.2.2 Captação de Lever Jusante

A água da Captação de Lever Jusante é encaminhada para a respetiva Estação Elevatória que tem duas origens de água representadas na Figura 8. Uma das origens, representada na Figura 9, consiste em três furos verticais de captação de água com 450 mm de diâmetro cada atingindo cotas de fundo de -48,0 m, com tubo ralo de fenda contínua e que foram executados na década de 70. A outra origem, Figura 10, trata-se de um poço em betão com drenos radiais construído na década de 80, com diâmetro interno de 4 metros e cota de fundo de -33,3 m, com drenos de 300 mm de diâmetro e comprimento de 30 a 40 metros cada, tendo sido instalados pelo

processo do tipo “Fehlmann”. A capacidade instalada combinada desta instalação é de cerca de 110.000 m<sup>3</sup>·dia<sup>-1</sup>.

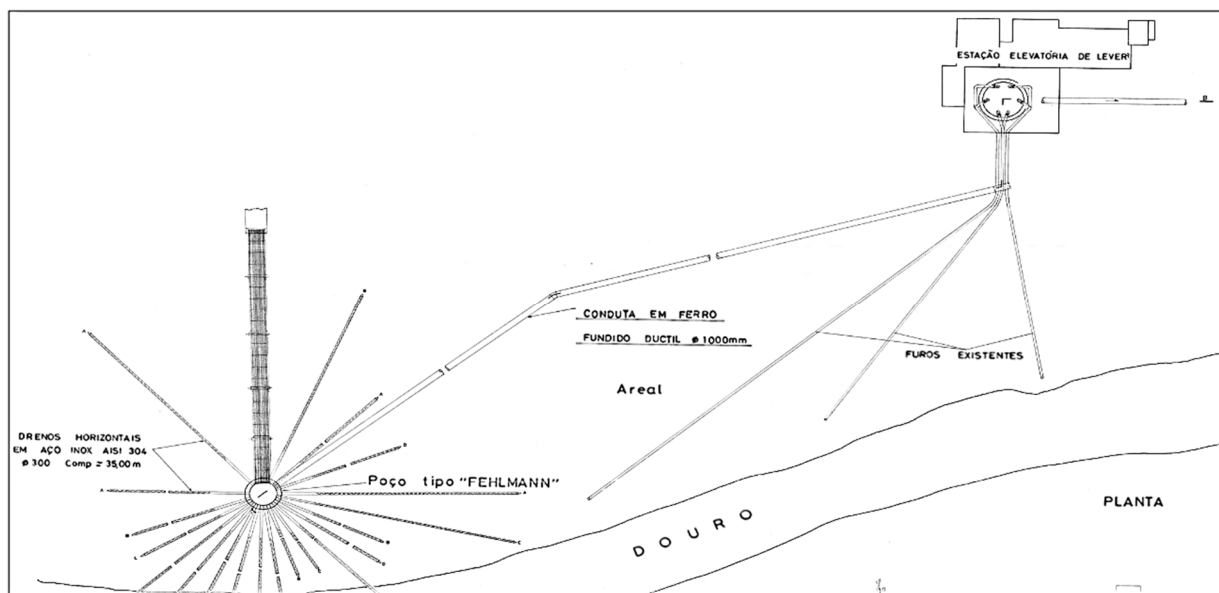


Figura 8 - Captação de Lever Jusante.

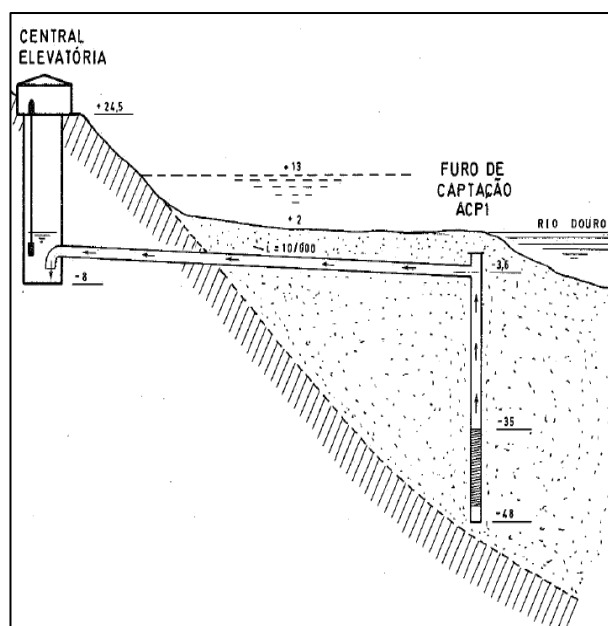


Figura 9 - Esquema de furos verticais.

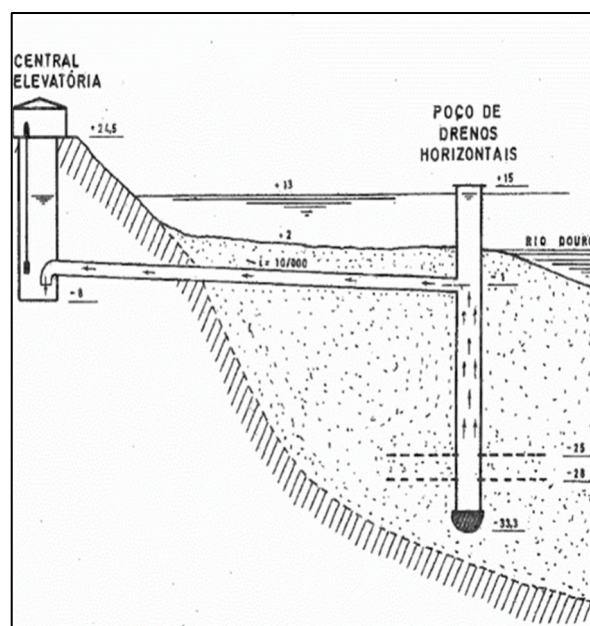


Figura 10 - Esquema poço drenos horizontais.

No poço de drenos horizontais estão instalados um total de dez drenos ralos do tipo fenda contínua, quatro à cota de -25,0 m e seis à cota de -28,0 m, conforme representado na Figura 11.

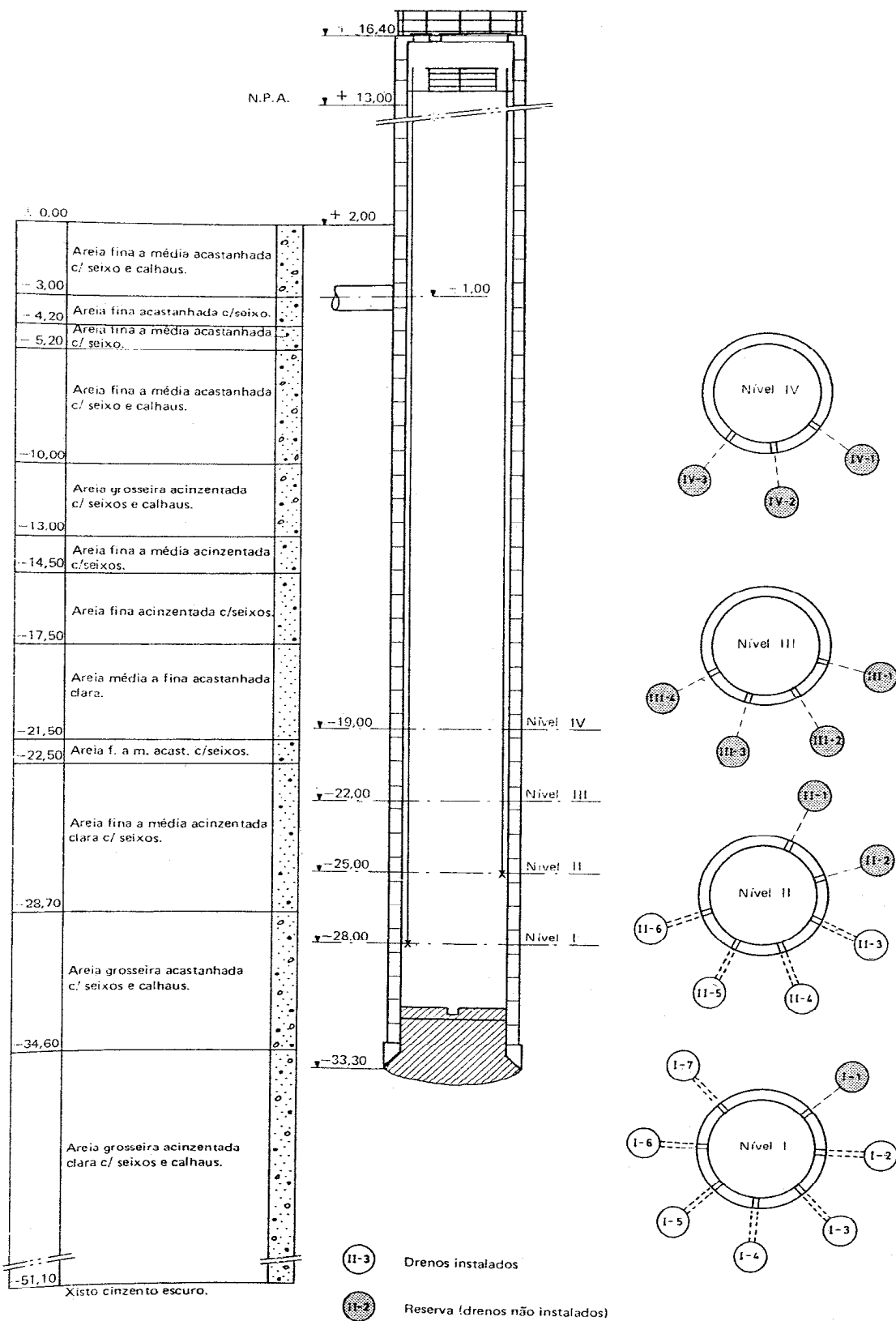


Figura 11 - Drenos e caracterização do sub-leito do poço da Captação Lever Jusante.

A partir do poço do rio a água é encaminhada por gravidade, através de uma conduta de diâmetro 1000 mm em ferro fundido dúctil, para um poço coletor na margem, onde se mistura com a água proveniente dos furos. Neste poço coletor existe uma estação elevatória, denominada por Estação Elevatória de Lever Jusante, constituída por 6 grupos de bombagem, dois grupos que debitam cerca de  $350 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  e quatro grupos de  $150 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . A água filtrada nas diferentes camadas de areia do rio tem qualidades físico-químicas e microbiológicas excelentes, o que permite o imediato abastecimento aos clientes, apenas com desinfecção com cloro. A água a partir da Estação Elevatória de Lever Jusante é enviada para o reservatório de Seixo-Alvo em Vila Nova de Gaia e é misturada na conduta adutora com a água proveniente da ETA de Lever.

A Estação Elevatória de Lever Jusante esteve em funcionamento até setembro de 2005, abastecendo essencialmente a zona mais a sul da rede de distribuição. A produção de água através desta origem era na altura de cerca de  $40\,000 \text{ m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$ . A partir de 2005 registaram-se frequentemente valores de manganês na água acima de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  o que levou à desativação desta origem de água.

Durante o ano de 2017 efetuou-se um estudo sobre a proveniência do manganês na água desta origem que englobou campanhas de análises de manganês em diferentes pontos e inspeções subaquáticas nas infraestruturas. O estudo efetuado apontou para níveis de manganês superiores na água proveniente dos três furos, que captavam água a uma profundidade maior, relativamente à água do poço de drenos radiais, pelo que se decidiu optar apenas por este poço de drenos radiais como origem de água de Lever Jusante, fechando os três furos.

No início de abril de 2018 foi novamente colocada em funcionamento a Captação de Lever Jusante, passando a ter valores de manganês idênticos aos da água da Captação de Lever Montante.

### **2.2.3 Captação de Lever Montante**

A Captação de Lever Montante entrou em funcionamento em 1984 e é constituída por dois poços de captação em betão, poço 1 e 2, sendo o poço 1 o mais à direita da Figura 12.

Os poços de captação, com diâmetro interno de 4 m, são poços de drenos radiais. O fundo do poço 1 localiza-se à cota de -26,3 m e o do poço 2 à cota de -31,3 m. Os drenos de 300 mm de diâmetro têm comprimento de 30 a 40 m, num total de 24 unidades para os dois poços. Os 12 drenos do poço 1 situam-se às cotas -14,0 m e -21,0 m e os drenos do poço 2 situam-se às cotas -14,0 m e -26,0 m, como se apresenta no Anexo A.

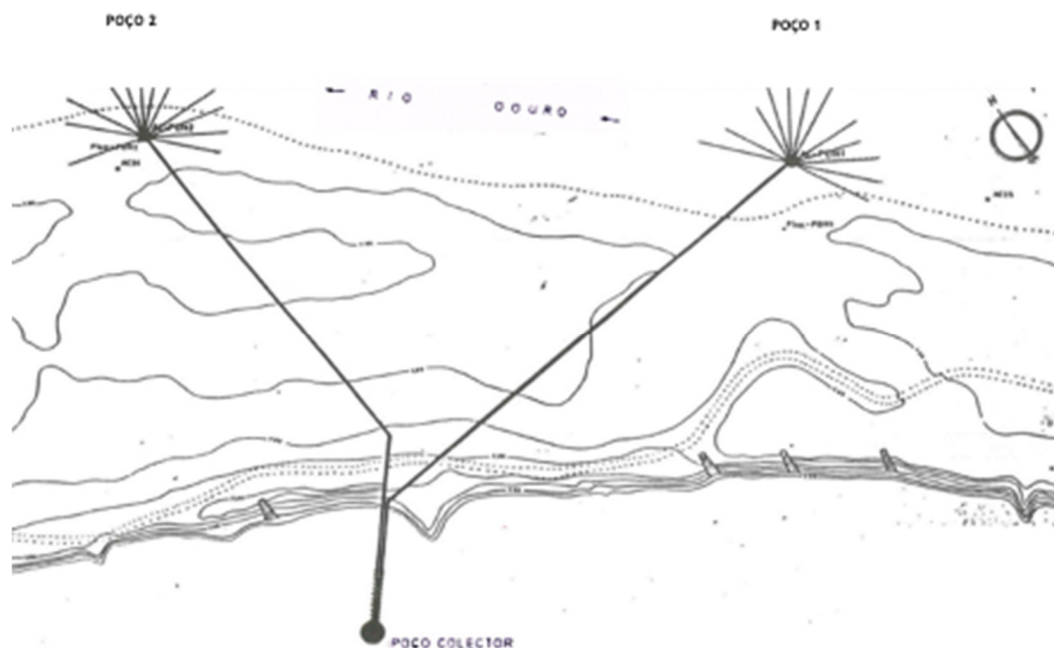


Figura 12 - Configuração hidráulica da Captação de Lever Montante.

A ligação dos poços do rio até ao poço coletor é feita por duas condutas de 1000 mm de diâmetro em ferro fundido dúctil. O caudal nominal de cada poço é de  $1250 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . O conjunto dos dois poços tem a capacidade de  $2500 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ , isto é,  $216\,000 \text{ m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$ .

A água é encaminhada por gravidade para um poço coletor de onde vai ser elevada. Sobre o poço coletor está instalada uma plataforma equipada com 8 bombas, das quais seis elevam água para o reservatório de Jovim em Gondomar e duas elevam água para o reservatório de água filtrada da ETA de Lever.

Relativamente à água elevada para Jovim, cada bomba consegue elevar cerca de  $600 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ , vencendo o desnível entre a EE e o reservatório de Jovim. Estas bombas estão ligadas a um coletor que por sua vez distribui o caudal por duas condutas, uma com 1200 mm de diâmetro e outra com 1000 mm.

Em relação à bombagem para a ETA, cada bomba consegue elevar um caudal variável, no máximo de  $1500 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ , enviando a água para o reservatório de água filtrada da ETA de Lever, onde se mistura com a água filtrada produzida pela mesma estação. Esta interligação entrou em funcionamento em 2007, permitindo o envio de água desta origem para os municípios do Norte e Sul abastecidos pela AdDP.

As bombas existentes na Estação Elevatória de Montante que elevam água para o reservatório de Jovim e para a ETA podem ser utilizadas em simultâneo, com diversos regimes de funcionamento, desde que a capacidade instantânea de extração de água do poço coletor de Montante não ultrapasse o caudal instantâneo de  $2500 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 3 Materiais e Métodos

Com o objetivo de efetuar uma relação entre o aumento de manganês e a alteração da qualidade da água ao longo dos anos foi efetuada a compilação do histórico de parâmetros físico-químicos realizados na Captação de Lever Montante, na Captação de Lever Jusante e no rio Douro.

### 3.1 Análises das Origens da Água

O histórico de parâmetros de qualidade da água selecionados para o estudo foi obtido agregando todos os resultados existentes desde 2002 nas diferentes bases de dados laboratoriais da empresa. Existem, no entanto, parâmetros cuja análise foi iniciada posteriormente e por este motivo vai-se verificar que nos gráficos apresentados no capítulo seguinte os períodos temporais são diferentes, dependendo do parâmetro e do ponto de amostragem. Os parâmetros de qualidade da água selecionados são: manganês, oxigénio dissolvido, pH, ferro total, condutividade, alcalinidade total, dureza total, carbono orgânico total, turvação, sulfatos, nitratos e temperatura, para a Captação de Lever Montante, Captação de Lever Jusante e rio Douro.

### 3.2 Métodos de Análise

As análises foram efetuadas no Laboratório da Águas do Douro e Paiva, S.A., sendo este acreditado pelo Instituto Português de Acreditação, IPAC, desde 2010. Atualmente está acreditado pela Norma EN ISO/IEC 17025: 2018 [22]. As análises efetuadas antes da acreditação referem-se a histórico existente na empresa, tendo alguns parâmetros sido executados no Laboratório da Águas do Douro e Paiva, S.A. e outros em laboratórios externos. Por este motivo, em alguns parâmetros os limites de deteção do método poderão ser diferentes para o histórico de análises mais antigo.

Os métodos de análise dos parâmetros são os seguintes:

- Determinação de Manganês - Método de Espectroscopia de UV-Vis, baseado no 3500-Mn B. *Persulfate Method* [23];
- Determinação de Ferro Total e Dissolvido - Método de Espectroscopia de UV-Vis, baseado no 3500-Fe B. *Phenanthroline Method* [24];
- Determinação de pH - Método Potenciométrico, baseado no 4500-H<sup>+</sup> *pH Value B. Electrometric Method* [25];

- Determinação de Sulfatos - Método de Espectroscopia de UV-Vis, baseado no 4500-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E. *Turbidimetric Method* [26];
- Determinação de Nitratos - Método de Espectroscopia de UV-Vis, baseado no 4500-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> B. *Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method* [27];
- Determinação de Dureza Total - Método Tritimétrico, baseado no 2340-Hardness C. *EDTA Titrimetric Method* [28].
- Determinação de Turvação - Método Nefelométrico, baseado na ISO 7027-1:2016 [29];
- Determinação de Condutividade - Método de Condutimetria, baseado no 2510-Conductivity B. *Laboratory Method* [30] e NP EN 27888:1996 [31];
- Determinação da Alcalinidade Total - Método Titrimétrico, baseado no 2320-Alkalinity B. *Titration Method* [32] e NP EN ISO 9963-1:2000 [33];
- Determinação do Oxigénio Dissolvido - Método Eletroquímico, designado nos documentos do LabAdDP por Método de Eletrometria, elaborado de acordo com a ISO 5814:2012 [34];
- Determinação do Carbono Orgânico Total (COT) e Dissolvido - Método direto *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC), elaborado de acordo com a EN 1484:1997 [35];
- Determinação da Temperatura em Campo - Método de Termometria, elaborado de acordo com as instruções do aparelho de medida.

Dos procedimentos acima detalha-se o da determinação do manganês por constituir o fulcro deste estudo. Assim importou compreender se a determinação poderia estar afetada de alguma incidência ocasional que interferisse com os resultados.

Também detalhamos o procedimento de oxigénio dissolvido, já que esta análise foi especificamente instituída por via deste estudo nos pontos de amostragem relevantes.

### 3.2.1 Amostragem

A realização da amostragem para estes métodos é efetuada de acordo com instruções do LabAdDP.

