



Ana Rita Cristóvão Gomes

Licenciada em Engenharia Geológica

Avaliação do risco de contaminação de águas subterrâneas por hidrocarbonetos – duas abordagens

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Geológica

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Azevedo de Brito, FCT/UNL

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Sofia Verónica Trindade Barbosa, FCT/UNL

Juri:

Presidente: Prof. Dr. José António de Almeida, FCT/UNL

Arguentes: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Condesso de Melo, IST/UL

Vogais: Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Azevedo de Brito, FCT/UNL

Avaliação do risco de contaminação de águas subterrâneas por hidrocarbonetos – duas abordagens

Copyright © Ana Rita Cristóvão Gomes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2015.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às orientadoras da presente dissertação, Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Azevedo Brito e Prof.^a Dr.^a Sofia Verónica Trindade Barbosa. Obrigada por todo apoio, boa disposição e incentivo prestado durante a realização deste trabalho e do meu percurso académico. Obrigada por acreditarem em mim e nas minhas capacidades.

Gostaria de expressar também um agradecimento à empresa eGiamb e à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa que, através do centro de investigação GeoBioTec (Geobiociências, Geoengenharias e Geotecnologias), permitiram a realização de uma bolsa de iniciação à investigação, que viria a ser fundamental para o desenvolvimento desta dissertação.

Não poderia deixar de agradecer aos professores que marcaram o meu percurso académico e que fizeram com que me torna-se melhor profissional e pessoa. Um especial agradecimento ao Prof. Dr. José Carlos Kullberg e ao Prof. Dr. Joaquim Simão por todos os ensinamentos transmitidos, pela amizade e, principalmente, por serem uma inspiração da profissional que pretendo ser.

Ao Ricardo M., Catarina V., Inês B., Laura M., Lara N. e a todos os meus amigos da FCT-UNL que estiveram presentes nesta fase da minha vida. Obrigada por todas as gargalhadas, lágrimas (de riso ou desespero) e conversas (mais, menos ou nada sérias) ... horas a fio juntos que jamais serão esquecidas.

Aos meus amigos e queridos afilhados académicos (Gonçalo G., Inês M. e Pedro R.) que, mais ou menos presentes, terão sempre um lugar especial no meu coração.

Às minhas fofinhas (Vanessa T., Tânia S. e Solange S.) que eu tanto adoro, obrigada por estarem lá desde que me lembro, por todo o apoio incondicional, por todos os cafés, por nada mudar mesmo quando desligava do mundo. Ao Emerson M. e à Vanessa P. por serem quem são.

Ao Gonçalo Matos por ser quem é, por me motivar, por acreditar em mim, por estar ao meu lado mesmo nos dias menos bons e por me fazer (muito) feliz.

Aos meus pais e irmã, porque sem eles não seria possível chegar até aqui. Obrigada por toda a dedicação, esforço e paciência.

A toda a minha família. Aos meus avós. “Always in my heart”

RESUMO

O transporte e mobilidade de contaminantes no meio saturado depende de diversos fatores relacionados, não só com as propriedades físico-químicas do meio (tais como a porosidade, composição litológica, pH, e outras) mas também de fatores que determinam o seu comportamento através de fenómenos advectivos, dispersivos e reativos.

Neste trabalho pretende-se comparar os resultados da avaliação do risco para a saúde humana de uma potencial pluma de contaminação de Tetracloroetileno (PCE), calculados com base na equação geral de fluxo subterrâneo e na equação de transporte dispersivo-advectivo-reativo do soluto, com vista a avaliar as vantagens da utilização de dois *softwares*: o RBCA (*Risk-Based on Corrective Action*) e o PMWIN (*Processing Modflow for Windows*).

Numa primeira abordagem considera-se o modelo de transporte de soluto de Domenico com decaimento de primeira ordem implementado no RBCA, num meio unicamada. Paralelamente, no PMWIN, calcula-se o gradiente hidráulico e realiza-se o transporte reativo do PCE através de uma abordagem de aproximação entre meio contínuos equivalentes, num meio saturado multicamada. Estas abordagens foram aplicadas a dois cenários com meios hidrogeológicos distintos (i) cenário I - meio geológico homogéneo e; (ii) cenário II - meio geológico heterogéneo.

Através destas abordagens determinam-se as concentrações de chegada do contaminante a vários receptores. A caracterização do risco para cada cenário realiza-se através das equações de risco de ingestão de água subterrânea contaminada, num cenário de uso residencial.

Este trabalho permitiu concluir que, em meios unicamada aproximadamente isotropos, a ferramenta mais adequada na modelação do transporte do soluto é o *software* RBCA, enquanto em meios com elevada heterogeneidade a ferramenta a ser utilizada deve ser o *software* PMWIN.

Palavras-chave: análise de risco para a saúde, heterogeneidade, modelação hidrogeológica, PMWIN, RBCA

ABSTRACT

There are several factors that influence contaminant transport and mobility in saturated conditions, like physical and chemical properties (porosity, lithology, pH, et al) and advective, dispersive and reactive transport of pollutants.

The main objective of this work is to compare the human health risk assessment results by a potential contamination of tetrachloroethylene (PCE), calculated with the general groundwater equation and the dispersive-advective-reaction transport equation, comparing the advantages of two softwares: RBCA (Risk-Based on Corrective Action) and PMWIN (Processing Modflow for Windows).

The first approach considers Domenico solute transport model incorporating first-order decay at RBCA, with a single layer geological environment. At the same time, the PMWIN calculates the hydraulic gradient and the reactive transport of PCE based on the equalization of continuous equivalent media with a multilayer geological environment. This two approaches are applied in two geological environments: i) scenario I - homogeneous ii) scenario II – heterogeneous. With this two approaches and scenarios, we calculate the concentrations in various receptors. The risk characterization for each scenario is made by the hazard risk and the cancer risk caused by groundwater ingestion, for residencial use.

This work allowed to conclude that, in a single layer geological environment, the adequated tool for the solute transport modeling is the RBCA software, while in a multilayer geological environment the PMWIN software is more suitable.

Keywords: human health risk assessment; heterogeneity, groundwater modeling, PMWIN; RBCA

ÍNDICE DE MATÉRIAS

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice de matérias	xi
Índice de figuras.....	xv
Índice de tabelas.....	xvii
Lista de abreviaturas	xix
1 Introdução	1
1.1 Importância e objetivos do tema	1
1.2 Enquadramento legal da contaminação de águas em Portugal	2
1.3 Organização da dissertação.....	5
2 Contaminação de águas subterrâneas por contaminantes orgânicos.....	7
2.1 Contaminantes orgânicos	7
2.1.1 Hidrocarbonetos alifáticos	9
2.1.2 Hidrocarbonetos aromáticos	10
2.1.3 Hidrocarbonetos halogenados.....	11
2.2 Mobilidade dos contaminantes orgânicos	13
2.2.1 Fase líquida não aquosa leve (LNAPL)	13
2.2.2 Fase líquida não aquosa densa (DNAPL)	13
2.2.3 Propriedades das fases líquidas não aquosas (NAPLs).....	14
3 Metodologia e fundamentos teóricos	19
3.1 Estado de arte.....	19
3.2 Metodologia aplicada.....	21
3.3 Modelação do fluxo subterrâneo.....	25

3.3.1	Princípios hidrogeológicos.....	25
1.3.2.	Modelos matemáticos hidrogeológicos.....	25
3.4	Modelação do transporte e destino de contaminantes.....	27
3.4.1	Advecção.....	27
3.4.2	Dispersão.....	29
3.4.3	Reações dos contaminantes orgânicos	30
3.4.4	Equações fundamentais: RBCA e PMWIN	32
3.5	Avaliação do risco para a saúde humana	34
3.5.1	Modelo conceptual de contaminação.....	34
3.5.2	Metodologia aplicada na avaliação do risco	34
4	Cenário I - Meio homogéneo	39
4.1	Modelação hidrogeológica.....	39
4.2	Modelação do transporte reativo.....	41
4.2.1	Modelo concetual de contaminação	42
4.2.2	Modelos de transporte.....	42
4.3	Avaliação do risco para a saúde humana	44
4.3.1	Concentrações do PCE nos recetores.....	44
4.3.2	Índice de perigosidade e risco cancerígeno.....	48
5	Cenário II - Meio heterogéneo	51
5.1	Enquadramento geológico e hidrogeológico.....	51
5.1.1	Modelo geológico simplificado.....	52
5.1.2	Modelação das superfícies geológicas	54
5.2	Modelação hidrogeológica.....	56
5.3	Modelação do transporte reativo.....	64
5.3.1	Modelo concetual de contaminação.....	64
5.3.2	Modelos de transporte.....	67

5.4	Avaliação do risco para a saúde humana	67
5.4.1	Concentrações do PCE nos recetores	67
5.4.2	Índice de perigosidade e risco cancerígeno.....	70
6	Discussão dos resultados.....	73
6.1	RBCA vs PMWIN.....	73
6.2	Comparação das concentrações do PCE	76
6.3	Comparação dos resultados da análise de risco	77
7	Considerações finais	79
	Referências bibliográficas.....	83
	Apêndice I – Distribuição espacial dos dados das superfícies das camadas – cotas (metros)	89
	Apêndice II - Análise univariada dos dados das superfícies das camadas – cotas (metros)	91
	Apêndice III - Morfologia das superfícies das camadas estimadas por KN – cotas (metros).....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 - Contaminantes que afetam o solo e água subterrânea na Europa (Adaptado de EEA, 2011)	7
Fig. 2.2 - Classificação dos compostos orgânicos segundo o grupo funcional	8
Fig. 2.3 - Destilação fracionada do petróleo bruto (website Galp Energia, 2015)	9
Fig. 2.4 - Estrutura dos quatro primeiros alcanos (Chang & Goldsby, 2013)	10
Fig. 2.5 - Contaminação por DNAPL (Adaptado de Domenico & Schwartz, 1997)	14
Fig. 3.1 - Ilustração do modelo conceptual de risco no PMWIN	22
Fig. 3.2 - Ilustração do modelo conceptual de risco no RBCA	23
Fig. 3.3 - Metodologia aplicada	24
Fig. 3.4 - Degradação do PCE (Adaptado de Wiedemeier <i>et al.</i> , 1998)	31
Fig. 3.5 - Transporte do soluto com decaimento de primeira ordem (RBCA, 2007)	33
Fig. 4.1 - Modelo hidrogeológico conceptual	39
Fig. 4.2 - Modelação do fluxo subterrâneo (PMWIN/MODFLOW)	41
Fig. 4.3 - Modelo conceptual de risco (retirado do <i>software</i> RBCA)	41
Fig. 4.4 - Modelo conceptual de risco no modelo de fluxo subterrâneo (PMWIN)	42
Fig. 4.5 - Esquema do modelo de transporte na água subterrânea (RBCA)	43
Fig. 4.6 - Movimento da pluma de contaminação ao longo do tempo – Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)	44
Fig. 4.7 - Gráfico “concentração (mg/l) vs tempo (s)” - MMOC com algoritmo de <i>particle tracking</i> Euler de primeira ordem (PMWIN/MT3D)	45
Fig. 4.8 - Índice de perigosidade vs recetor (metros)	48
Fig. 4.9 - Risco cancerígeno vs recetor (metros)	49
Fig. 5.1 - Corte geológico da área de estudo (eGiamb, 2013)	51
Fig. 5.2 - Modelo geológico simplificado 3	54
Fig. 5.3 - Superfícies estimadas por KN - Base 1 (esquerda) e Base 2 (direita)	55