A recolha das amostras foi efetuada em torneira e em profundidade. No caso da recolha em torneira deve-se ter especial atenção a águas estagnadas no circuito de amostragem, pois é necessário abrir a torneira e deixar escoar a água no fluxo máximo e depois reduzir o fluxo. De seguida deixar correr a água o tempo suficiente para garantir a descarga da água estagnada, para não haver interferência nos resultados da análise, de forma à amostra ser representativa da água que se pretende analisar. No caso da amostragem em profundidade que foi efetuada nos poços do rio da Captação de Lever Montante, foi utilizado um amostrador próprio para o efeito que garante que a amostra é recolhida à profundidade desejada. No entanto foi

necessário ter a EE de Lever Montante a funcionar com caudal baixo, para permitir uma renovação de água no poço e ao mesmo tempo não danificar o amostrador.

### **3.2.2 Determinação do Manganês por Método de Espectroscopia de UV-Vis**

O manganês é determinado por Espectroscopia de UV-Vis, utilizando um Espectrofotómetro UV-Vis para determinação a 525 nm, com células de vidro de 5 cm. A gama de trabalho validada neste método é de [10 a 100]  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn, mas esta gama pode ser ampliada através da diluição da amostra. O procedimento de análise mais detalhado está descrito no Apêndice A.

### **3.2.3 Determinação do Oxigénio Dissolvido por Método Eletroquímico**

O método de determinação do oxigénio dissolvido é o Eletroquímico, sendo utilizado um aparelho de medição constituído pelos seguintes elementos: sonda de medição do tipo galvânico e sonda de temperatura. Antes da determinação do oxigénio dissolvido é necessário proceder à calibração do equipamento. O aparelho calibra automaticamente quando ativada essa função. A leitura da amostra é efetuada introduzindo a sonda no frasco de Winkler deixando transbordar a amostra em excesso. Verificar se não ficam bolhas de ar na parte inferior da sonda e garantir que o agitador colocado no fundo do frasco se encontra em funcionamento. Os resultados são obtidos diretamente do equipamento sendo expressos em % de  $\text{O}_2$ . O procedimento de análise mais detalhado está descrito no Apêndice B.



## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Captação de Lever Montante

Historicamente, a concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante, cujas amostras são colhidas no poço coletor, apresenta valores predominantemente abaixo de 20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn, como se pode verificar na Figura 13.

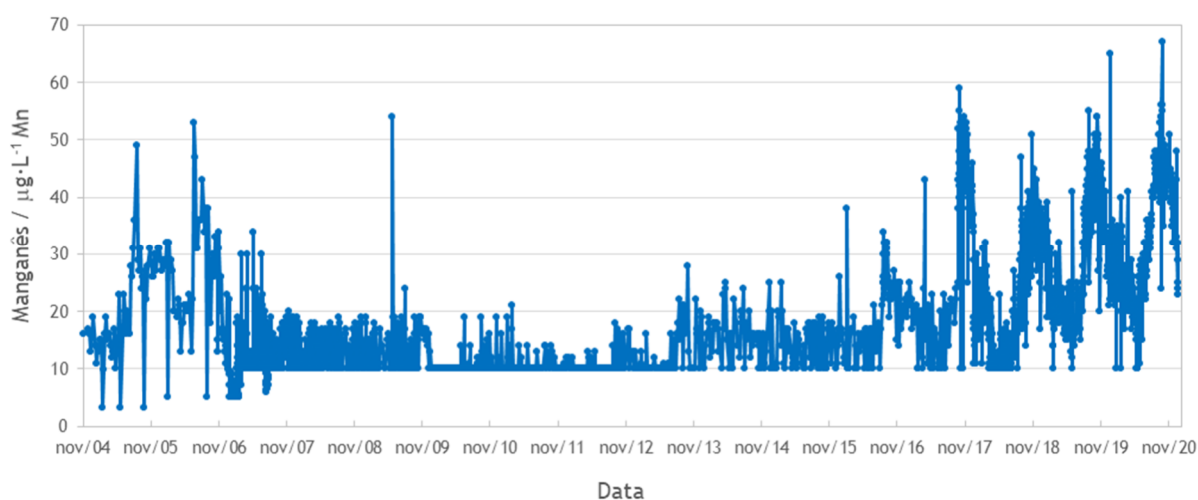


Figura 13 - Evolução da concentração de manganês na Captação de Lever Montante

Nos anos de 2005 e 2006 e desde 2016 verifica-se um aumento da concentração de manganês na água no final do verão, chegando a atingir valores acima do valor paramétrico de 50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn. A concentração volta a descer já em pleno inverno.

Na tentativa de estabelecer uma relação entre o aumento da concentração de manganês desde 2016 com outros parâmetros da qualidade da água analisados por rotina na empresa, apresenta-se de seguida o histórico disponível dos parâmetros que se considera relevantes. Nas Figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20 encontra-se a evolução respetivamente dos parâmetros turvação, ferro total, pH, condutividade, alcalinidade total, dureza total e carbono orgânico total na água da Captação de Lever Montante.

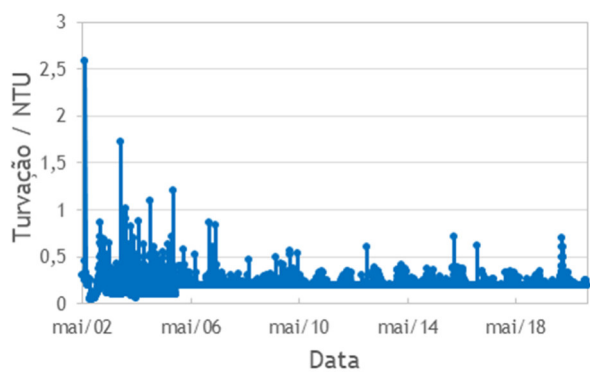


Figura 14 - Evolução da turvação (CLM).

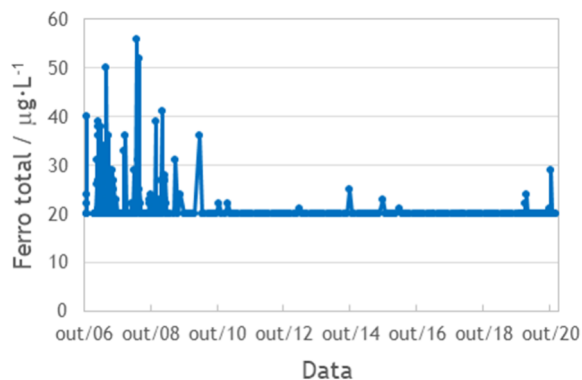


Figura 15 - Evolução do ferro total (CLM).

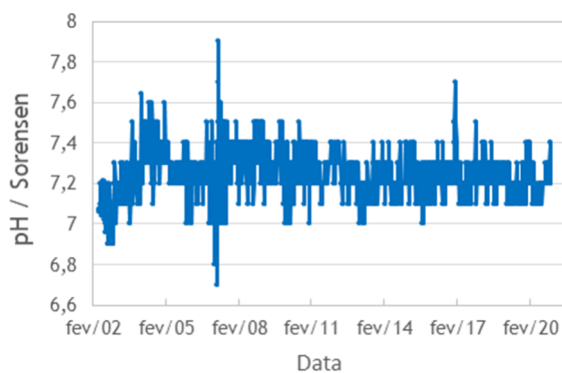


Figura 16 - Evolução do pH (CLM).

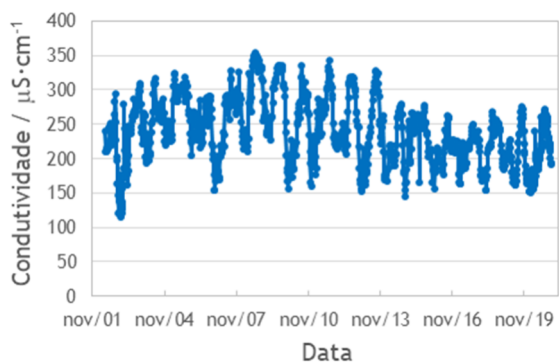


Figura 17 - Evolução da condutividade (CLM).

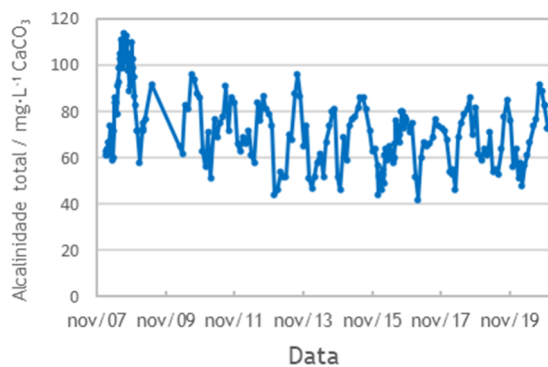


Figura 18 - Evolução da alcalinidade total (CLM).

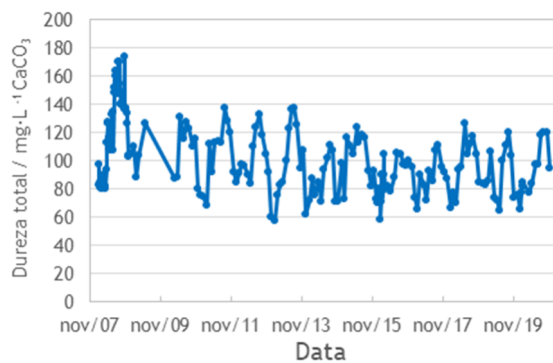


Figura 19 - Evolução da dureza total (CLM).

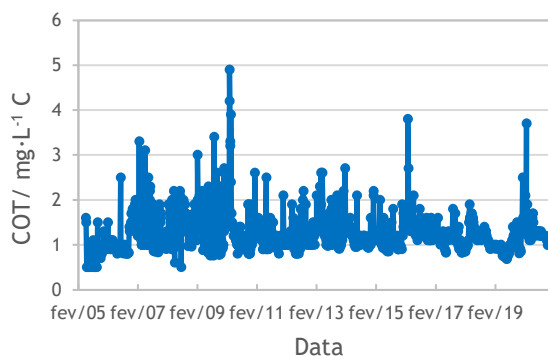


Figura 20 - Evolução do carbono orgânico total (CLM).

No período analisado além das variações sazonais normais em cada parâmetro, não se verifica uma alteração significativa nestes parâmetros e que possa explicar o aumento da concentração de manganês na água nos últimos anos.

## 4.2 Captação de Lever Jusante

A Captação de Lever Jusante no início da exploração apresentava predominantemente valores de concentração de manganês superiores aos valores da Captação de Lever Montante e foi colocada fora de serviço em 2005 depois de um aumento significativo de manganês conforme se verifica na Figura 21. Em 2017 efetuou-se uma intervenção que incluiu o fecho da entrada de água proveniente dos furos verticais e a limpeza dos poços, drenos e condutas, ficando a Estação Elevatória de Lever Jusante apenas abastecida pelo poço de drenos radiais, o que possibilitou o arranque desta instalação em 2018. Na Figura 22 apresenta-se o histórico de análises de manganês após a reativação desta instalação, cujas amostras são colhidas no poço coletor da Captação de Lever Jusante.

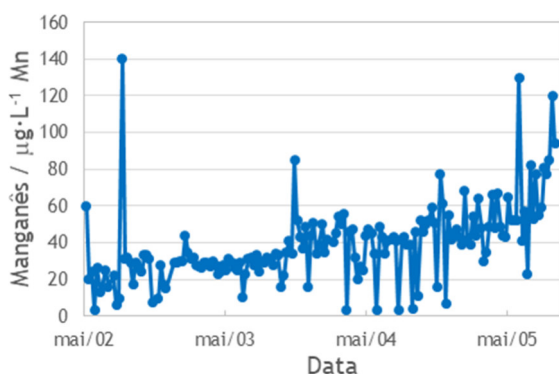


Figura 21 - Evolução do manganês 2002-05 (CLJ).

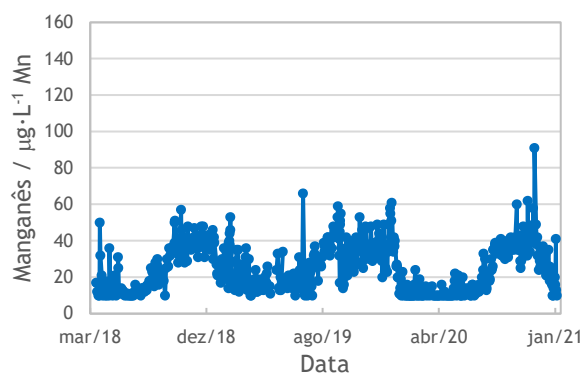


Figura 22 - Evolução do manganês 2018-21 (CLJ).

Embora nesta origem os valores de concentração de manganês na água fossem superiores aos da origem da Captação de Lever Montante, só a partir de 2005 se verifica uma permanência superior ao valor de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn, o que leva ao encerramento desta instalação em setembro desse ano. Após reativação desta instalação em 2018 verifica-se a variação sazonal à semelhança da ocorrida na Captação de Lever Montante.

Como a Captação de Lever Jusante foi colocada fora de serviço em finais de 2005 e apenas foi reativada em 2018, com o fecho de uma das origens de água (captação de furos verticais), não se considera relevante efetuar a mesma análise da evolução dos parâmetros de qualidade da água que se realizou para a água da Captação de Lever Montante. No entanto apresenta-se nas Figuras 23, 24, 25, 26, 27, 28 e 29 a evolução respetivamente dos parâmetros turvação, ferro total, pH, condutividade, alcalinidade total, dureza total e carbono orgânico total na água da Captação de Lever Jusante, após entrada em funcionamento.

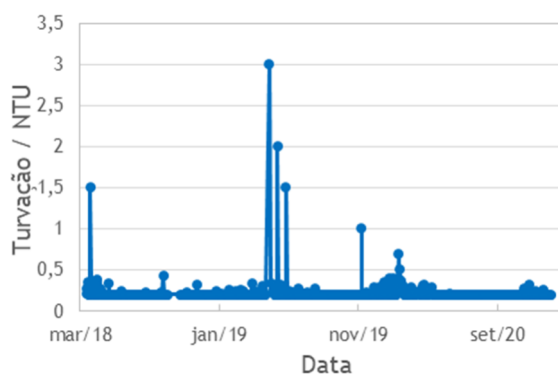


Figura 23 - Evolução da turvação (CLJ).

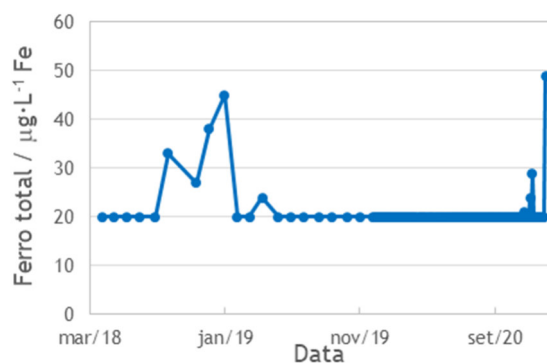


Figura 24 - Evolução do ferro total (CLJ).

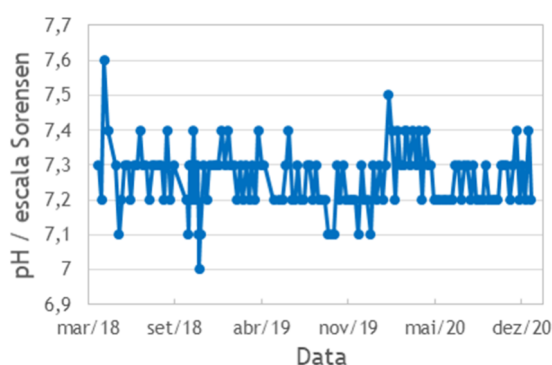


Figura 25 - Evolução do pH (CLJ).

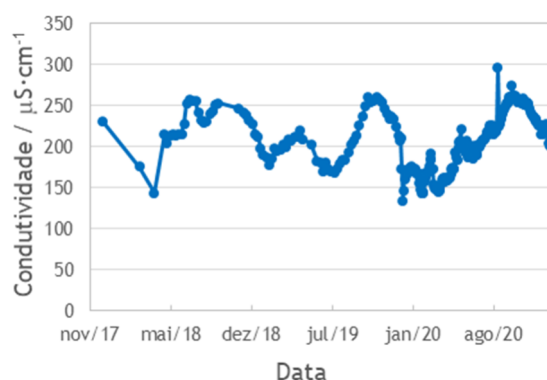


Figura 26 - Evolução da condutividade (CLJ).



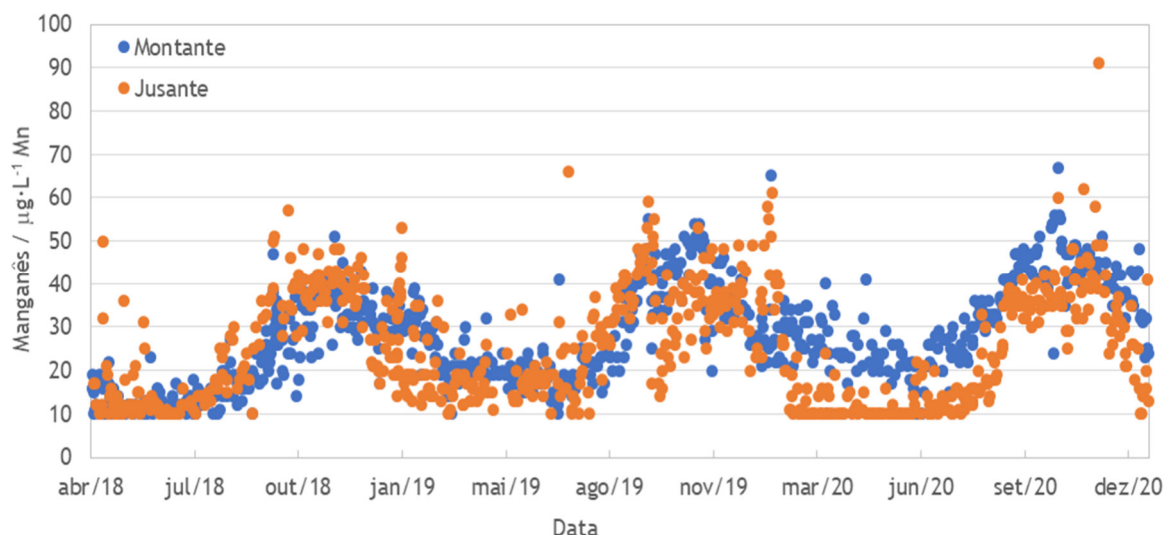


Figura 30 - Evolução da concentração de manganês nas Captações de Montante e Jusante.

A evolução da concentração de manganês na Captação de Lever Jusante acompanha a evolução dos valores da Captação de Lever Montante, verificando-se um aumento de valores no final do verão.

### 4.3 Rio Douro

A água dos poços subaluvionares é proveniente de duas origens, uma da infiltração induzida da água do próprio rio Douro e outra do lençol freático subterrâneo. O maior contributo provém da infiltração induzida e por este motivo procedeu-se à avaliação da evolução dos parâmetros de qualidade da água do rio, cujas amostras são recolhidas junto à captação superficial da ETA de Lever. Na Figura 31 apresenta-se a evolução da concentração de manganês na água do rio Douro.

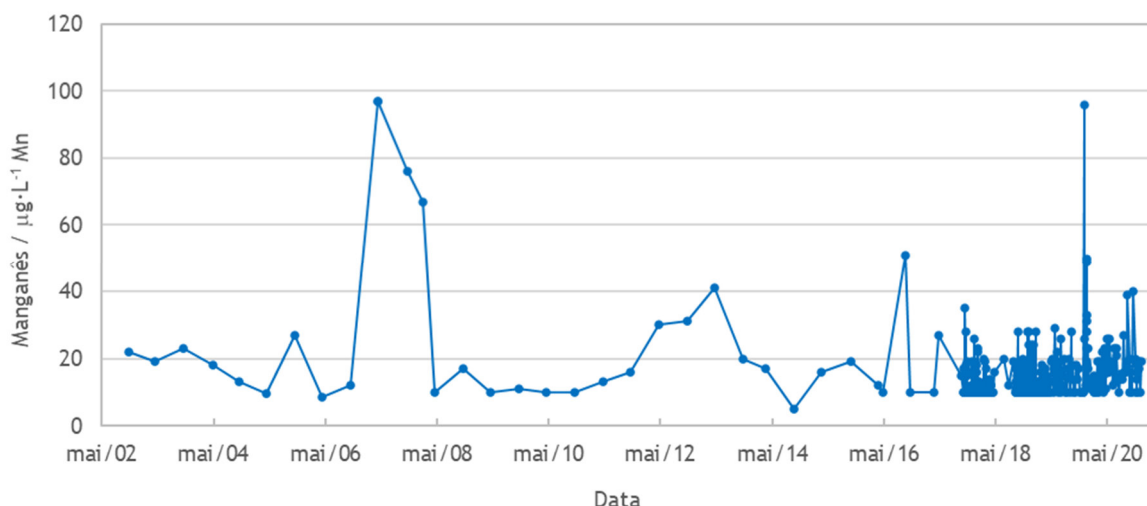


Figura 31 - Evolução da concentração de manganês no rio Douro.