Fig. 5.4 - Localização dos piezômetros na malha – zona W (azul) e zona E (amarelo)	57
Fig. 5.5 - Alturas piezométricas iniciais (metros) na malha considerada	60
Fig. 5.6 - Secção do modelo de fluxo subterrâneo (MT3D/PMWIN) - projeção da coluna 7 e linha 7	61
Fig. 5.7 - Variação no fluxo subterrâneo provocado pela alteração da K da unidade 2 – 1×10^{-6} m/s (esquerda) e 5×10^{-8} m/s (direita)	63
Fig. 5.8 - Rebaixamento das piezometrias nas camadas	64
Fig. 5.9 - Modelo concetual de risco na camada 1– fonte, trajeto (vetores de velocidade) e alvos	66
Fig. 5.10 - Movimento da pluma de contaminação ao longo do tempo (camada 1) – Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)	68
Fig. 5.11 - Movimento da pluma de contaminação ao longo do tempo (camada 3) – Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)	68
Fig. 5.12 - Movimento da pluma de contaminação ao longo do tempo (camada 4) – Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)	68
Fig. 5.13 - Gráfico “concentração (mg/l) vs tempo (s)” - Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)	69
Fig. 5.14 - Gráfico “concentração (mg/l) vs tempo (s)” no recetor 0 - Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)	69
Fig. 5.15 - Índice de perigosidade vs recetor	70
Fig. 5.16 - Risco cancerígeno vs recetor	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Exemplos de hidrocarbonetos halogenados (alifáticos e aromáticos) - classificação segundo a sua aplicação a) pesticidas, b) químicos industriais e c) solventes	11
Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do contaminante	12
Tabela 3.1 - Propriedades físicas da água, solo e aquífero	25
Tabela 3.2 - Características dos esquemas de solução da componente da advecção (Waterloo Hydrogeologic, 2002)	28
Tabela 3.3 - Valores utilizados no cálculo das taxas de consumo (RBCA).....	36
Tabela 4.1 - Propriedades do meio.....	40
Tabela 4.2 - Parâmetros utilizados do transporte dispersivo.....	43
Tabela 4.3 - Combinações do transporte advectivo (ID)	43
Tabela 4.4 - Concentração máxima (mg/l) em cada recetor para cada ID (PMWIN).....	45
Tabela 4.5 - Concentração (mg/l) em cada recetor (RBCA).....	47
Tabela 4.6 - Concentrações (mg/l) utilizadas na avaliação de risco para cada recetor	48
Tabela 5.1 - Modelos geológicos simplificados 1, 2 e 3	53
Tabela 5.2 - Correspondência entre topos e bases das camadas e unidades e superfícies equivalentes	54
Tabela 5.3 - Propriedades hidrogeológicas das unidades.....	57
Tabela 5.4 - Propriedades hidrogeológicas do meio	58
Tabela 5.5 - Nível freático medido em cada piezómetro	58
Tabela 5.6 - Concentração ($\mu\text{g/l}$) de PCE em cada piezómetro	65
Tabela 5.7 - Localização dos recetores (zona, camada e coordenadas)	66
Tabela 5.8 - Parâmetros do transporte dispersivo	67
Tabela 5.9 - Concentrações (mg/l) utilizadas na avaliação de risco para cada recetor	70
Tabela 6.1 - Comparação dos parâmetros de entrada dos <i>softwares</i> PMWIN e RBCA	73

Tabela 6.2 - Diferença entre as concentrações de PCE obtidas através das ID do PMWIN e RBCA (cenário I).....	76
Tabela 6.3 - Diferença entre as concentrações de PCE obtidas através das ID do PMWIN e RBCA (cenário II)	77
Tabela 6.4 - Diferença entre IP e RC calculados através das concentrações do PMWIN e RBCA (cenário I)	78
Tabela 6.5 - Diferença entre IP e RC calculados através das concentrações do PMWIN e RBCA (cenário II)	78

LISTA DE ABREVIATURAS

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
APETRO	Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas
ARH	Administrações das Regiões Hidrográficas
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
COV	Compostos orgânicos voláteis
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DF	Diferenças Finitas
DNAPL	<i>Dense Nonaqueous Phase Liquids</i>
DQA	Directiva Quadro da Água
DRA	Diretiva da Responsabilidade Ambiental
HMOC	Método Características Híbrido
i	Gradiente hidráulico
ID	Combinação do transporte advectivo no PMWIN/MT3D
IP	Índice de risco não cancerígeno ou índice de perigosidade
K	Condutividade Hidráulica
K_h	Condutividade Hidráulica Horizontal
K_v	Condutividade Hidráulica Vertical
LNAPL	<i>Light Nonaqueous Phase Liquids</i>
MMOC	Método Modificado das Características
MOC	Método das Características
MODFLOW	Modular Three-Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model
MT3D	<i>Modular 3-Dimensional Transport</i>
NAPL	<i>Nonaqueous Phase Liquids</i>
n_e	Porosidade efetiva
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
PCB	<i>Polychlorinated biphenyl</i>
PCE	Tetracloroetileno
PMWIN	<i>Processing Modflow for Windows</i>
RA	Responsabilidade Ambiental

RBCA	<i>Risk Based on Chemical Action</i>
RC	Índice de risco cancerígeno ou risco cancerígeno
SG	<i>Specific Gravity</i>
TPH	<i>Total Petroleum Hydrocarbons</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

1.1 Importância e objetivos do tema

Ao longo das últimas décadas, a problemática da contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos tem sido uma preocupação recorrente, tanto a nível europeu como nacional, não só pelos efeitos nefastos provocados na saúde humana e no meio ambiente (solos, águas e biota) como pelos elevados custos que ações de descontaminação das águas e dos solos acarretam para a sociedade. No caso das águas subterrâneas, os hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e halogenados são os contaminantes orgânicos mais problemáticos.

Algumas das situações mais comuns em termos de contaminação industrial por contaminantes orgânicos são os derrames de hidrocarbonetos, quer sejam eles acidentais, negligentes ou propositados. Alguns exemplos são as fugas e infiltrações a partir de tubagens, depósitos de combustível, bacias de contenção ou armazenamento deficiente de resíduos de hidrocarbonetos, em refinarias ou postos de abastecimento de combustíveis. Também pode ocorrer o despejo clandestino de resíduos de hidrocarbonetos, como é exemplo o caso da deposição clandestina de naftas e lamas com hidrocarbonetos nos antigos areeiros no concelho do Seixal, oriundos das ações de descontaminação dos terrenos do atual Parque das Nações.

A avaliação do risco da contaminação para a saúde humana surge, de acordo com o Diploma da Responsabilidade Ambiental (Decreto Lei 147/2008 de 9 de Julho) e com o Guia para a Avaliação Iminente e Dano Ambiental (APA,2011), como ferramenta de apoio na avaliação da extensão e significância de um incidente ambiental, assim como auxiliar na seleção das medidas ou ações necessárias à mitigação de uma afetação ambiental.

Segundo a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), a metodologia para a avaliação do risco da contaminação na saúde humana é um processo que engloba, numa primeira etapa, a avaliação das vias de exposição do(s) recetor(es) no meio contaminado e a toxicidade dos elementos contaminantes presentes, assim como as respetivas doses de referência diárias admissíveis para o(s) recetor(es). Numa etapa posterior, pretende-se caracterizar o risco através da quantificação do índice de perigosidade e de risco cancerígeno, consoante o período de tempo e cenários de exposição.

Assim, num processo de avaliação do risco para a saúde humana, apresenta-se como fundamental uma correta avaliação da mobilidade e transporte dos contaminantes no meio, bem como a estimação da sua concentração de chegada ao(s) recetor(es).

No caso particular de um meio saturado, o transporte e mobilidade de contaminantes depende de diversos fatores, entre os quais as propriedades físico-químicas do meio (tais como a porosidade, composição litológica, pH, entre outras), e os fatores intrínsecos do contaminante, que determinam o seu comportamento através de fenómenos advectivos, dispersivos e reativos.

Este comportamento pode ser modelado recorrendo a diversas ferramentas informáticas existentes no mercado, como é o caso dos *softwares* RBCA (*Risk Based on Corrective Action*) e PMWIN (*Processing Modflow for Windows*). Apesar de ambos os *softwares* permitirem modelar o transporte e destino dos contaminantes, estes *softwares* utilizam modelos que seguem abordagens distintas. O *software* RBCA considera, exclusivamente, um modelo geológico unicamada com características isotrópicas, enquanto o *software* PMWIN permite realizar um modelo multicamada com características anisótropas.

No PMWIN, a modelação do fluxo subterrâneo é realizado através da equação geral do fluxo subterrâneo módulo MODFLOW, calculando as alturas piezométricas para a área de estudo. No caso do RBCA, o gradiente hidráulico é incorporado diretamente na equação do transporte advectivo-dispersivo-reativo. No PMWIN esta equação é composta por quatro componentes tridimensionais (dispersão, advecção, fonte/perda e reacção), enquanto no RBCA o modelo apresenta apenas uma componente tridimensional (dispersão) e duas componentes unidimensionais (advecção e reacção), não considerando a componente da fonte/perda.

Na presente dissertação efetuou-se a análise comparativa do transporte de um composto orgânico, o tetracloroetileno (ou PCE), em meio saturado, através dos modelos de transporte reativos implementados no RBCA (versão 2) e no PMWIN (versão 5.3.3) e para equivalentes situações de partida. Esta análise tem em vista a determinação da variabilidade das concentrações de chegada aos recetores e os respetivos impactes numa avaliação do risco para a saúde humana. Devido à heterogeneidade do meio geológico natural, realizam-se duas abordagens com meios geológicos distintos: i) o cenário I que considera um meio geológico hipotético, aproximadamente homogéneo e; ii) o cenário II que um meio heterogéneo, simplificado a partir de um caso real.

1.2 Enquadramento legal da contaminação de águas em Portugal

No que toca ao meio ambiente, nomeadamente à contaminação de águas subterrâneas, a maioria do desenvolvimento legal em Portugal segue as orientações das diretivas do Parlamento Europeu e do Conselho.

A Diretiva Quadro da Água (Diretiva 2000/60/CE de 23 de Outubro) estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, onde os Estados-Membros devem proteger, melhorar e recuperar as massas de águas superficiais e subterrâneas com o objetivo de alcançar um bom estado ambiental das águas em 2015 (Artigo 4º, DQA). A nível nacional, esta diretiva é transposta através da Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro (Lei da Água) e do Decreto-Lei nº 77/2006 de 30 de Março (APA, 2015).

A Lei da Água tem como objetivo proteger as massas de água (superficiais interiores, costeiras, de transição e subterrâneas) sendo acrescentado, através da sua republicação (Decreto-Lei nº 130/2012 de 22 de Junho), que se deve evitar ou limitar a descarga de poluentes e prevenir a deterioração das águas subterrâneas.

O Decreto-Lei nº 77/2006 estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água. Este decreto define especificações técnicas sobre a caracterização de águas subterrâneas (Anexo I), avaliação de pressões sobre as águas subterrâneas e respetivo impacto (Anexo III), avaliação do estado das águas (Anexo V) e programas de monitorização do estado quantitativo e químico das águas subterrâneas (Anexo VII). Este decreto apresenta ainda uma lista indicativa dos principais poluentes (Anexo IX) e uma lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água (Anexo X).

A diretiva europeia relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração (Diretiva 2006/118/CE de 12 de Dezembro) surge com a tomada de consciência da importância deste tipo de massa de água. Nesta diretiva são estabelecidas medidas específicas para impedir e controlar a poluição das águas subterrâneas, através de critérios para a:

- “Avaliação do bom estado químico das águas subterrâneas”;
- “Identificação e a inversão de tendências significativas e persistentes para o aumento das concentrações de poluentes e para a definição dos pontos de partida para inversão dessas tendências”.

A transposição desta diretiva para a legislação nacional fez-se através do Decreto-Lei nº 208/2008 de 28 de Outubro. As “especificações técnicas para a análise e monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos caracterizadores o estado das massas de água” é estabelecido pelo Decreto-Lei nº 83/2011 de 20 de Junho. Este decreto estabelece que as ARH (Administrações das Regiões Hidrográficas) devem assegurar os procedimentos de amostragem de água, sedimentos e biota, realizando-se a recolha de amostras de acordo com a Norma ISO 5667 e os procedimentos de transporte e conservação de acordo com a NP EN ISO/IEC 17025.