Verifica-se a ocorrência de valores pontuais acima de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Mn}$ , no entanto não há persistência desses valores por períodos prolongados, ao contrário do verificado na água das origens subaluvionares.

À semelhança da análise efetuada para a água das captações subaluvionares também nesta origem (rio Douro) tentou-se estabelecer uma relação entre o aumento de concentração de manganês nas captações subaluvionares, desde 2016, com outros parâmetros da qualidade da água no rio Douro analisados por rotina na empresa. Nas Figuras 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 e 42 está representado esse histórico relativo respetivamente aos parâmetros turvação, ferro total, pH, condutividade, temperatura, oxigénio dissolvido, alcalinidade total, dureza total, carbono orgânico total, nitratos e sulfatos.

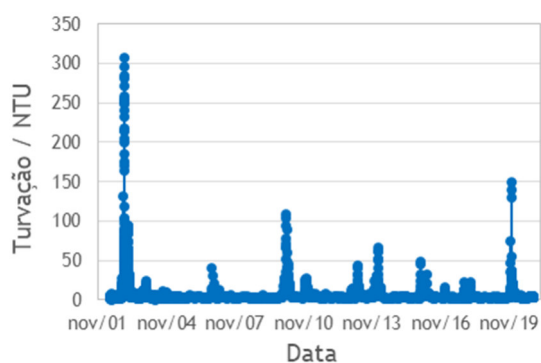


Figura 32 - Evolução da turvação (rio).

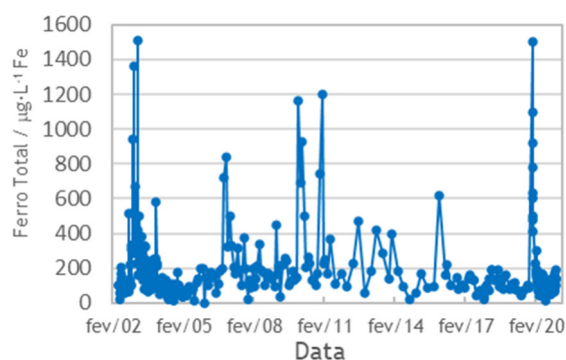


Figura 33 - Evolução do ferro total (rio).

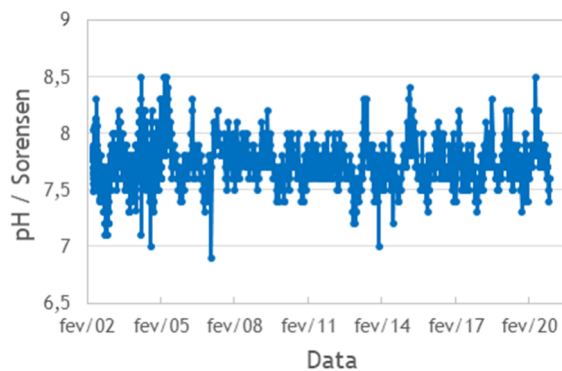


Figura 34 - Evolução do pH (rio).

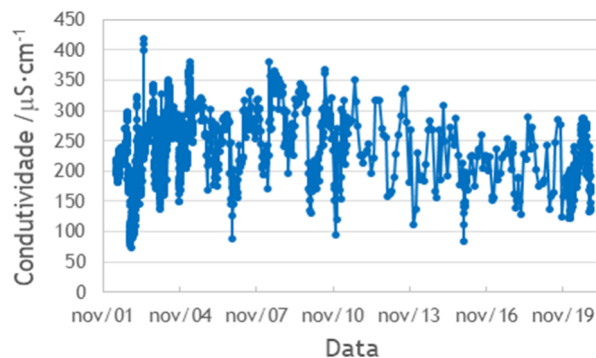


Figura 35 - Evolução da condutividade (rio).

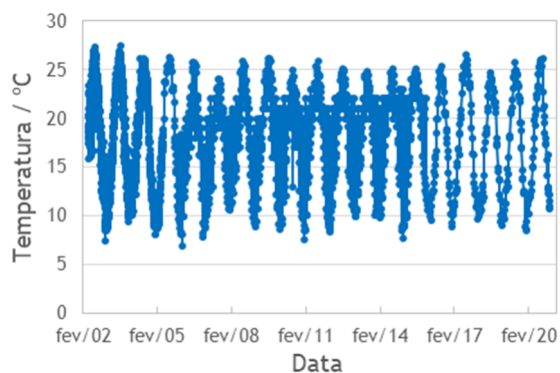


Figura 36 - Evolução da temperatura (rio).

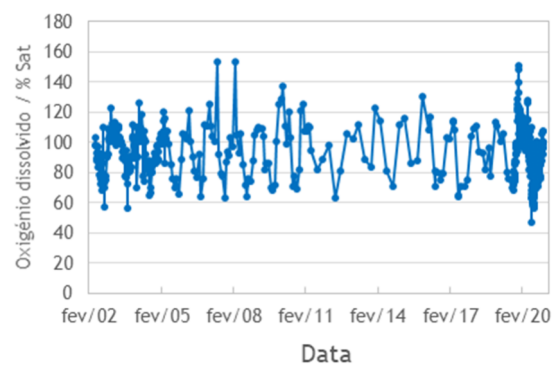


Figura 37 - Evolução do oxigénio dissolvido (rio).

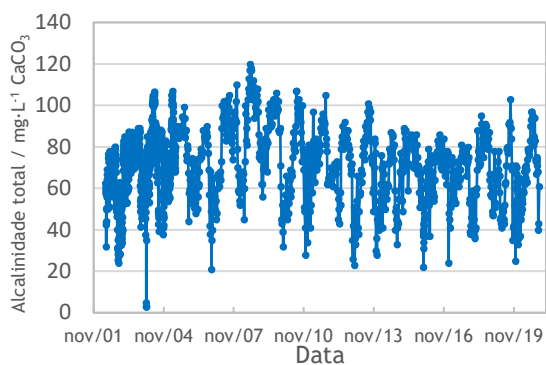


Figura 38 - Evolução da alcalinidade total (rio).

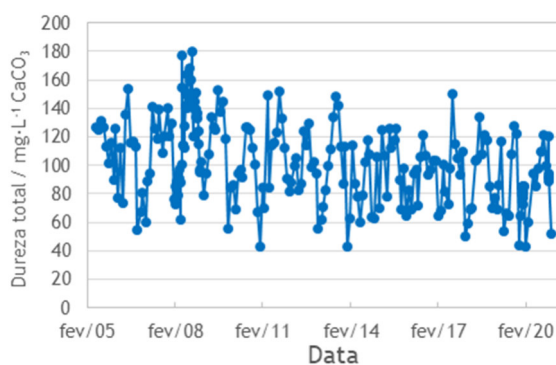


Figura 39 - Evolução da dureza total (rio).

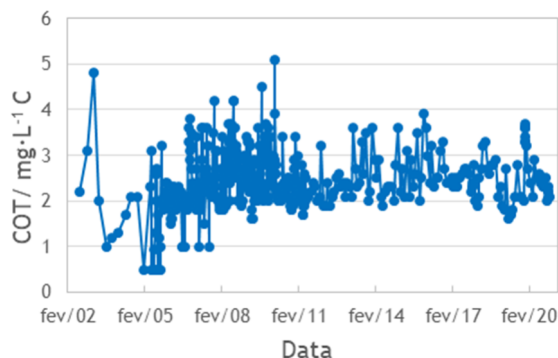


Figura 40 - Evolução do COT (rio).

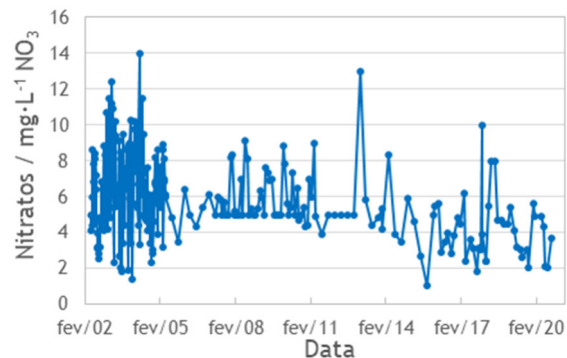


Figura 41 - Evolução de nitratos (rio).

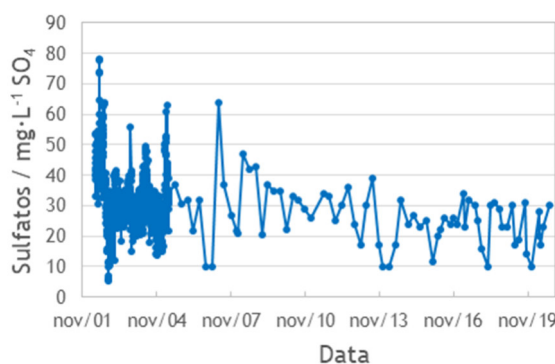


Figura 42 - Evolução de sulfatos (rio).

Analisando a evolução dos parâmetros de qualidade da água do rio Douro, além das variações sazonais características, não se verifica uma alteração significativa no período estudado.

#### 4.4 Análise da Evolução de Parâmetros das Origens de Água

Da análise das Figuras 13 e 30 verifica-se desde o ano de 2016 e no final do verão que a concentração de manganês na água das captações subaluvionares aumenta, voltando a diminuir no inverno. O objetivo da compilação dos diversos parâmetros de qualidade da água das captações subaluvionares e do rio Douro foi tentar obter uma relação entre a variação de um ou mais parâmetros com o aumento da concentração de manganês na água. Após análise do histórico não se verifica uma relação direta significativa que explique a razão do aumento de manganês na água a partir de 2016. Nos dez anos anteriores a variabilidade dos parâmetros analisados é semelhante à variação ocorrida após o ano de 2016 e sem aumento da concentração de manganês na água nesse período.

## 4.5 Relação entre Manganês e Oxigénio Dissolvido

Na natureza a capacidade do ambiente induzir processos de oxidação ou redução é um fator importante, pois é ela quem determina as reações que aí tomam lugar. A estabilidade de um elemento num dado estado de oxidação depende da quantidade de energia resultante da remoção ou introdução de eletrões que o levou a esse estado. Uma medida quantitativa dessa energia é dada pelo potencial de oxidação-redução ( $Eh$ ). Numa solução aquosa, altas concentrações de oxigénio dissolvido proporcionam um alto potencial de oxidação. Neste caso, o manganês presente na solução precipita sob a forma de um dos óxidos de manganês. Se este precipitado é de novo submetido a ambientes redutores, isto é, solução com baixo teor de oxigénio dissolvido, o manganês volta a dissolver-se em solução na forma de  $Mn^{2+}$  [12].

Com o objetivo de confirmar a relação entre o manganês e o oxigénio dissolvido na água das origens subaluvionares efetuou-se uma representação gráfica que se apresenta na Figura 43 para a Captação de Lever Montante e na Figura 44 para a Captação de Lever Jusante.

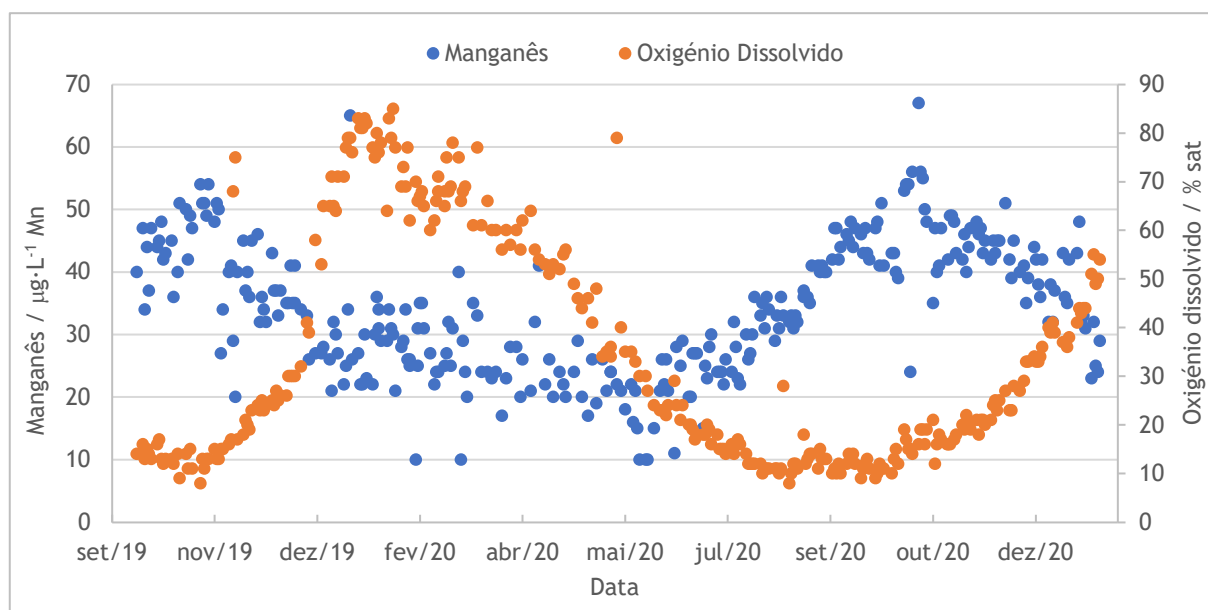


Figura 43 - Relação entre manganês e oxigênio dissolvido na Captação de Lever Montante.

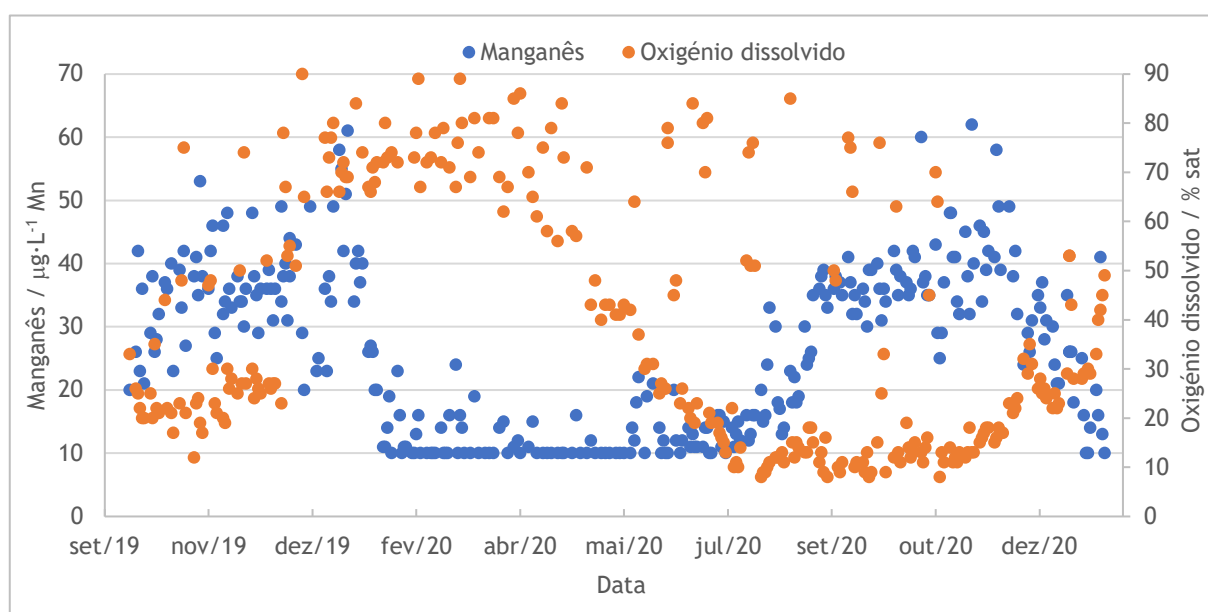


Figura 44 - Relação entre manganês e oxigênio dissolvido na Captação de Lever Jusante.

Nos meses de inverno verifica-se uma subida do oxigênio dissolvido na água ao mesmo tempo que se verifica uma tendência de descida na concentração de manganês. Pelo contrário, no final do verão e quando a concentração de oxigênio dissolvido apresenta uma tendência descendente e valores inferiores a 30 %, a concentração de manganês na água inicia uma tendência ascendente.

Uma das medidas que se considera importante para a previsão de aumento de manganês é a determinação do potencial de oxidação-redução ( $Eh$ ), pois aponta para a existência de uma

relação deste parâmetro com a alteração da concentração de manganês na água. No decorrer deste trabalho não foi possível a implementação deste método de análise, mas no futuro pretende-se implementar o método para complementar a informação disponível e prever com maior facilidade as variações de manganês.

#### 4.6 Cotas de Captação de Água

Na Figura 45 apresenta-se um esquema com a compilação da informação de cada poço de drenos radiais com as respetivas cotas, em metros, onde estão representados os dois poços da Captação de Lever Montante e o da Captação de Lever Jusante.

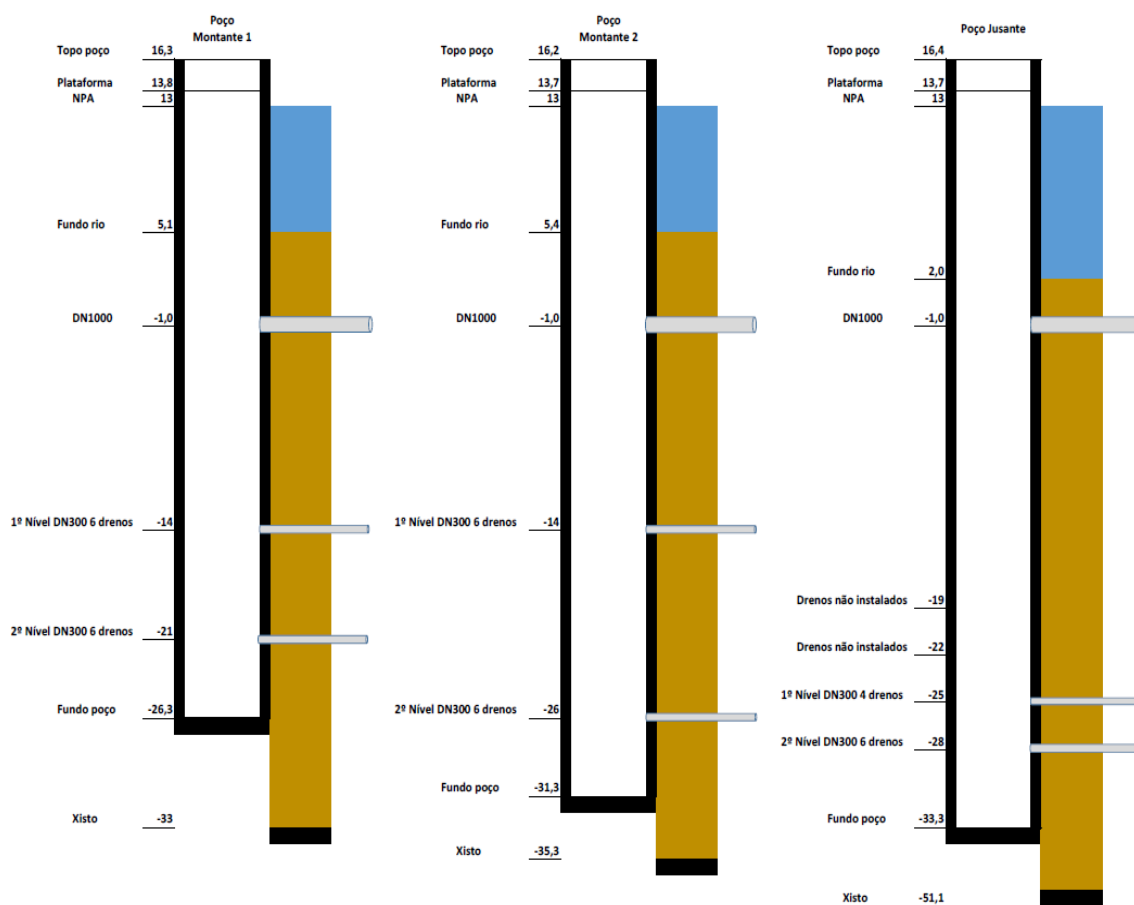


Figura 45 - Cotas dos drenos dos poços do rio.