A Diretiva da Responsabilidade Ambiental (Diretiva 2004/35/CE de Abril de 2004) tem como objetivo estabelecer um quadro de responsabilidade ambiental, baseado no princípio do “poluidor-pagador”, de

modo a prevenir e reparar os danos ambientais causados à água, às espécies e habitats naturais protegidos e ao solo. Esta diretiva foi transposta através do Diploma da Responsabilidade Ambiental (Decreto-Lei n.º 147/2008 de 29 de Julho), que sofreu duas alterações através do Decreto-Lei n.º 245/2009 de 22 de Setembro e do Decreto-Lei n.º 29-A/2011 de 1 de Março.

O Diploma Responsabilidade Ambiental define obrigações específicas operadores responsáveis pela execução de determinadas atividades (Anexo III), nomeadamente nas medidas a adotar e no reporte à autoridade competente (APA). O Anexo V “estabelece um quadro comum a seguir na escolha das medidas mais adequadas que assegurem a reparação de danos ambientais”. Neste anexo refere-se ainda que a reparação dos danos implica a eliminação de qualquer risco significativo para a saúde humana, sendo a sua presença avaliada através de um processo de avaliação de riscos.

Em Outubro de 2011, a APA publicou o Guia para a Avaliação de Ameaça Iminente e Dano Ambiental, que pretende auxiliar todos os interessados (operadores, entidades competentes e público em geral) na aplicação do regime da responsabilidade ambiental. Segundo a APETRO (2013), “o guia contém informação e procedimentos que, no âmbito do diploma RA, permitem fazer a avaliação do estado inicial das águas subterrâneas e solo, atuar em caso de incidente, situação de «ameaça iminente» e situação de «dano ambiental», e ainda como e a quem realizar o reporte e definir quais as medidas de prevenção a adotar.”.

Para a avaliar detalhadamente a significância de um incidente, o operador pode recorrer à **modelação da dispersão da mancha de contaminante** (período superior a um ano), a um **plano de monitorização** (período mínimo de um ano) e à **análise de risco ambiental quantitativa** (para determinação do risco para a saúde humana). Para os solos, os valores de referência utilizados nesta avaliação deverão ser os que constam nas normas de Ontário – Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under. Part XV.1 of the Environmental Protection Act, de 15 de Abril de 2011.

No âmbito do protocolo de colaboração realizado entre a APA (Agência Portuguesa do Ambiente) e a APETRO (Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas), em 2013, a APETRO constituiu um grupo de trabalho de modo a desenvolver orientações técnicas para a prevenção e minimização dos impactos no solo e águas subterrâneas, decorrentes da contaminação proveniente de atividades que vão desde a armazenagem à comercialização de produtos petrolíferos. Neste âmbito foi realizado um benchmarking legal e metodológico a nível nacional e internacional (Espanha, Itália, Alemanha, Reino Unido, Holanda, Áustria, EUA, Canadá e Brasil) para identificar as características mais significativas da legislação que transpõe a DRA. Após esta análise, concluiu-se que o procedimento aplicado no sector petrolífero, tanto em Portugal

como em outros países, apresenta resultados eficazes na identificação e mitigação de impactes no solo e nas águas subterrâneas (APETRO, 2013).

1.3 Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada em sete capítulos principais: i) introdução; ii) contaminação de águas subterrâneas; iii) metodologia e fundamentos teóricos; iv) cenário I - meio homogéneo; v) cenário II - meio heterogéneo; vi) discussão dos resultados e; vii) considerações finais.

O presente capítulo faz uma pequena introdução à dissertação, onde pretende-se abordar a importância da problemática em estudo, desde a contaminação das águas subterrâneas à variabilidade associada às concentrações obtidas através de diferentes *softwares*. Realiza-se ainda uma breve descrição dos objetivos do presente trabalho, assim como do enquadramento legal da contaminação de águas em Portugal e da estrutura da dissertação.

Os capítulos 2 e 3 são de cariz teórico. O capítulo 2 introduz a problemática da contaminação de águas subterrâneas, mais propriamente da contaminação através de compostos orgânicos, aprofundando-se a descrição dos hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e halogenados e realizando-se uma descrição das fases líquidas não aquosas (NAPL) e das suas principais propriedades.

O capítulo 3 inicia-se com o estado de arte da problemática, seguindo-se da metodologia aplicada. A metodologia aplicada encontra-se descrita de uma forma genérica, sendo os fundamentos teóricos e as fórmulas aplicadas descritas nos subcapítulos 3.3 (Modelação do fluxo subterrâneo), 3.4 (Modelação do transporte e destino dos contaminantes) e 3.5 (Análise de risco para a saúde humana).

Nos capítulos 4 e 5 aplica-se a metodologia em dois cenários com meios geológicos distintos, o primeiro homogéneo e o segundo heterogéneo, respetivamente. Estes capítulos iniciam-se com a apresentação do modelo conceptual geológico e hidrogeológico e das propriedades do meio. Para a modelação do transporte reativo, define-se o modelo conceptual de risco e modelos de transporte utilizados (advecção, dispersão e reação). As concentrações obtidas através dos parâmetros e modelos descritos previamente são apresentadas num subcapítulo intitulado “avaliação do risco para a saúde humana”, sendo posteriormente utilizadas no cálculo do índice de perigosidade (IP) e risco cancerígeno (RC).

Adicionalmente, no capítulo 4 são comparadas as concentrações obtidas através das várias combinações de transporte advectivo do *software* PMWIN e as obtidas através do software RBCA, de modo a averiguar a variabilidade dos valores e qual a combinação se aproxima mais da utilizada no RBCA. Uma vez que o

meio heterogéneo é baseado num caso real, o capítulo 5 inicia-se com um enquadramento geológico e hidrogeológico da área em estudo, sendo ainda apresentado um modelo geológico simplificado, a metodologia utilizada na modelação das superfícies geológicas e as propriedades do meio.

No capítulo 6 faz-se uma análise exploratória dos efeitos de heterogeneidade, comparando os resultados obtidos para os dois cenários através dos *softwares* RBCA e PMWIN. É realizada uma comparação entre as concentrações (mg/l) de PCE obtidas e a sua influência na caracterização do risco (IP e RC). Realiza-se ainda uma comparação entre os dois *softwares*, relativamente aos parâmetros de entrada e métodos de resolução utilizados. As considerações finais da metodologia aplicada e dos resultados obtidos são apresentadas no capítulo 7.

Ao longo da dissertação omite-se o local exato de onde o cenário II é adaptado, mantendo a confidencialidade da empresa onde ocorreu o incidente.

2 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Segundo Domenico & Schwartz (1997), o termo “contaminante” é geralmente utilizado quando, em consequência das atividades do Homem, se adicionam à água constituintes dissolvidos ou fases líquidas não aquosas (NAPL -*Nonaqueous Phase Liquid*).

Existem diversas atividades humanas que geram a contaminação de águas subterrâneas, podendo ser industriais, domésticas e/ou agrícolas. Os potenciais contaminantes resultantes estão divididos em seis categorias: radionuclídeos, elementos traço, nutrientes, outras espécies inorgânicas, contaminantes orgânicos e atividade microbiana (Domenico & Schwartz, 1997). Neste caso serão aprofundados os contaminantes orgânicos, alvo do estudo.

2.1 Contaminantes orgânicos

A contaminação da água subterrânea por compostos orgânicos é consequência da intensa necessidade de utilização dos combustíveis fósseis e dos seus derivados no dia-a-dia. Segundo a Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2011), cerca de 65% dos contaminantes que afetam o solo e a água subterrânea da Europa são contaminantes orgânicos (Fig. 2.1).

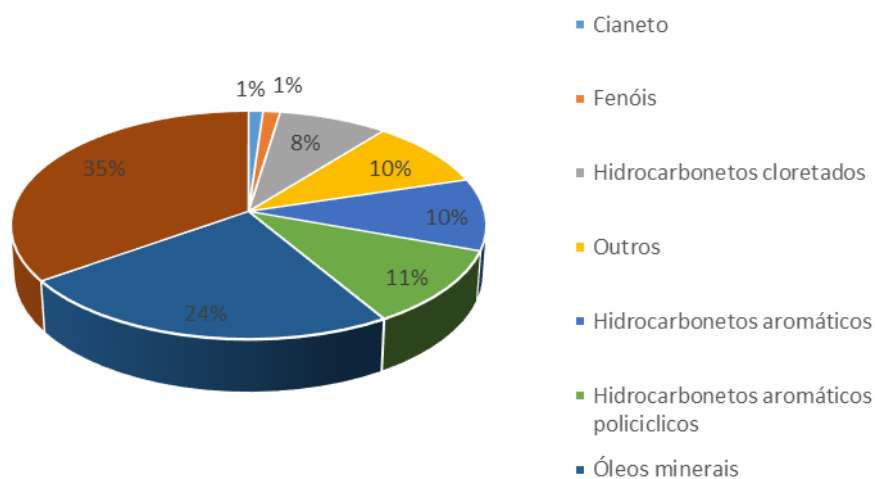


Fig. 2.1 - Contaminantes que afetam o solo e água subterrânea na Europa (Adaptado de EEA, 2011)

Devido à capacidade única de ligar-se a outros átomos de carbono através de ligações simples, duplas ou triplas e de formar cadeias moleculares (lineares, ramificadas e anelares) através dessas ligações, o carbono

pode formar mais compostos do que qualquer outro elemento (Gomes & Alves, 2011; Chang & Goldsby, 2013). Os compostos originados, designados compostos orgânicos, podem existir no estado líquido ou sólido e exibir características voláteis ou semivoláteis. Quanto às suas propriedades específicas, estes dependem principalmente de três fatores: estrutura da cadeia, presença de múltiplas ligações e grupos ligados (Sharma & Reddy, 2004).

Os compostos orgânicos têm duas classificações comuns (Sharma & Reddy, 2004). À semelhança da classificação dos hidrocarbonetos, os compostos orgânicos podem classificar-se segundo a sua estrutura em aromáticos e alifáticos. A segunda classificação surge devido a existirem vários grupos funcionais que podem ligar-se à cadeia de carbono, levando a diferentes tipos de compostos. Tendo em conta as ocorrências mais comuns nos locais contaminados, Sharma & Reddy (2004) dividem os compostos orgânicos em dois grupos: os hidrocarbonetos e os outros compostos orgânicos, sendo que os hidrocarbonetos podem ser classificados como alifáticos, aromáticos e halogenados.

Os designados “outros compostos orgânicos” são compostos formados por vários grupos funcionais: cetonas, compostos de fósforo, ácidos carboxílicos, amidas, fenóis, aminoácidos, compostos organometálicos, aldeídos, álcoois, ésteres, éteres e outros compostos não voláteis (Domenico & Schwartz, 1997). Uma vez que não se enquadram no presente estudo, estes compostos não serão aprofundados.



Fig. 2.2 - Classificação dos compostos orgânicos segundo o grupo funcional

Os hidrocarbonetos são elementos constituídos apenas por átomos de hidrogénio e de carbono, que podem existir no estado sólido, líquido e gasoso em condições normais de temperatura e pressão (Gomes & Alves, 2011; Chang & Goldsby, 2013). Na natureza, as principais fontes destes elementos são o petróleo (crude), o gás natural e o carvão (Domenico & Schwartz, 1997).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, mais concretamente compostos alifáticos (alcanos, alenos, cicloalcanos) e compostos aromáticos, cujo número de átomos de carbono varia entre 1 e 60

(Gomes & Alves, 2011; Chang & Goldsby, 2013). O termo hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH - Total Petroleum Hydrocarbons) é utilizado para definir os compostos originados através da destilação fracionada do petróleo bruto, tendo em conta as diversas frações molares (Chang & Goldsby, 2013; EPA, 2015). É usual dividir-se os TPH em grupos de hidrocarbonetos de petróleo, nomeadamente F1 (C_6-C_{10}), F2 ($>C_{10}-C_{16}$), F3 ($>C_{16}-C_{34}$) e F4 ($>C_{34}$), que correspondem à soma das frações alifáticas e aromáticas das cadeias de carbono correspondentes (ATSDR, 2015).