A Captação de Lever Montante é constituída por dois poços de captação de drenos radiais localizados no rio Douro e um poço coletor na margem. O Poço 1 localizado mais a montante no rio tem cotas de captação de -14,0 m e -21,0 m, enquanto o Poço 2 tem cotas de captação

de -14,0 m e -26,0 m. Os dois poços têm o mesmo número de drenos com as mesmas características, sendo a principal diferença a cota mais baixa dos drenos de captação.

As análises efetuadas à água da Captação de Lever Montante correspondem a amostras colhidas no poço coletor, isto é, correspondem à mistura da água proveniente dos dois poços do rio. Na Figura 46 apresenta-se as análises de concentração de manganês efetuadas em cada um dos dois poços.

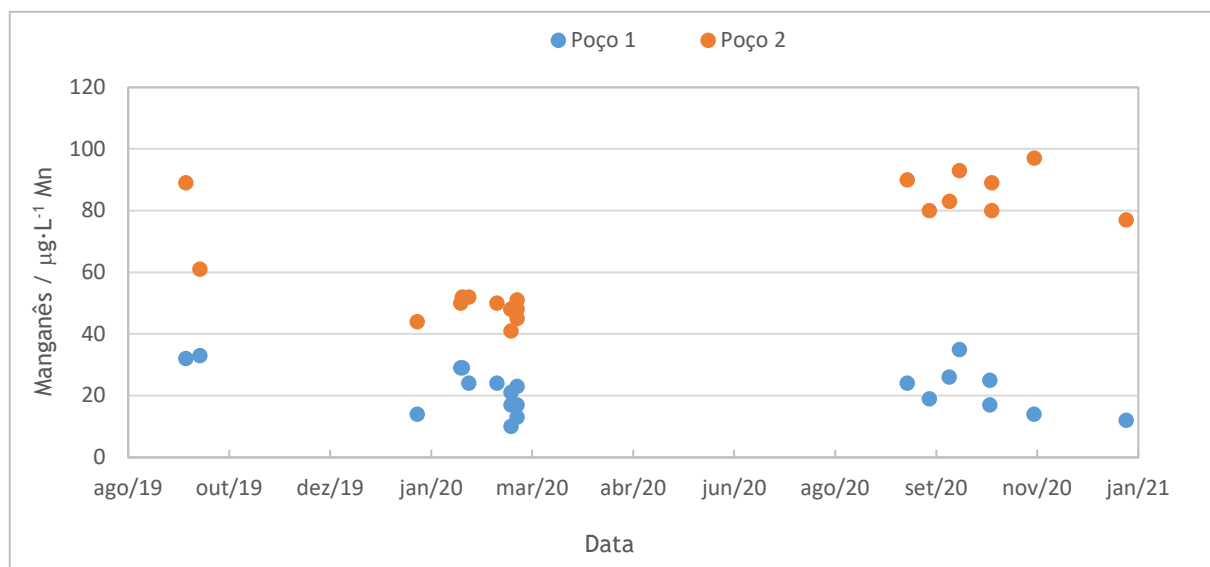


Figura 46 - Concentração de manganês na água dos poços do rio da Captação de Lever Montante.

A concentração de manganês na água do Poço 2 é sempre superior à do Poço 1. Esta diferença aponta como justificação o facto da cota inferior dos drenos da captação do Poço 2 ser 5 metros mais baixa do que a cota inferior do Poço 1, podendo assim o Poço 2 ter uma contribuição maior da água do lençol freático. Para confirmar esta hipótese, em outubro de 2020 foi contratado um serviço de mergulho com o objetivo de efetuar o fecho das válvulas referentes aos drenos inferiores (à cota -25,0 m) do Poço 2. Após o fecho pretendia-se fazer uma campanha de análises do parâmetro manganês e verificar se a concentração na água diminuía. No entanto, devido às incrustações de manganês nas paredes do poço e válvulas dos drenos não foi possível efetuar o fecho das válvulas. Para efetuar o estudo em causa será necessário contratar um serviço de mergulho que inclui uma limpeza dos poços e drenos e intervenção nas respetivas válvulas, que já se encontra previsto no plano orçamental da empresa. Existem registos de análises pontuais do início de funcionamento da empresa, em períodos de baixa concentração de manganês, onde já aí se verificava maior concentração de manganês na água do Poço 2 da Captação de Lever Montante.

As cotas dos drenos do poço do rio da Captação de Lever Jusante são inferiores às da Captação de Lever Montante e a entrada de água nos furos verticais fica a cotas ainda mais baixas, entre -35,0 m e -48,0 m. Estas características podem explicar o facto da água desta origem ter



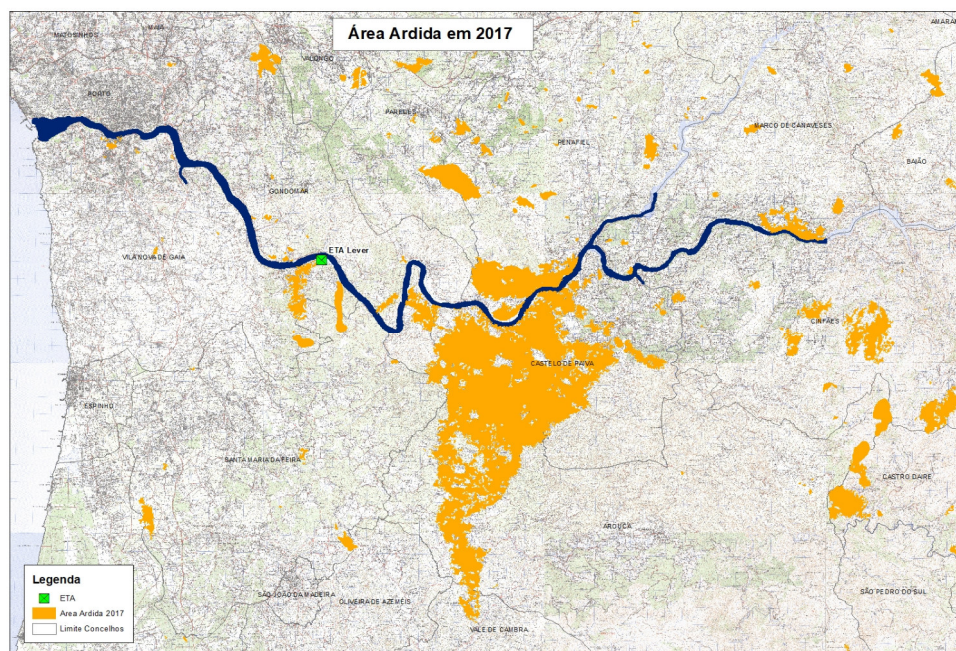


Figura 48 - Área ardida em 2017.

Pela análise das Figuras 47 e 48, verifica-se a ocorrência de fogos florestais significativos muito próximos do que se considera ser a área de influência das captações de água de Lever. Estas áreas florestais tinham como espécies predominantes o eucalipto e o pinheiro. Estudos efetuados sobre a avaliação do impacto dos fogos florestais nos recursos hídricos subterrâneos verificaram que o manganês encontra-se em níveis superiores ao de outros metais pesados nas cinzas de biomassa, sendo relevante em cinzas de eucalipto [36]. O aumento da concentração de manganês na água dos poços subaluvionares de Lever Montante teve início no ano de 2016 após um incêndio ocorrido na zona florestal de Lever que afetou inclusivamente o interior do Complexo de Lever, embora para valores abaixo de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Desde então não houve reflorestação desta área.

Em 2017 ocorreram incêndios próximos da área de captação e também incêndios de grande dimensão na bacia hidrográfica do rio Douro a montante das captações de Lever. É após este episódio que se começa a admitir a existência de uma relação do aumento de concentração de manganês na água com a ocorrência de fogos florestais na proximidade das captações.

Da análise do histórico existente da concentração de manganês na água das captações subaluvionares, verifica-se um aumento da concentração nos anos de 2005 e 2006, no final do verão. Ao analisar os dados do ICNF e conforme se apresenta na Figura 49, confirma-se em 2005 a ocorrência de incêndios florestais de grandes dimensões muito próximos da área de influência das captações de Lever.

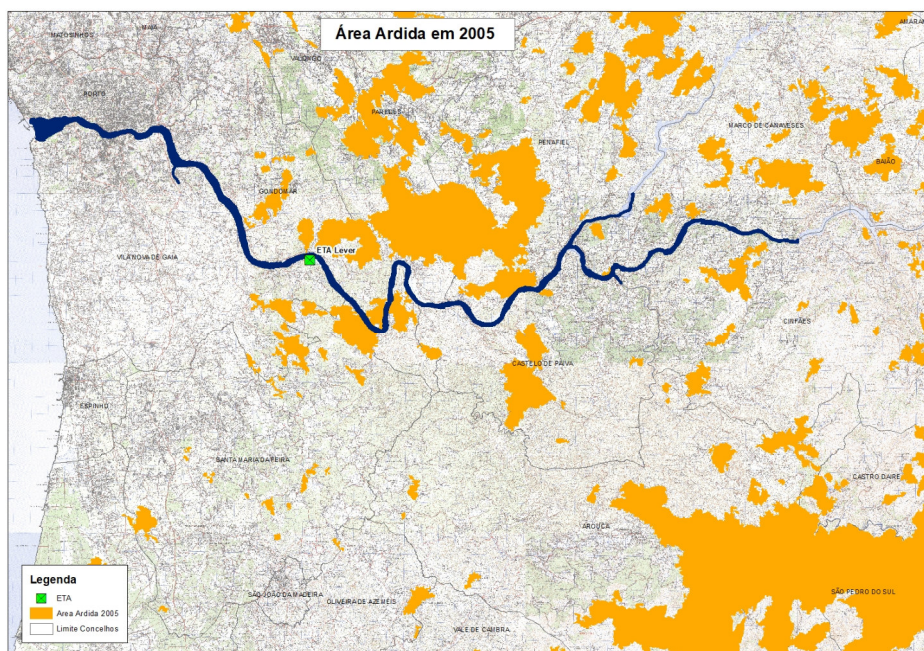


Figura 49 - Área ardida em 2005.

A confirmação de fogos florestais em 2005 exatamente na altura em que ocorre o aumento da concentração de manganês na água é mais uma evidência que a ocorrência de fogos florestais na proximidade das captações pode estar relacionada com o aumento da concentração de manganês na água.

De 2006 a 2015 não se verifica uma densidade de incêndios florestais significativa próximo da área de influência das captações de Lever, nem na bacia hidrográfica do rio Douro a montante desta. Neste período, as concentrações de manganês na água da Captação de Lever Montante apresentam valores baixos.

#### 4.8 Condições Climatéricas - Pluviosidade

A partir de 2016 a concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante começou a aumentar no final do verão, com maior incidência a partir de 2017. No ponto anterior verificou-se a possibilidade da existência de uma relação entre a ocorrência de fogos florestais e o aumento de concentração de manganês na água. Este aumento ocorreu depois das primeiras chuvas e em 2017 o impacto dos incêndios foi tal que a água do rio ficou com coloração escura devido ao arrasto das cinzas pela chuva.

Com o objetivo de avaliar a possível existência de uma relação entre o aumento da concentração de manganês na água e a pluviosidade, analisou-se a evolução da precipitação nos municípios do Porto e Arouca de 2016 a 2020, obtida pelo Instituto Português do Mar e Atmosfera (IPMA), apresentada no Apêndice C.

Na Figura 50 apresenta-se a evolução da relação entre a pluviosidade e a concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante em 2017 e no primeiro trimestre de 2018, por ter sido neste período que o impacto foi mais notório.

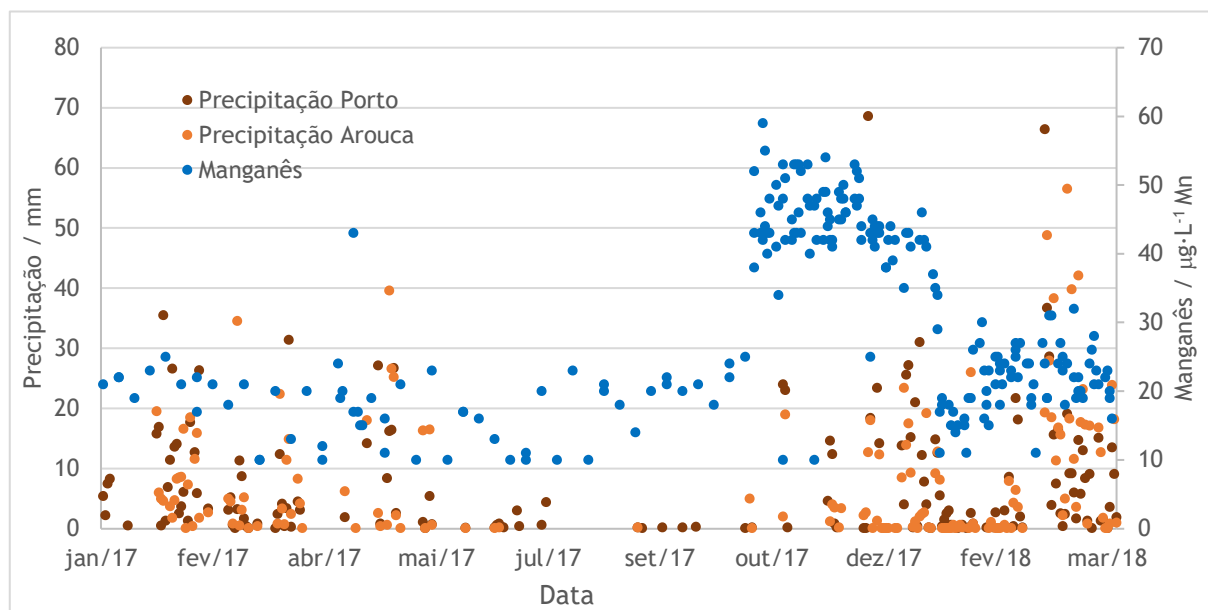


Figura 50 - Relação entre Pluviosidade e Manganês na Captação de Lever Montante.

No final do verão de 2017 e após as primeiras chuvas verifica-se um aumento significativo da concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante. Estas chuvas surgem após os incêndios florestais ocorridos dias antes e sugerem uma relação entre o manganês presente nas cinzas e nos solos e o aumento da concentração deste na água. A água das captações subaluvionares provém do contributo da água superficial do rio e da água subterrânea. Verifica-se que na água do rio a concentração de manganês é normalmente baixa com picos pontuais de valores elevados o que se pode explicar pelo caudal elevado do rio Douro. O aumento da concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante poderá dever-se ao aumento da concentração na água subterrânea, influenciada pelas escorrências da água e infiltrações nos solos.

Desde 2018 que não se verifica a ocorrência de incêndios florestais significativos na área de influência das captações, no entanto com as primeiras chuvas após um período seco prolongado a concentração de manganês volta a aumentar, o que pode estar relacionado com o tempo de permanência do manganês nos solos e com as características da água neste período que podem provocar a dissolução do manganês.

Verifica-se que só depois de um período de chuva intensa a concentração de manganês começa a diminuir.

## 4.9 Produtividade da Captação de Lever Montante

Na construção das captações subaluvionares previa-se que o caudal do rio Douro, em determinadas alturas do ano fosse suficientemente elevado para provocar uma renovação natural do leito do rio, através do arrasto dos sedimentos. Nos últimos anos não se tem verificado esse caudal exceto em situações pontuais e desde 2016 que se verifica uma redução significativa na produtividade da Captação de Lever Montante de acordo com a Figura 51.

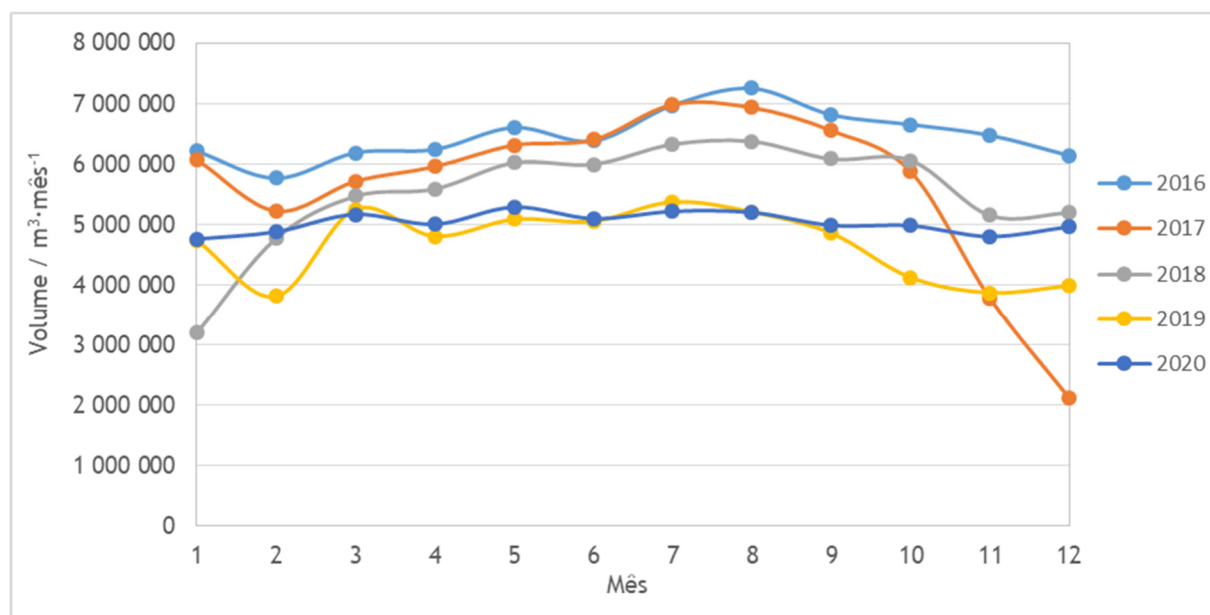


Figura 51 - Volume produzido na Captação de Lever Montante.

No final de 2017 e início de 2018 embora a disponibilidade de água na Captação de Lever Montante fosse superior, a AdDP decidiu diminuir a quantidade de água a extrair desta origem devido à elevada concentração de manganês.

Com a diminuição da produtividade desta origem, a AdDP tem tomado medidas semelhantes às de anos anteriores a 2016, no entanto, verifica-se que os seus resultados são menos eficazes e duradouros. A principal medida prende-se com a colmatação do leito do rio e consiste no revolvimento da camada superficial dos sedimentos, com recurso a dragagem com batelão com grua. A diminuição da produtividade associada à colmatação do leito faz aumentar o contributo da origem freática mais rica em manganês e diminuir a quantidade por infiltração induzida da água do rio com menos manganês. Assim, aparenta haver uma relação entre o aumento da concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante e a diminuição da produtividade dos poços associada à colmatação do leito.

## 4.10 Análise Integrada

A AdDP enfrenta um problema desde 2016, pois desde então e no final do verão verifica-se o aumento da concentração de manganês numa das suas principais origens de água, as captações subaluvionares de Lever e embora não sendo um problema de saúde pública pode originar uma diminuição na aceitabilidade da água e aumenta os custos de exploração.

O objetivo principal deste trabalho foi encontrar as causas para o aumento sazonal da concentração de manganês nas captações subaluvionares a partir de 2016, uma vez que não existiram alterações significativas de outros parâmetros analisados de qualidade da água, nem do regime de exploração da empresa e nos dez anos anteriores não se verificou qualquer variação relevante.

Neste trabalho procurou-se então relacionar o aumento da concentração de manganês com outros fatores, como os efeitos dos incêndios florestais, a pluviosidade e a produtividade dos poços de captação associada à colmatação do leito do rio.

De 2006 a 2015 não se verificaram ocorrências significativas de incêndios florestais na bacia hidrográfica do rio Douro, com influência nas captações de Lever. No entanto em 2016 e 2017 há registo de grandes incêndios florestais próximos de Lever e é desde essa altura que a concentração de manganês na água das captações subaluvionares aumenta no final do verão, com as primeiras chuvas. A partir de 2016 verifica-se que com as chuvas após um período quente e seco mais prolongado, a concentração de manganês na água da Captação de Lever Montante atinge valores mais elevados, chegando a ultrapassar o valor de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn e só depois de um período de chuva intensa esta concentração começa a diminuir. Poderá ser nestas situações que ocorre uma alteração do equilíbrio dos diferentes estados de manganês na água, uma vez que se supõe que o manganês sob a forma de precipitado fica retido no leito filtrante.