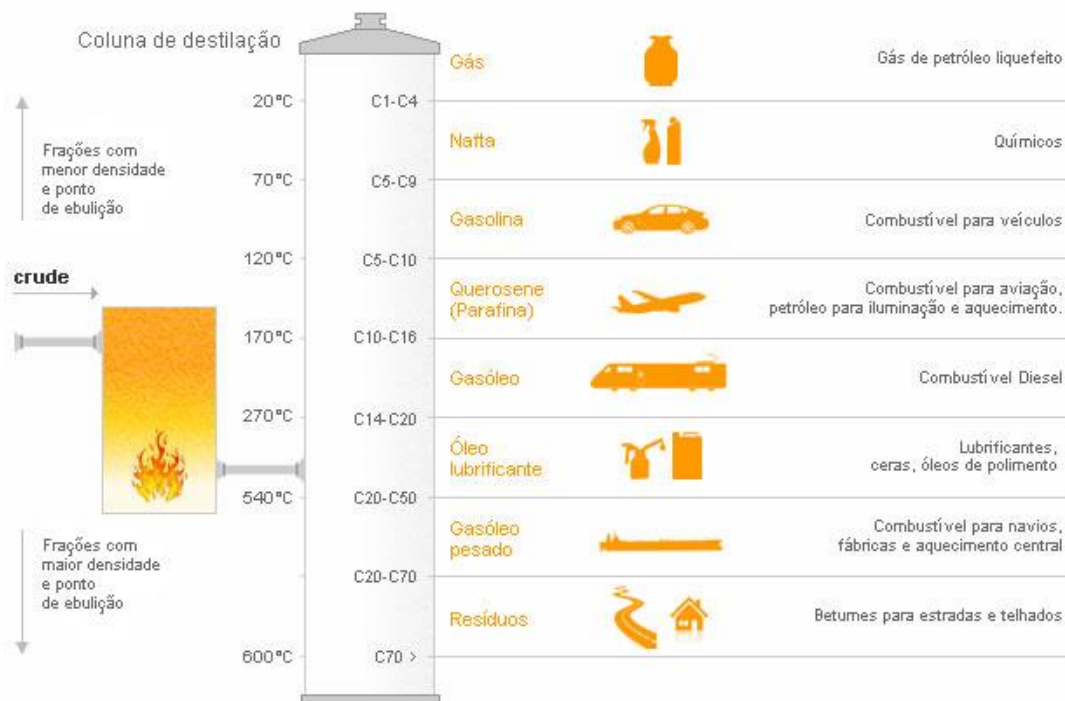


Fig. 2.3 - Destilação fracionada do petróleo bruto (website Galp Energia, 2015)

2.1.1 Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos distinguem-se dos hidrocarbonetos aromáticos por não possuírem anel benzénico. Estes podem ser classificados segundo as ligações de carbono presentes em: alcanos, alcenos e alcinos.

Os alcanos (C_nH_{2n+2} com $n=1, 2, \dots$), também designados por hidrocarbonetos saturados, possuem apenas ligações simples. Na Fig. 2.4 está representada a estrutura dos quatro primeiros alcanos ($n=1$ a $n=4$). O alcano mais simples é o Metano (CH_4), um “produto natural resultante da decomposição bacteriana anaeróbica da matéria vegetal em água” (Chang & Goldsby, 2013). No caso do butano (C_4H_{10}) este apresenta dois isómeros estruturais, onde a fórmula molecular se mantém mas as ligações entre carbonos são diferentes, originando estruturas distintas. Assim, a cadeia dos alcanos pode ser normal/linear (ex: n-

Butano) ou ramificada (ex: Isobutano). Quando os átomos de carbono formam anéis obtém-se os cicloalcanos (C_nH_{2n} com $n=3, 4, \dots$), cuja molécula mais simples é o ciclopropano (C_3H_6).

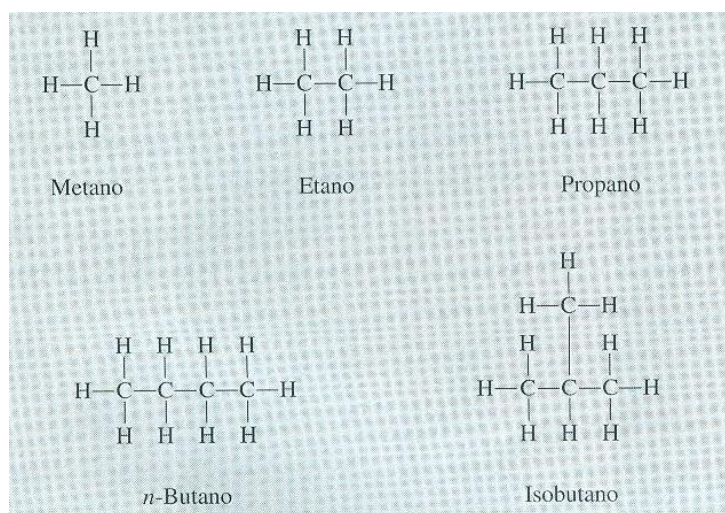


Fig. 2.4 - Estrutura dos quatro primeiros alcanos (Chang & Goldsby, 2013)

Os alcenos ou olefinas (C_nH_{2n} com $n=2, 3, \dots$) possuem pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono, enquanto os Alcinos (C_nH_{2n-2} com $n=2, 3, \dots$) possuem pelo menos uma ligação tripla. Ambos pertencem aos hidrocarbonetos insaturados, compostos com ligações carbono-carbono duplas ou triplas que permitem a adição de um átomo de hidrogênio (Chang & Goldsby, 2013). Os alcenos formam-se durante a refinação do petróleo, sendo a sua molécula mais simples o etileno. O alcino mais simples é o etino, também designado de acetileno (C_2H_2).