A água das captações subaluvionares tem o contributo de duas origens, a infiltração induzida da água através do leito do rio Douro e a água subterrânea do lençol freático. Verifica-se que a água do rio apresenta valores baixos de concentração de manganês e só pontualmente regista valores elevados. Com a colmatação do leito do rio e a conseqüente diminuição da produtividade das captações, o contributo da água do lençol freático, mais rica em manganês, aumenta, o que faz aumentar a concentração de manganês na água.

Também é de referir a importância da profundidade das captações, pois comparando a concentração de manganês da água dos dois poços da Captação de Lever Montante, verifica-se que esta é significativamente superior no poço com cota de captação mais profunda.

Concluindo, o aumento da concentração de manganês na água das captações subaluvionares resulta pelo menos da conjugação de fatores como os incêndios florestais, a pluviosidade e a diminuição da produtividade das captações associada à colmatação do leito do rio.



## 5 Conclusões

O Complexo de Lever da Águas do Douro Paiva que inclui as captações subaluvionares e a ETA de Lever é responsável por 90-95% da água abastecida pela empresa. As captações subaluvionares representaram em 2020 cerca de 73% da água produzida no Complexo de Lever, mas em anos anteriores chegaram a representar mais de 80%.

Desde 2016 que ocorre um aumento sazonal da concentração de manganês na água destas captações. Considera-se que este aumento pode estar associado predominantemente a duas ocorrências, com efeitos cumulativos ou complementares, na circunstância, os incêndios florestais e as primeiras chuvas após o verão.

A diminuição da produtividade das captações também se considera ser um fator hegemónico no aumento da concentração de manganês já que se aponta para uma diminuição do contributo da infiltração da água do rio Douro em detrimento das águas subterrâneas provenientes dos lençóis freáticos, com concentração superior de manganês.

A influência da profundidade das captações no leito do rio da albufeira Crestuma-Lever, é um fator adicional a ter em consideração, pois verifica-se que quanto mais profunda for a captação maior é a concentração de manganês na água.

Embora o aumento da concentração de manganês na qualidade da água potável abastecida pela empresa não tenha impacto significativo ao nível de saúde pública, pode contribuir para a diminuição dos índices de aceitabilidade da água pelos clientes.

O efeito cumulativo do manganês ao longo da rede de distribuição de água aumenta os custos de operação, nomeadamente na limpeza e desinfeção das infraestruturas. Alterações à velocidade de escoamento nas condutas de distribuição podem provocar a libertação de precipitados de manganês acumulados levando à rejeição da água, aumentando as perdas.

A água proveniente das captações subaluvionares tem um custo de exploração reduzido quando comparado com o custo de exploração da água da ETA de Lever. Esta água é de excelente qualidade necessitando apenas de adição de cloro para garantir a potabilidade ao longo da rede de distribuição. Quando a concentração de manganês aumenta, a AdDP tem optado pela diminuição da produção de água destas origens aumentando a produção a partir da ETA de Lever. Embora disponha de uma unidade de remoção de manganês para a água da Captação de Lever Montante, o custo de exploração nesta situação é semelhante ao custo de exploração da ETA de Lever e a opção tem recaído no aumento da produção da ETA por questões operacionais e ambientais, o que se traduz num aumento de custos.



## 6 Avaliação do Trabalho Realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal deste trabalho foi a investigação das variações sazonais de concentração de manganês na água das captações subaluvionares de Lever Montante e Jusante. Para isso foi muito relevante para o trabalho a compilação e o estudo de informação técnica recolhida sobre estas captações, que foram construídas anteriormente à constituição da AdDP.

Efetuiu-se o histórico de análises de qualidade da água das captações subaluvionares e rio Douro para verificar a evolução ao longo dos anos e possíveis correlações com as variações de manganês.

Iniciou-se a análise do parâmetro oxigénio dissolvido nestas origens e aumentou-se a periodicidade de análise de outros parâmetros que se considerou relevantes para o estudo. Também se reuniu informação sobre a ocorrência de fogos florestais na bacia hidrográfica do rio Douro na área de influência das captações e histórico de pluviosidade no Porto e Arouca nos últimos anos.

Para confirmar a suspeita de que a concentração de manganês na água varia consoante a profundidade do leito das captações subaluvionares, durante a execução do trabalho efetuaram-se serviços de mergulho no Poço 2 da Captação de Lever Montante com o intuito de fechar os drenos a maior profundidade e analisar a concentração de manganês na água após esse fecho. Devido ao mau estado das válvulas que impossibilitaram a sua manobra, não foi possível confirmar esta hipótese de trabalho.

### 6.2 Trabalhos Futuros

Com o objetivo de validar a suspeita de que a concentração de manganês é superior a cotas de captação de água mais profundas, sugere-se a limpeza dos poços de captação, dos drenos e condutas associadas e a reabilitação ou substituição das válvulas dos drenos para possibilidade de fecho dos mais profundos. A instalação de drenos a cotas menos profundas poderá ser equacionada, dependendo dos resultados do estudo anterior.

Para aumentar a produtividade das captações subaluvionares e o contributo da infiltração induzida da água do rio Douro com menores concentrações de manganês, propõe-se a dragagem do leito na zona das captações com remoção efetiva dos sedimentos.

A implementação no LabAdDP do método de análise de potencial de oxidação-redução (*Eh*) da água é uma medida importante pois se associada à medição de oxigénio dissolvido poderá contribuir para a previsão da evolução da concentração de manganês na água.



## 7. Referências

- [1] Silva, F.J.B. Projecto de Abastecimento de Água à Cidade do Porto e Concelhos Limitrofes. *Ingenium - Revista da Ordem dos Engenheiros*, 8-21 (1989).
- [2] Decreto-lei 152/2017 - Qualidade da água destinada ao consumo humano, Diário da República n.º 235/2017, Série I de 2017-12-07, Ministério do Ambiente, Lisboa, 2017.
- [3] Krauskopf, K.B., Bird, D.K. Introduction to Geochemistry, 3<sup>rd</sup> edition, McGraw-Hill, London, UK, 1995. In: Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).
- [4] Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).
- [5] Neelson, K.H. The Microbial Manganese Cycle. In: *Microbial Geochemistry* (ed. by W.E. Krumbein), 191-221, Blackwell, Oxford, UK. In: Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).
- [6] Chiswell, B., Zaw, M. Lake Destratification and Speciation of Iron and Manganese. *Environ. Monit. Assess.* 19, 433-447 (1991). In: Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).
- [7] LaZerte, B.D., Burling, K. Manganese Speciation in Dilute Waters of the Precambrian Shield, Canada, *Wat. Res.* 24, 1097-1101 (1990). In: Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).
- [8] Gilkes, R.J., McKenzie, R.M. Geochemistry of Manganese in Soils (1988). In: Manganese in Soils and Plants (ed. by R.D. Graham, R.J. Hannam, N.C. Uren), 23-35. Kluwer, Dordrecht, the Netherlands. In: Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).
- [9] Jenne, E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Concentrations in Soils and Waters (1968). In: Trace Inorganics in Water (ed. by R. A. Baker), 337-387. American Chemical Society, Washington DC, USA. In: Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from

Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).

[10] Jaudon P., Massiani, C., Galea, J., Rey, J., Valecet, E. Groundwater Pollution by Manganese. Manganese Speciation: Application to the Selection and Discussion of an *in situ* Groundwater Treatment. *Sci Total Environ*. 84, 169-183 (1989). In: Heal, K.V., Kneale, P.E., McDonald, A.T. Manganese in Runoff from Upland Catchments: Temporal Patterns and Controls on Mobilization, *Hydrological Sciences Journal*, 47, 769-780 (2002).

[11] Hem, J.D. Chemical Equilibria Affecting the Behavior of Manganese in Natural Water, *International Association of Scientific Hydrology Bulletin*, 8:3, 30-37 (1963).

[12] Silva, A.M.F., Leite, A.J.M. *Contributo para o Estudo da Contaminação em Manganês da Água Captada nos Areas da Barragem de Crestuma*. Relatório Técnico, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 1991.

[13] Groschen, G.E., Arnold, T.L., Morrow, W.S., Warner, K.L. Occurrence and Distribution of Iron, Manganese, and Selected Trace Elements in Ground Water in the Glacial Aquifer System of the Northern United States, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2009-5006 (2009).

[14] Bitner, K., Gallaher, B., Mullen, K. Review of Wildfire Effects on Chemical Water Quality, Los Alamos National Laboratory, 2001.

[15] Parra, J.G., Rivero, V.C., Lopez, T.I. Forms of Mn in Soils Affected by a Forest Fire, *Science of Total Environment* 181 (3): 231-236 (1996). In: Bitner, K., Gallaher, B., Mullen, K. Review of Wildfire Effects on Chemical Water Quality, Los Alamos National Laboratory, 2001.

[16] Costa, M.R., Calvão, A.R., Aranha, J. Linking Wildfire Effects on Soil and Water Chemistry of the Marão River Watershed, Portugal, and Biomass Changes Detected from Landsat Imagery, *Applied Geochemistry*, 44, 93-102 (2014).

[17] Hem, J.D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters, 3<sup>rd</sup> edition, U.S. Geol. Surv. Water-Supply pap. 2254, 1989. Costa, M.R., Calvão, A.R., Aranha, J. Linking Wildfire Effects on Soil and Water Chemistry of the Marão River Watershed, Portugal, and Biomass Changes Detected from Landsat Imagery, *Applied Geochemistry*, 44, 93-102 (2014).

[18] Madison, A.S., Tebo, B.M., Luther, G.W. Simultaneous Determination of Soluble Manganese (III), Manganese (II) and Total Manganese in Natural (pore) Waters, *Talanta*, 84, 374-381 (2011).

[19] Ficha técnica - FT-QJ-18 - Manganês, Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas, Comissão Especializada da Qualidade da Água, Lisboa, Portugal, 2013.

- [20] Guidelines for Drinking Water Quality , 4<sup>th</sup> edition incorporation the first addendum, World Health Organization, 2017.
- [21] Chaves, J.B., Mendonça, J.L. As Novas Captações de Água para os Serviços Municipalizados de Vila Nova de Gaia e Porto no Areal de Lever, Ambiente - Saneamento básico - Gestão de recursos hídricos, Ordem dos Engenheiros, Porto, Portugal, 1983.
- [22] NP EN ISO/IEC 17025:2018 Requisitos Gerais de Competência para Laboratórios de Ensaio e Calibração, Instituto Português da Qualidade, 2018.
- [23] "3500 - Mn MANGANESE (3-87)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.
- [24] "3500 - Fe IRON (3-80)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.
- [25] "4500 - H<sup>+</sup> pH Value (4-95)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.
- [26] "4500 - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> SULFATE (4-199)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.
- [27] "4500 - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> NITROGEN (NITRATE) (4-127)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.
- [28] "2340 - HARDNESS (2-48)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.
- [29] ISO 7027 - 1: 2016 Water Quality Determination of Turbidity - Part 1: Quantitative methods, International Organization for Standardization, 2016.
- [30] "2510 - CONDUCTIVITY (2-58)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.
- [31] NP EN 27888:1996 Qualidade da Água. Determinação da Condutividade Elétrica, Instituto Português da Qualidade, 1996.

[32] "2320 - ALKALINITY (2-37)" In: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23<sup>rd</sup> edition, 2017.

[33] NP EN ISO 9963-1:2000 Qualidade da Água; Determinação da Alcalinidade; Parte 1: Determinação da Alcalinidade Total e da Alcalinidade Composta, Instituto Português da Qualidade, 2000.

[34] ISO 5814:2012 Water Quality Determination of Dissolved Oxygen - Electrochemical Probe Method, International Organization for Standardization, 2012.

[35] EN 1484:1997 Water Analysis Guidelines for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC), 1997.

[36] Ferreira, J.P.L., et al. *Avaliação do Impacte de Fogos Florestais nos Recursos Hídricos Subterrâneos*. 3º Relatório de Progresso relativo ao ano de 2007, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, 2008.

## Anexo A - Caracterização dos Drenos e Sub-leito

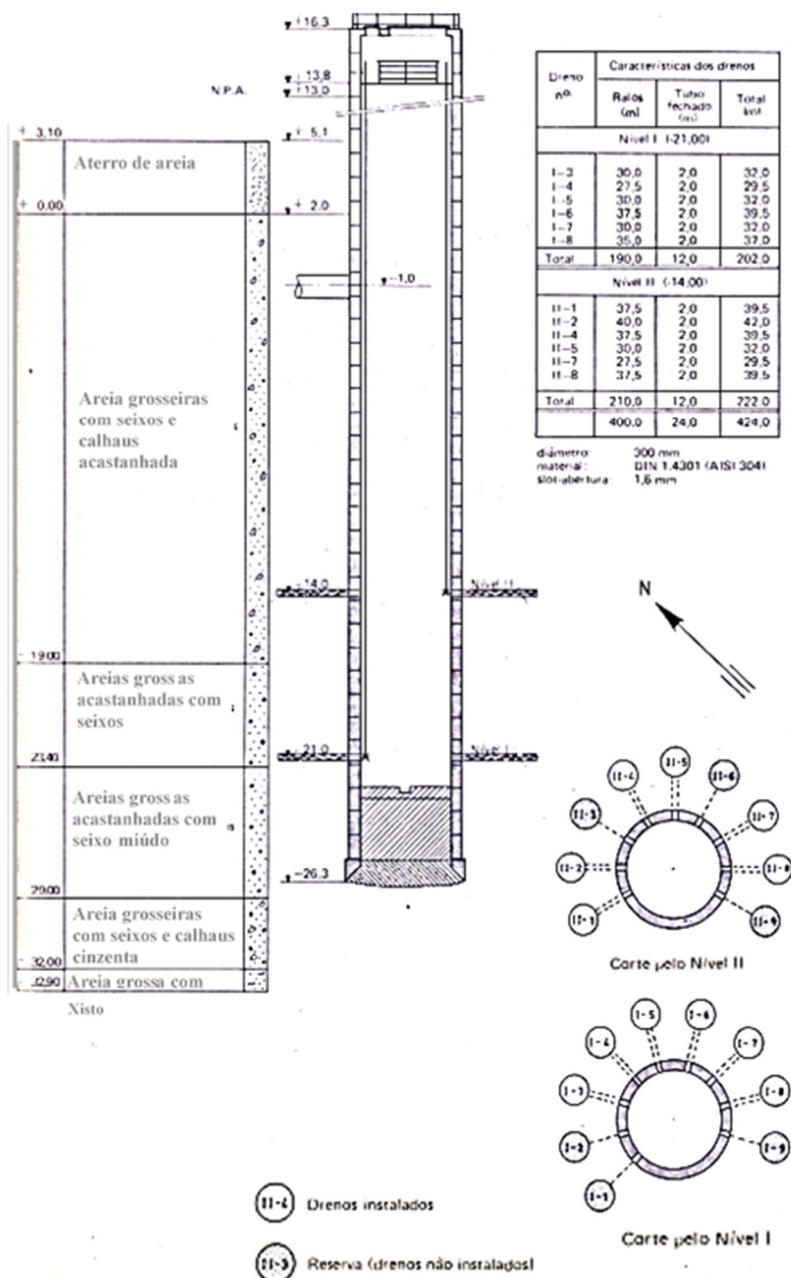


Figura A.1 - Drenos e caracterização do sub-leito do poço 1 da Captação Lever Montante.

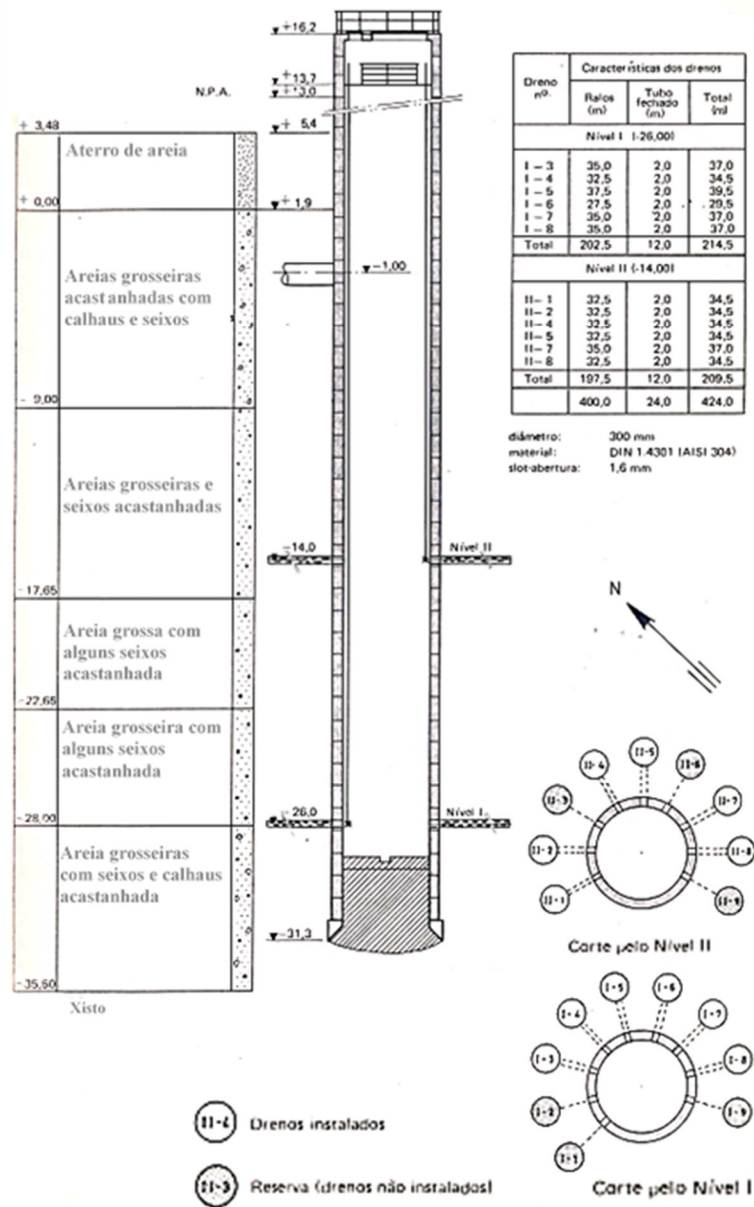


Figura A.2 - Drenos e caracterização do sub-leito do poço 2 da Captação Lever Montante.

## Anexo B - Histórico de Área Ardida

Nas Figuras B.1 até à B.21 apresenta-se a área ardida desde o ano 2000 até 2020.

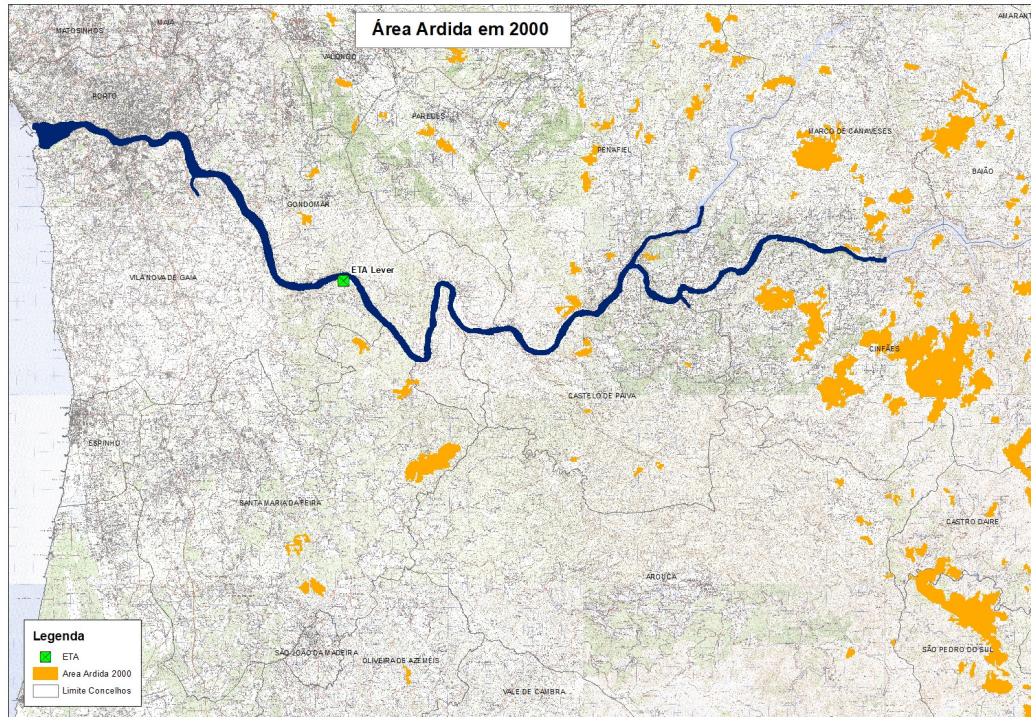


Figura B.1 - Área ardida em 2000.

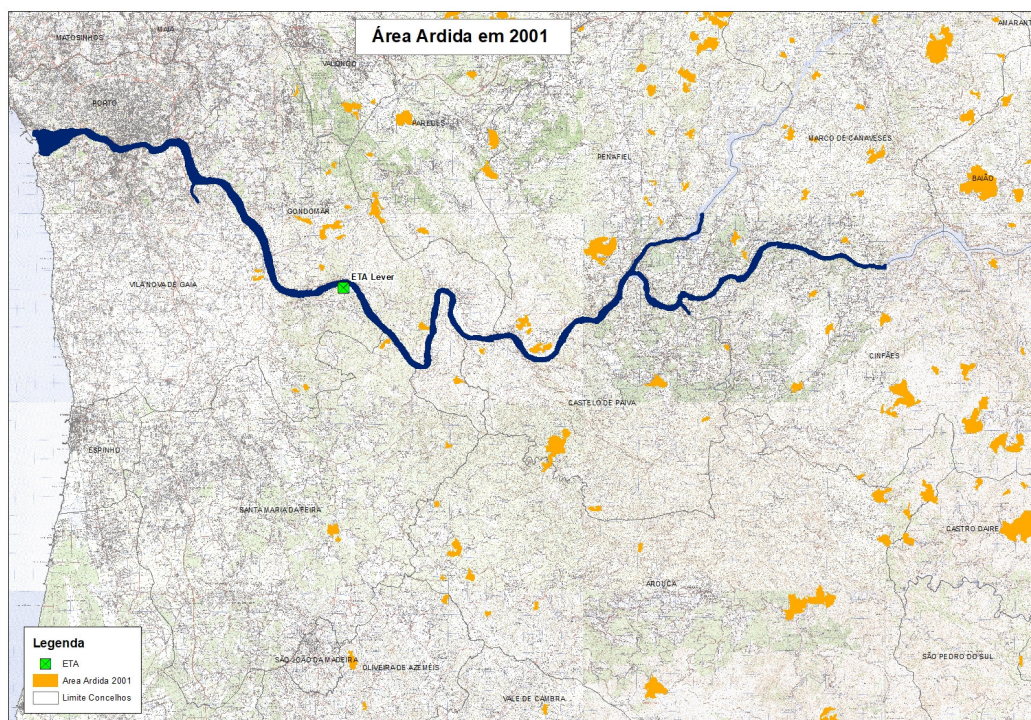


Figura B.2 - Área ardida em 2001.

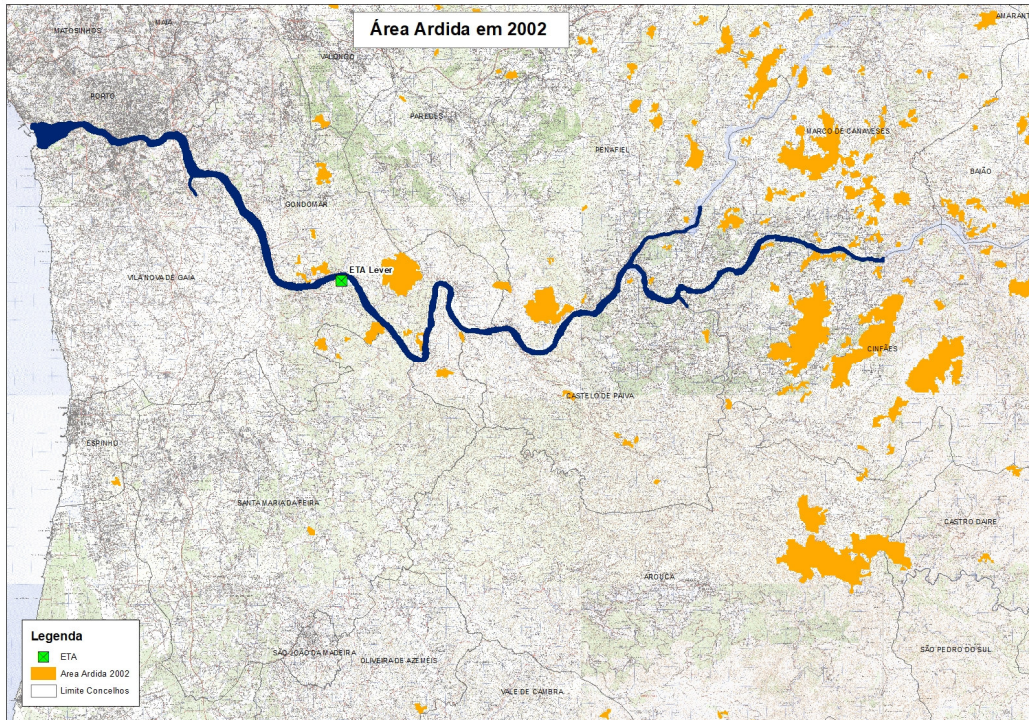


Figura B.3 - Área ardida em 2002.

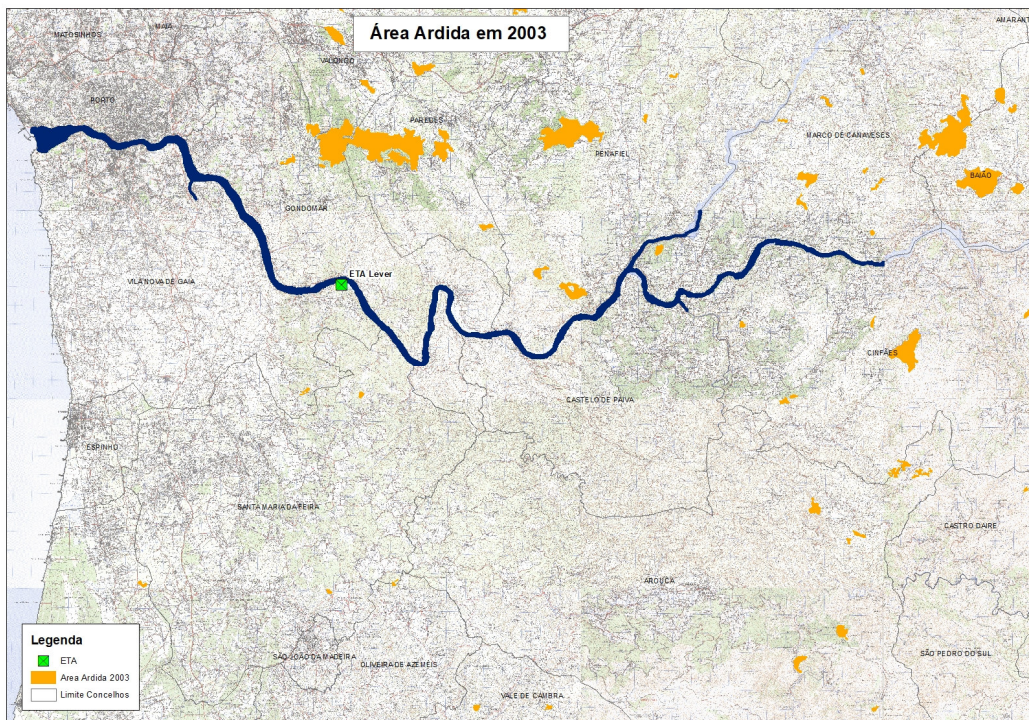


Figura B.4 - Área ardida em 2003.

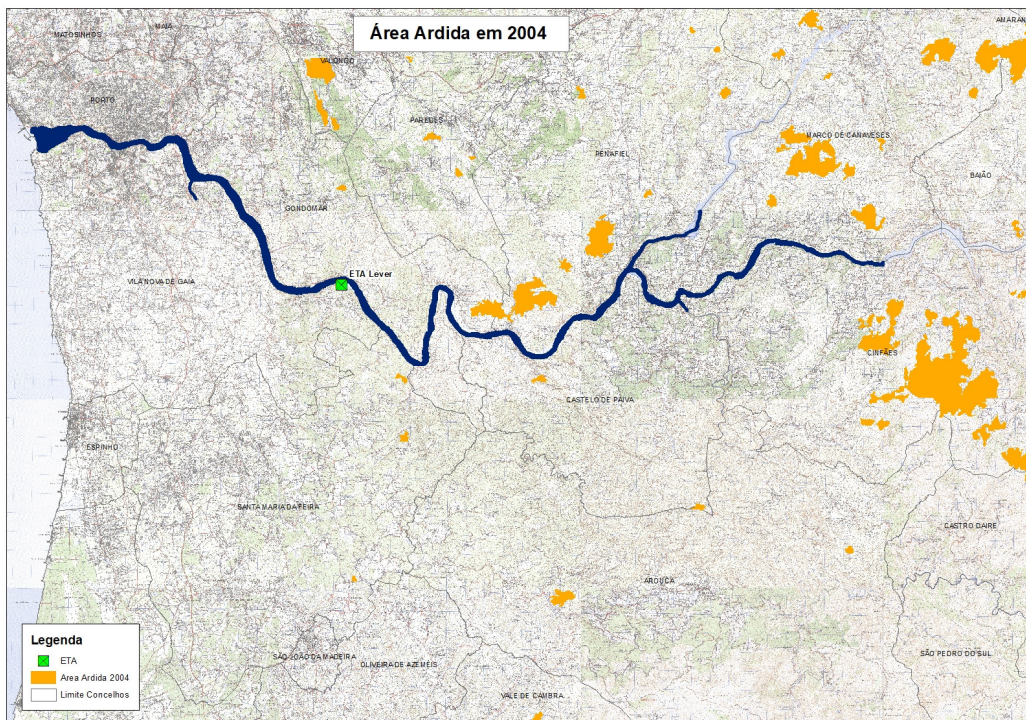


Figura B.5 - Área ardida em 2004.

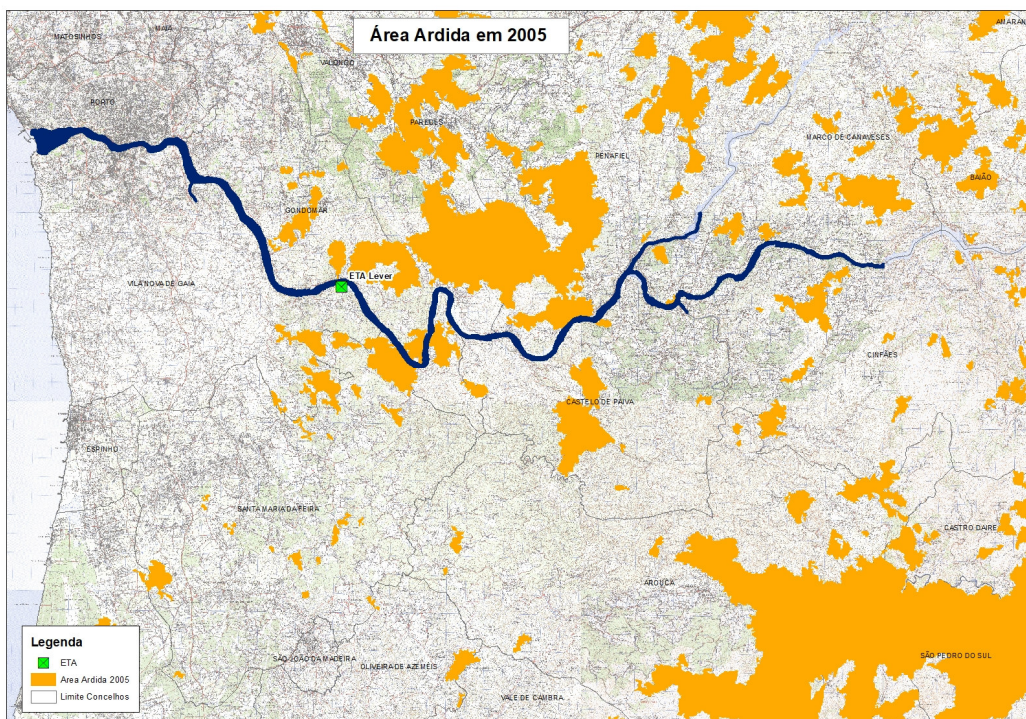


Figura B.6 - Área ardida em 2005.



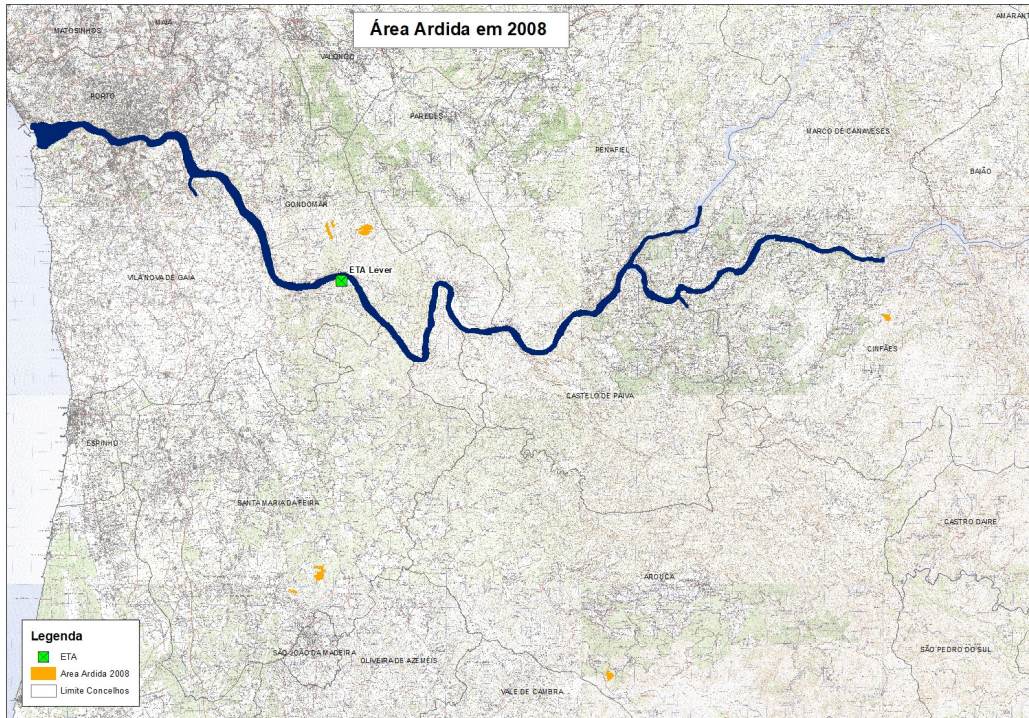


Figura B.9 - Área ardida em 2008.

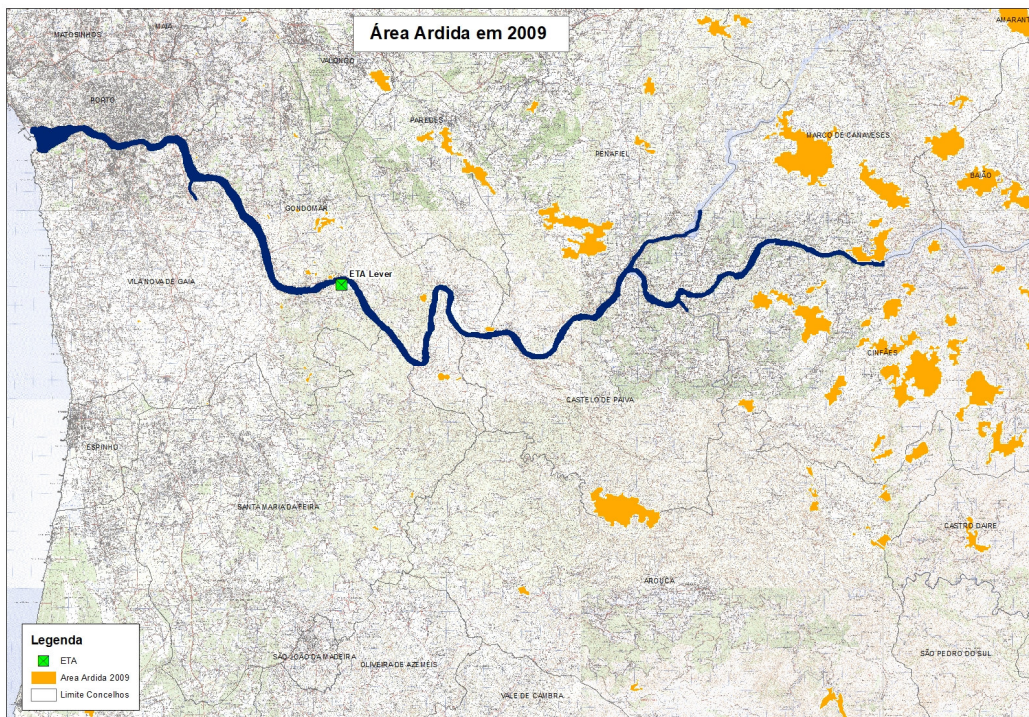


Figura B.10 - Área ardida em 2009.

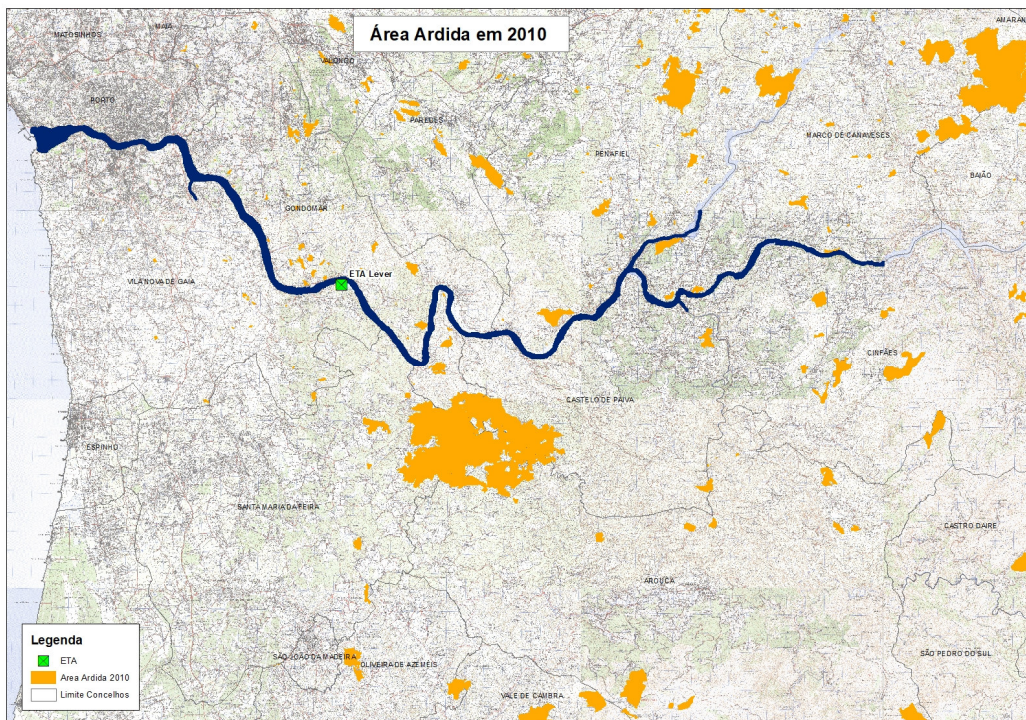


Figura B.11 - Área ardida em 2010.

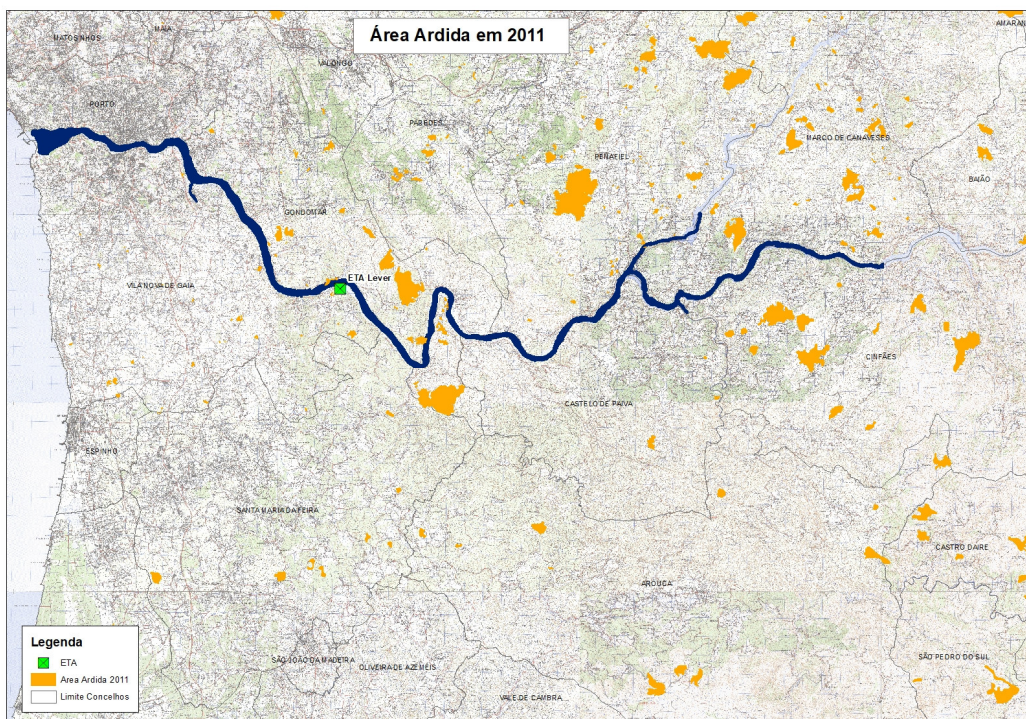


Figura B.12 - Área ardida em 2011.

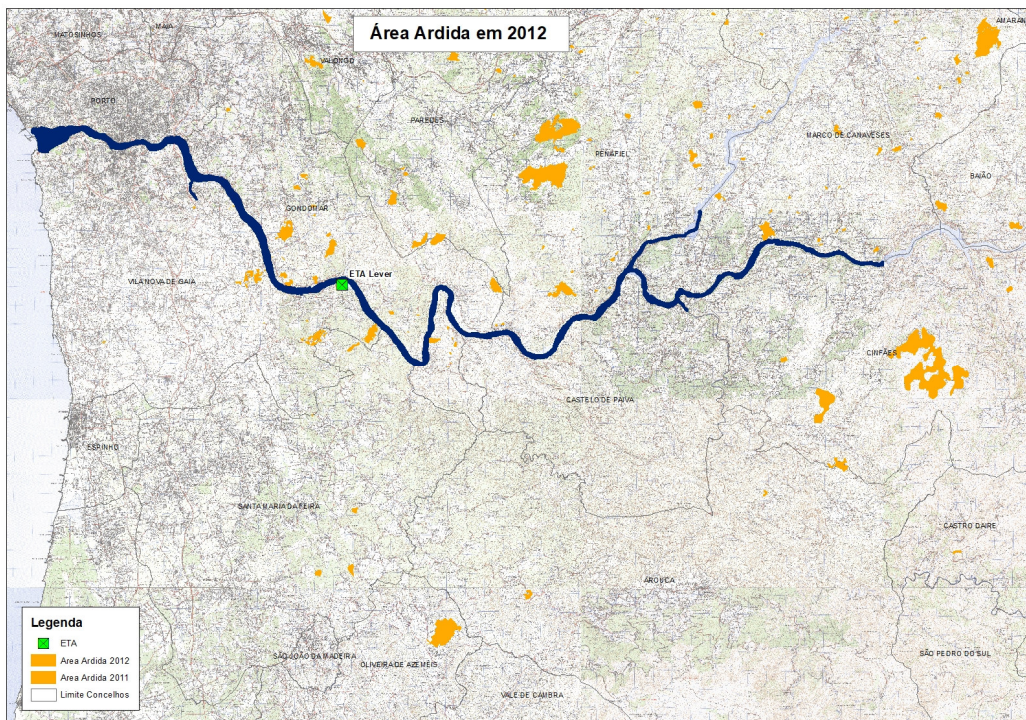


Figura B.13 - Área ardida em 2012.

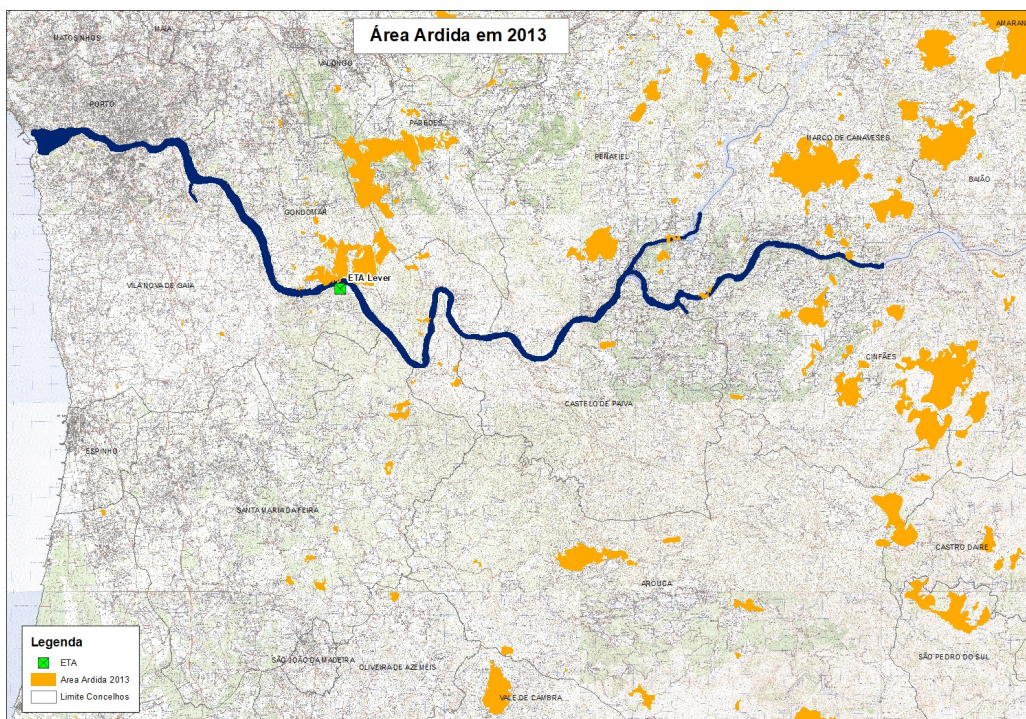


Figura B.14 - Área ardida em 2013.



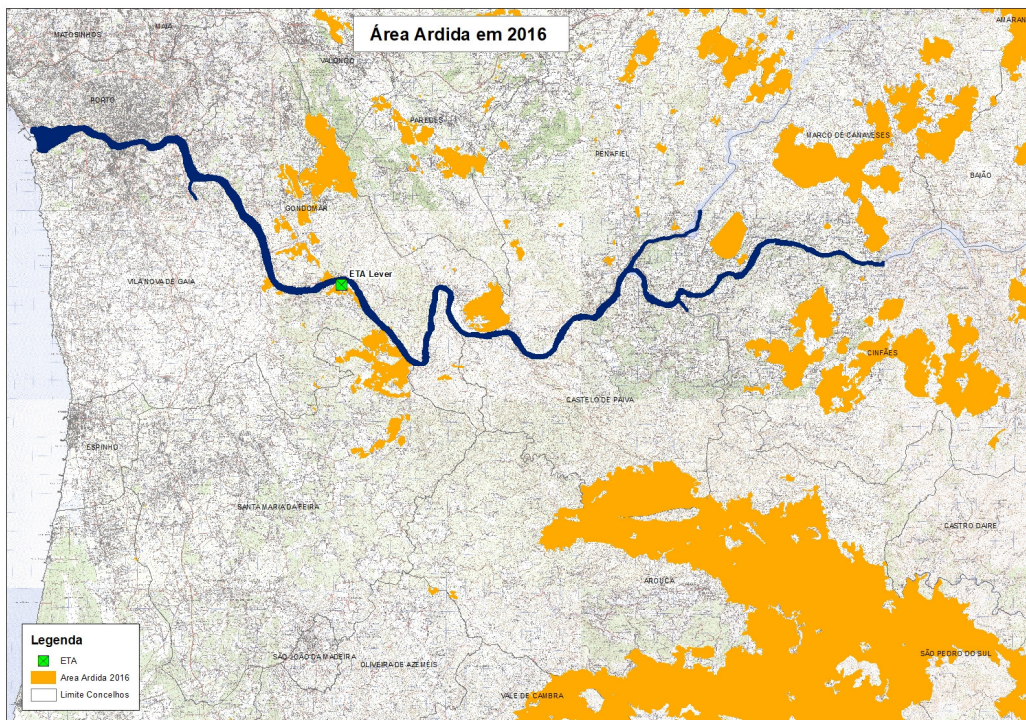


Figura B.17 - Área ardida em 2016.

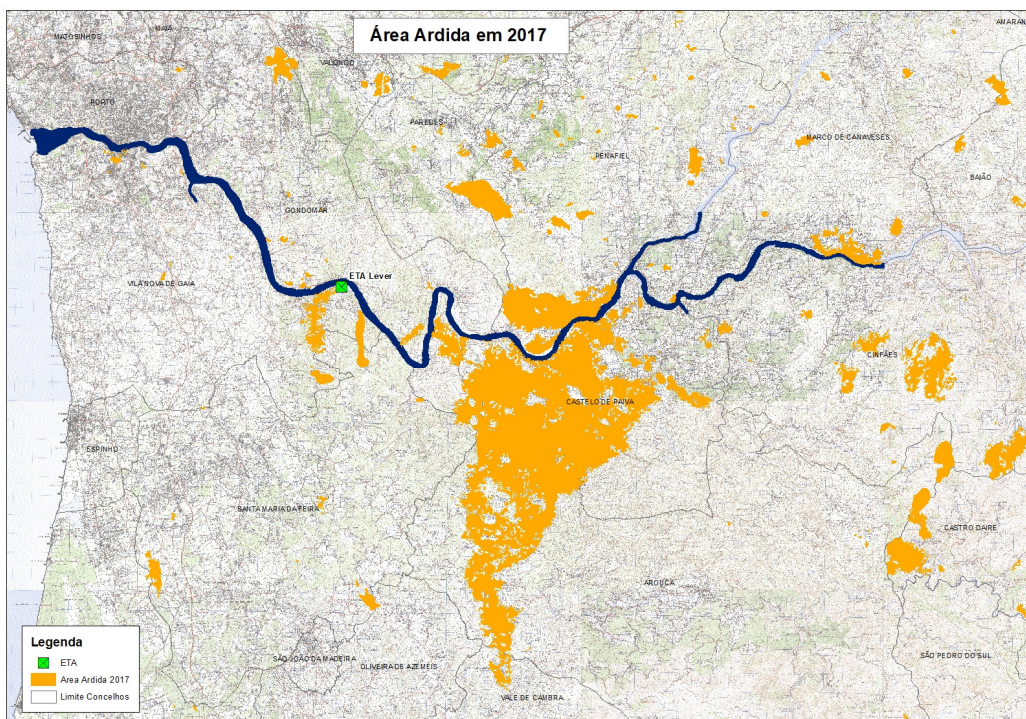


Figura B.18 - Área ardida em 2017.

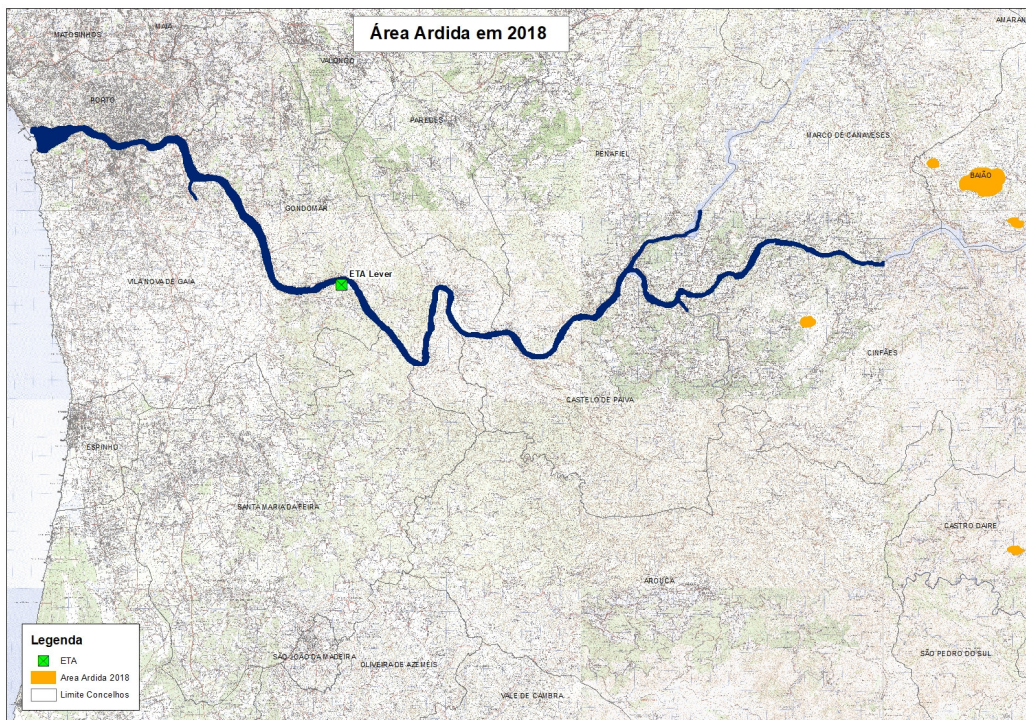


Figura B.19 - Área ardida em 2018.

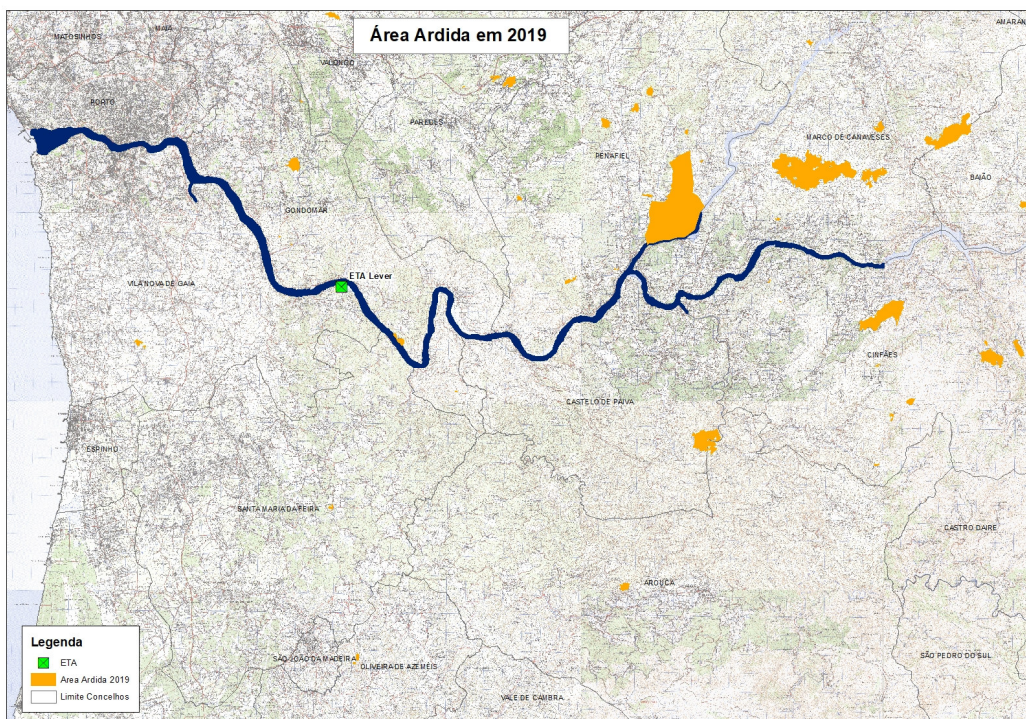


Figura B.20 - Área ardida em 2019





# Apêndice A - Determinação de Manganês - Método de Espectroscopia de UV-Vis

O método de determinação aqui descrito teve por base os procedimentos publicados no Laboratório das Águas do Douro e Paiva, S.A.

## Âmbito

Aplicável a Águas Naturais Doces (superficiais e subterrâneas) e de Consumo.

## Responsável

O responsável pela execução do procedimento é o LabAdDP. As tarefas descritas neste procedimento são efetuadas por Técnicos qualificados.

## Princípio do Método

Os compostos solúveis de manganês são oxidados pelo ião persulfato na presença de nitrato de prata formando permanganato. Se o persulfato estiver presente em excesso e não existir matéria orgânica a cor resultante é estável, pelo menos 24 horas.

## Interferências

A adição de 1 g de sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ ) previne a interferência dos cloretos, com uma concentração até 0,1 g  $\text{Cl}^-$ /50 mL de amostra, formando complexos ligeiramente dissociados. No entanto, brometos e iodetos continuam a interferir pelo que só podem estar presentes em quantidades vestigiais. O método do persulfato pode ser usado em águas potáveis com pequena quantidade de matéria orgânica, se o período de aquecimento for aumentado após a adição do persulfato. Soluções coradas por outros iões inorgânicos são compensadas no último passo colorimétrico. Amostras que tenham sido expostas ao ar poderão dar valores baixos devido à precipitação do dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ). Adicionar 1 gota de peróxido de hidrogénio 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à amostra após a adição do reagente especial para redissolver o manganês precipitado.

## Modo de Proceder

### Amostragem e transporte

Utilizar frasco de plástico de tampa vermelha. Enxaguar com amostra e não encher o frasco completamente.

### Preservação da Amostra

Acidificar a  $\text{pH} < 2$  ( $\pm 1,5$  mL  $\text{HNO}_3$ /L amostra) e refrigerar a  $(3 \pm 2)$  °C. O prazo de conservação da amostra é de 1 mês.

### Reagentes

Utilizar água ultrapura na preparação de todos os padrões, soluções e execução da análise.

- Solução Nitrato Prata 0,1 M

- Reagente Especial

Dissolver 75 g sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ ) em 400 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) conc. e 200 mL de água. Adicionar 200 mL de ácido fosfórico 85% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e 0,2 mL solução nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,1 M. Perfazer a solução arrefecida a 1L.

- Peroxidissulfato de Amónio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , sólido

- Soluções Padrão de Calibração

- Solução Padrão de manganês  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn

Utilizar uma comercial já preparada. Garantir o cruzamento de resultados utilizando um lote diferente do utilizado no controlo independente.

- Solução Padrão de manganês  $1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn

Diluir 1,0 mL da solução  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn para 1000 mL de água. Esta solução é estável durante cerca de 1 mês.

Para realizar curvas de calibração, efetuar diluições de acordo com os procedimentos do LabAdDP.

- Soluções Padrão Independente

- Solução Padrão de manganês,  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn

Utilizar uma solução comercial já preparada.

- Solução Padrão de manganês, 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn

Diluir 1,0 mL da solução 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn para 1000 mL de água. Esta solução é estável durante cerca de 1 mês.

Para controlo da análise efetuar diluições de acordo com os procedimentos do LabAdDP.

- Peróxido de Hidrogénio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%

## Equipamentos

Espectrofotómetro UV-Vis para uso a 525 nm, com par de células de vidro 5 cm

Equipamento para filtração sob vácuo

Balança analítica

Cronómetro

## Materiais

A lavagem de todo o material utilizado deverá ser feita de acordo com as instruções do LabAdDP.

Material de laboratório de uso corrente

Balões volumétricos de 100 mL

Matrizes de 250 mL

Membranas filtrantes com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$

## Descrição Geral do Método Analítico

- Validação do Método

A validação deste método foi feita de acordo com as instruções do LabAdDP, utilizando folhas de cálculo do Excel devidamente validadas. A gama de trabalho validada neste método é de [10 a 100]  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn mas esta gama pode ser ampliada através da diluição da amostra.

- Estimativa de Incertezas

A incerteza associada a este método foi estimada de acordo com as instruções do LabAdDP.

#### - Calibração analítica

Elaborar uma curva de calibração de acordo com as instruções do LabAdDP, sempre que necessário e com uma periodicidade mínima de acordo com o histórico de estabilidade do declive.

A curva padrão é construída traçando a absorvância do padrão devida ao manganês, contra a concentração do mesmo.

#### - Controlo de qualidade

Executar o Controlo de Qualidade descrito nas instruções do LabAdDP, na qual também se referem os critérios de aceitação, frequência e modelos de registo. Se necessário adequar os padrões à gama de trabalho das amostras. Caso a leitura não cumpra um destes critérios, proceder à calibração.

#### - Realização do Ensaio

Efetuar tomas de 100,0 mL de amostra ou de uma alíquota para matrizes de 250 mL e adicionar 5 mL de reagente especial e 1 gota de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Aquecer mantendo a ebulição até reduzir o volume para cerca de 90 mL. Tirar da placa de aquecimento e, com cuidado para evitar projeção, adicionar 1g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, e de imediato voltar a ferver durante 1 min. Retirar do aquecimento e aguardar 1 min antes de arrefecer em água corrente (torneira). Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e perfazer com água.

No caso de amostras com turvação visível, nomeadamente as águas brutas, filtrar a amostra com uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm antes de fazer a leitura no espectrofotómetro. Ler no espectrofotómetro a comprimento de onda de 525 nm com célula de vidro de 5 cm. O zero do equipamento é feito com água.

#### - Considerações de Ordem Técnica

Não aquecer em banho-maria

Para reduzir o volume a 90 mL, colocar a amostra na placa de aquecimento no máximo durante cerca de 8 minutos.

Em alternativa à pesagem do peroxidissulfato sólido, pode usar-se uma colher de medida cujo volume útil seja equivalente.

- Cálculos e registo de resultados

O cálculo é automático e feito pelo *software* do espectrofotómetro a partir de uma reta de calibração, sendo o valor expresso em  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Mn.

Imprimir o relatório do equipamento e registar os dados da análise, tendo em conta o fator de diluição.



## **Apêndice B - Determinação de Oxigénio Dissolvido - Método Eletroquímico.**

O método de determinação aqui descrito teve por base os procedimentos publicados no Laboratório das Águas do Douro e Paiva, S.A.

### **Âmbito**

Aplicável a Águas Naturais Doces (superficiais e subterrâneas) e de Consumo.

### **Responsável**

O responsável pela execução do procedimento é o LabAdDP. As tarefas constantes neste são efetuadas por Técnicos qualificados que realizem análises físico-químicas.

### **Princípio do Método**

Na determinação do oxigénio dissolvido é utilizada uma sonda imersa na água a analisar, constituída por uma célula fechada por uma membrana seletiva, tendo no seu interior um eletrólito e dois elétrodos metálicos. Esta membrana é praticamente impermeável à água e às substâncias iónicas dissolvidas, mas é permeável ao oxigénio e a outros gases.

Devido à diferença de potencial elétrico entre os dois elétrodos, provocada por uma ação galvânica ou por uma fonte de tensão externa, o oxigénio que passa pela membrana é reduzido no cátodo, enquanto os iões metálicos passam para a solução no ânodo. A corrente assim produzida é diretamente proporcional à velocidade de passagem do oxigénio através da membrana e da camada de eletrólito e consequentemente proporcional à pressão parcial do oxigénio na amostra, a uma dada temperatura.

As membranas apresentam uma grande variação de permeabilidade em função da temperatura, pelo que se torna necessária uma compensação para medições realizadas a diferentes temperaturas. Isto pode ser efetuado matematicamente, no entanto a maior parte dos aparelhos modernos faz automaticamente a compensação da temperatura utilizando elementos termos sensíveis no circuito eletrónico. Contudo, os aparelhos que efetuam a leitura direta em % da solubilidade, a não ser que contenham um transdutor de pressão no circuito para

compensar as diferenças de pressão, dão a leitura da % observada. Esta será uma leitura referida à pressão atmosférica e não o verdadeiro valor, se a pressão for diferente daquela.

Consoante o tipo de equipamento usado, a medição pode ser expressa em miligramas de oxigénio por litro ou em percentagem de saturação (em relação à concentração de referência, à mesma temperatura), ou nas duas formas.

O método eletroquímico mede o oxigénio dissolvido em uma água, no intervalo de 0 a 100% de saturação. Contudo, a maior parte dos aparelhos permite efetuar a medição de valores superiores a 100%, ou seja, em sobressaturação.

## **Interferências**

Gases e vapores, tais como cloro, dióxido de enxofre, sulfureto de hidrogénio, aminas, amoníaco, dióxido de carbono, bromo e iodo, se presentes, difundem-se através da membrana e podem interferir, influenciando a intensidade de corrente medida. Outras substâncias presentes na amostra podem igualmente influenciar a intensidade da corrente medida, por colmatação ou deterioração da membrana ou ainda por corrosão dos eléctrodos. Incluem-se neste caso solventes, óleos, sulfuretos, carbonatos e algas.

## **Modo de Proceder**

### **Amostragem**

Para recolha de amostra é utilizado é um frasco de Winkler 250 mL. Na recolha da amostra deve-se enxaguar o frasco com a amostra e no caso de recolha em torneira deve-se encher completamente o frasco com auxílio de um funil e um tubo de flexível para evitar a formação de bolhas de ar. Deixar transbordar cerca de três vezes o volume.

### **Preservação da Amostra**

Refrigerar a amostra a  $(3\pm 2)^{\circ}\text{C}$ , num prazo máximo de 1 dia.

### **Reagentes**

Utilizar água ultra pura na preparação de todos os padrões, soluções e execução da análise.

- Soluções de verificação do equipamento

- Solução 0 % Saturação

Diluir 1 g de sulfito de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou hepta-hidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e cerca de 1 mg de cloreto de cobalto (II) hexa-hidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 1 L de água. Verter de imediato para um frasco de Winkler e fazer a leitura.

Preparar esta solução diariamente.

- Solução 100 % Saturação

Colocar um copo com água, num agitador magnético e agitar a velocidade rápida mas sem projecção durante ½ hora. Verter de imediato para um frasco de Winkler e fazer a leitura.

Preparar esta solução diariamente.

- Soluções para manutenção do eléctrodo

- Solução de eletrólito alcalino para sondas de oxigénio galvânicas

Utilizar soluções comerciais fornecidas pelo fabricante do equipamento.

- Solução de limpeza para sondas de oxigénio galvânicas

Utilizar soluções comerciais fornecidas pelo fabricante do equipamento.

## Equipamentos

Aparelho de medição constituído pelos seguintes elementos: sonda de medição do tipo galvânico e sonda de temperatura

Agitador magnético

## Materiais

Material de laboratório de uso corrente

Frascos de Winkler (vidro)

Magnete

## Descrição Geral do Método Analítico

### - Validação do Método

A validação deste método foi feita de acordo com instruções do LabAdDP, utilizando folhas de cálculo do excel devidamente validadas.

### - Estimativa de Incertezas

A incerteza associada a este método foi estimada de acordo com instruções do LabAdDP.

### - Controlo de Qualidade

O controlo de qualidade a realizar em rotina é o descrito nas instruções do LabAdDP. Caso a leitura de algum padrão não cumpra um dos critério de aceitação, proceder à calibração do equipamento ou regeneração da célula (seguir instruções no manual do equipamento).

### - Calibração do equipamento

Antes da determinação do oxigénio dissolvido é necessário proceder à calibração do equipamento. O aparelho calibra automaticamente quando ativada essa função.

### - Realização da Análise

Fazer a leitura da amostra introduzindo a sonda no frasco de Winkler deixando transbordar a amostra em excesso.

Verificar se não ficam bolhas de ar na parte inferior da sonda e garantir que o agitador se encontra em funcionamento.

### - Considerações de Ordem Técnica

Nunca tocar na superfície ativa da membrana da sonda com os dedos.

Ter sempre o cuidado de lavar a sonda com água destilada e secar com papel absorvente sempre que se muda de amostra.

Deixar que o equipamento fixe o valor (“auto read”) antes de registar a leitura.

- Cálculos e Registo de Resultados

Os resultados são obtidos diretamente do equipamento sendo expressos em % de O<sub>2</sub>. Em alternativa também é possível obter o resultado em mg·L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>.



## Apêndice C - Evolução da Pluviosidade e o Manganês.

Neste capítulo apresenta-se a evolução da pluviosidade no Porto e Arouca em comparação com a concentração de manganês da Captação de Lever Montante, desde 2016 até 2020, respetivamente, nas Figuras C.1 à C.5.

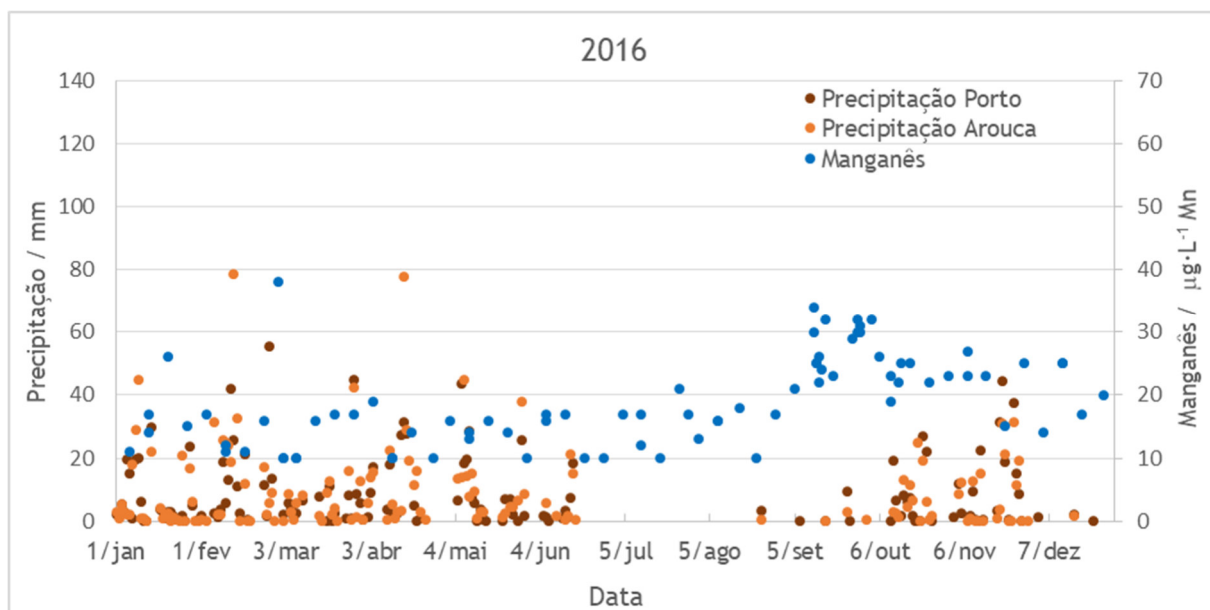


Figura C.1 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2016.

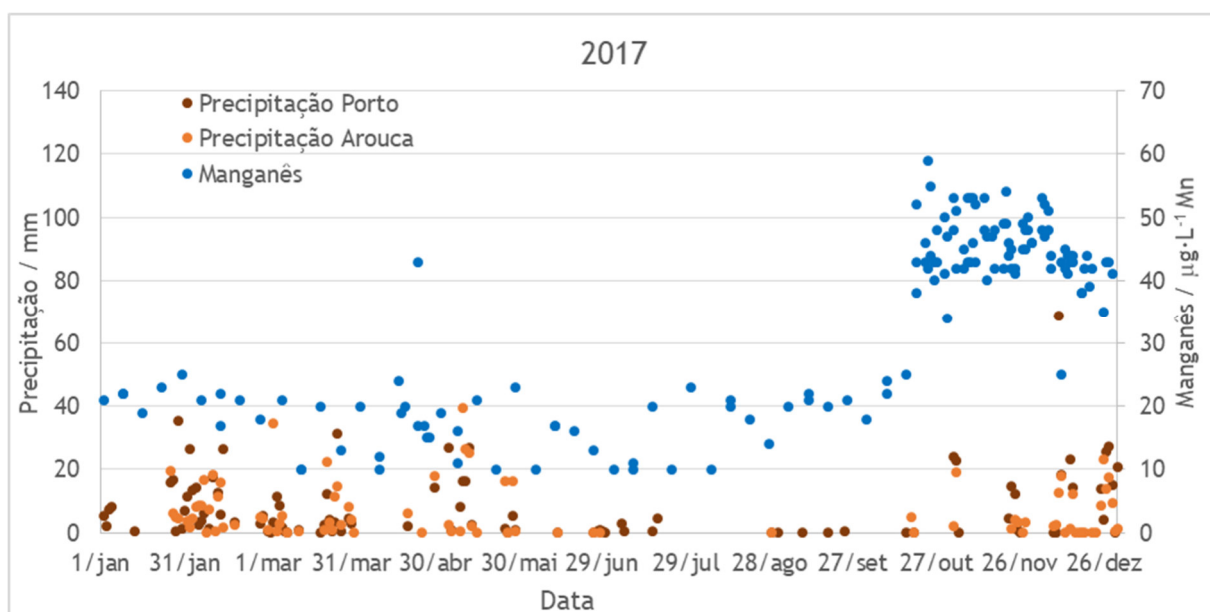


Figura C.2 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2017.

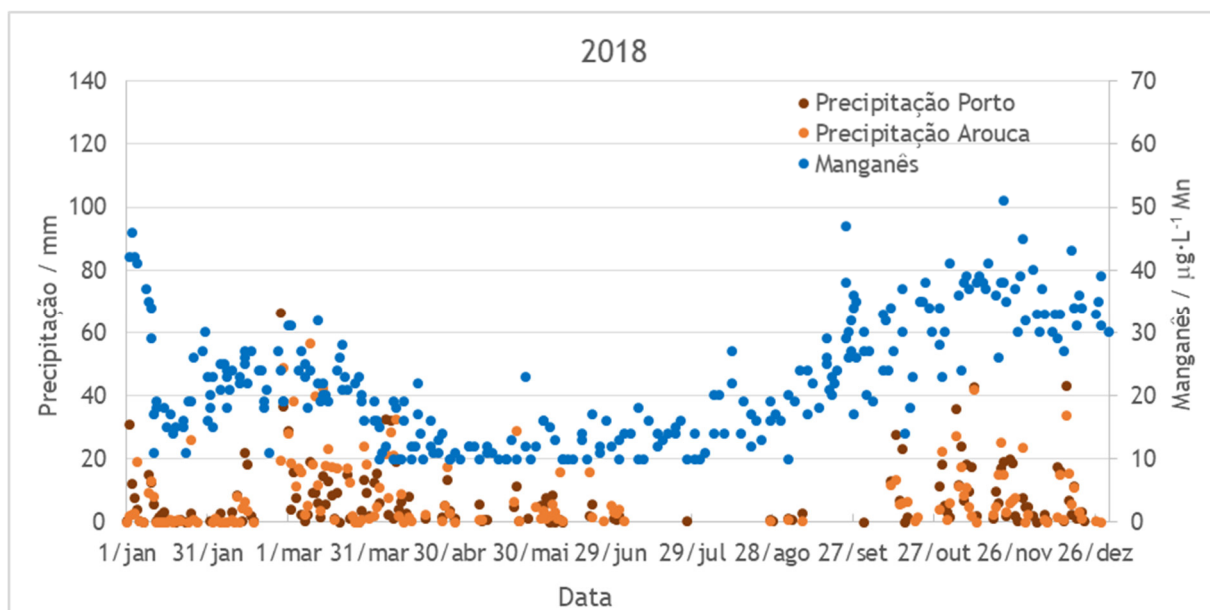


Figura C.3 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2018.

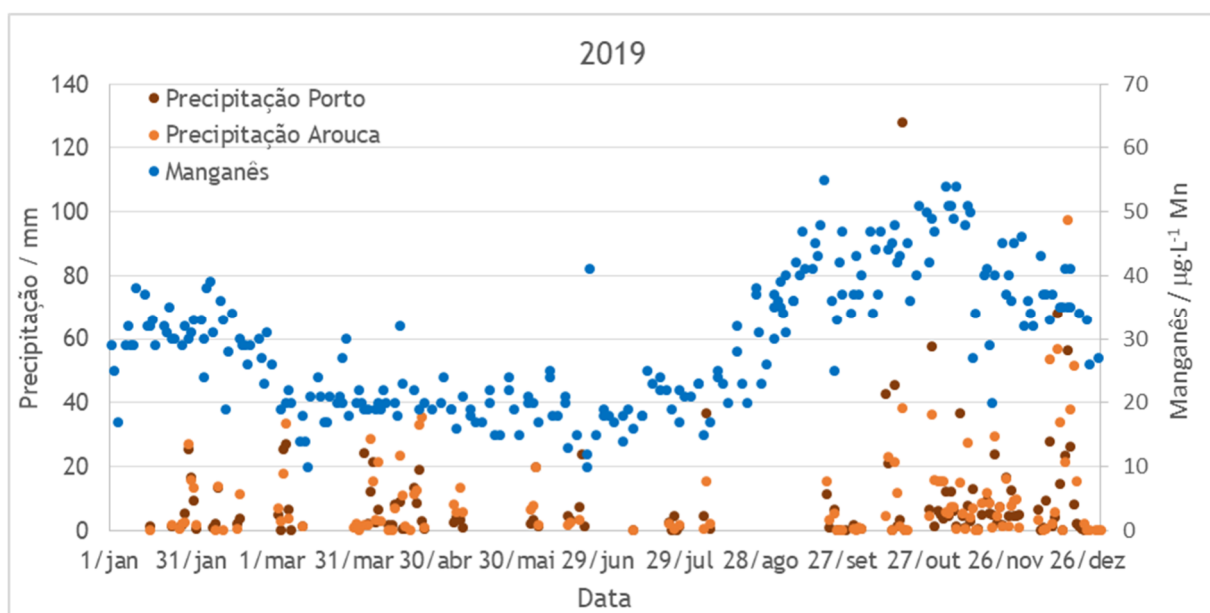


Figura C.4 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2019.

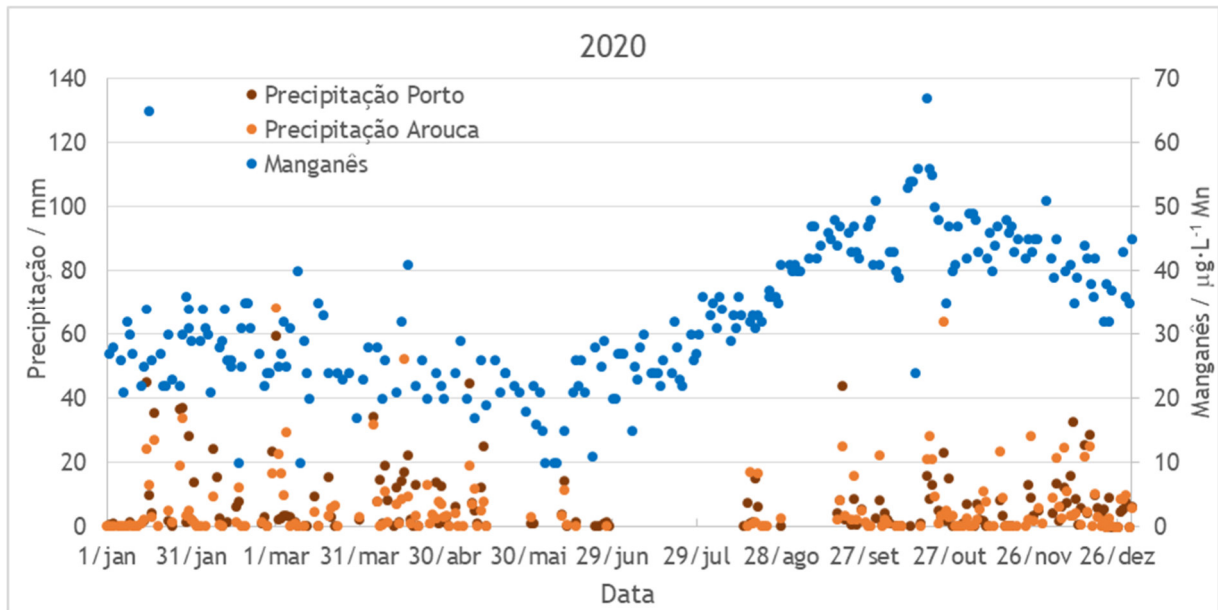


Figura C.5 - Relação entre pluviosidade e manganês em 2020.