2.1.2 Hidrocarbonetos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são moléculas com cadeias cíclicas em que a sua estrutura base são os anéis de benzeno (C_6H_6), “um líquido incolor e inflamável que se obtém principalmente do petróleo e do carvão mineral” (Chang & Goldsby, 2013). Quando são encontrados na água subterrânea os hidrocarbonetos aromáticos são indicativos de derrames, uma vez que são os maiores constituintes do petróleo. Alguns exemplos de hidrocarbonetos monoaromáticos são o benzeno, tolueno ($C_6H_5CH_3$), etilbenzeno (C_8H_{10}) e xileno ($C_6H_4(CH_3)_2$), comumente designados de BTEX. Estes compostos são particularmente problemáticos devido à sua toxicidade e solubilidade em água (Domenico & Schwartz, 1997).

Quando se fundem dois ou mais anéis benzênicos formam-se os **hidrocarbonetos aromáticos policíclicos** (PAH - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), substâncias que podem gerar compostos cancerígenos para os humanos e animais (Chang & Goldsby, 2013). Alguns exemplos de PAH são o naftaleno, o antraceno, o

fenantreno e o benz(a)antraceno. Segundo Domenico & Schwartz (1997), estes compostos ocorrem em concentrações traço na água potável.

O grupo fenilo surge da remoção de um átomo de hidrogénio do grupo benzénico (Chang & Goldsby, 2013). Através da cloração dos bifenilos resultam **bifenilos policlorados** (PCB – Polychlorinated biphenyl), misturas sintéticas de até 209 compostos clorados individuais (ATSDR, 2015). Estes produtos com têm utilizados industrialmente, como refrigerantes e lubrificantes, no entanto, devido à sua toxicidade e persistência ambiental, desde 1977 que a sua produção foi extinta dos EUA (Domenico & Schwartz, 1997; ATSDR, 2015).

2.1.3 Hidrocarbonetos halogenados

Os hidrocarbonetos halogenados são hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos, alcinos) e aromáticos que contêm um ou mais átomos de halogéneo (Cl, Br, F, I). (Sharma & Reddy, 2004). A sua classificação pode ser realizada segundo o número de átomos de halogéneo em mono-, di-, tri-, tetra-, etc (DeRuiter, 2005). Segundo Domenico & Schwartz (1997), estes compostos apresentam uma fase líquida não aquosa densa, ou seja, superior a 1 (temática a abordar no subcapítulo 2.2).

Tabela 2.1 - Exemplos de hidrocarbonetos halogenados (alifáticos e aromáticos) - classificação segundo a sua aplicação a) pesticidas, b) químicos industriais e c) solventes

<p>Hidrocarbonetos Halogenados Alifáticos</p>	<p>a) aldrina, dieldrina b) cloreto de vinilo, iodometano c) 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, cloreto de metileno, clorofórm</p>
<p>Hidrocarbonetos Halogenados Aromáticos</p>	<p>a) diclorodifenildicloroetano (DDD), diclorodifenildicloroetileno (DDE) b) 1,2,4-diclorobenzeno, clorobenzeno,</p>

Os hidrocarbonetos halogenados alifáticos provocam graves problemas hidrogeológicos (Domenico & Schwartz, 1997). A halogenação dos alcanos dá-se quando existe substituição de um ou mais átomos de hidrogénio por halogénio, formando os haletos de alquilo (ex. clorofórmio, cloreto de metilo). No caso dos alcenos, estes reagem com os halogénios formando produtos de adição (Chang & Goldsby, 2013). Se o alceno for assimétrico podem surgir dois produtos (ex. o propileno forma o 1-bromopropano e o 2-bromopropano). Estes compostos podem ser utilizados em solventes, em pesticidas e em químicos industriais (Domenico & Schwartz, 1997).

Nos hidrocarbonetos halogenados aromáticos a reação mais comum com o halogênio é a substituição (Chang & Goldsby, 2013). A sua aplicação é principalmente industrial e agrícola, contendo os pesticidas comuns como o DDD e o DDE (Domenico & Schwartz, 1997).

Existe ainda a categoria dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV), que participam nas reações fotoquímicas atmosféricas. Definidos como qualquer composto químico constituído por cadeias ou anéis de carbono com pressão de vapor superior a 0.01 kPa a 20°C (Australian Government, 2009), dividem-se nos seguintes subgrupos: alquilbenzenos, alcanos cloretados, alcenos cloretados e aromáticos cloretados (Lawrence, 2006). Alguns destes compostos podem afetar a saúde humana, sendo a sua presença na água subterrânea particularmente problemática quando esta é utilizada para consumo humano (Lawrence, 2006).

2.1.3.1 Propriedades físico-químicas do PCE

O tetracloroetileno (C_2Cl_4), também designado por percloroetileno ou PCE, é um exemplo de um composto multifásico. Este hidrocarboneto halogenado alifático apresenta-se no estado líquido incolor, sendo inflamável e altamente tóxico. Devido à sua enorme volatilidade, este é considerado um composto orgânico volátil (COV), sendo ainda caracterizado por apresentar uma fase líquida não aquosa densa (DNAPL).

As propriedades do contaminante podem ser físicas, químicas e toxicológicas. As propriedades físico-químicas são as que influenciam no transporte reativo do contaminante, enquanto as propriedades toxicológicas são utilizadas para caracterizar o risco. No presente capítulo são abordadas as primeiras, sendo discriminadas na Tabela 2.2. A constante de decaimento de primeira ordem (λ) é considerada a mesma para a fase dissolvida e para a fase sorvida.

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do contaminante

Propriedades	Unidade	Valor	Fonte bibliográfica
Peso molecular	g/mole	165.834	RBCA
Solubilidade aquosa	mg/L	200	RBCA
Limite de saturação no solo	mg/kg	348	RBCA
Constante da lei de Henry	---	0.765	RBCA
Coefficiente de partição orgânica - $\log(K_{oc})$	$\log(L/kg)$	2.19	RBCA
Coefficiente de distribuição - K_d	m^3/g	8.93E-9	Calculado
Coefficiente de partição octanol-água - $\log(K_{ow})$	$\log(L/kg)$	2.97	RBCA
Coefficiente de difusão na água*	m^2/s	8.20E-10	RBCA
Limite de deteção analítica (água subterrânea)	mg/L	5.00E-04	RBCA
Meia vida (meio saturado)	dias	7.20E+02	RBCA
Constante de primeira ordem - λ	/dias	9.6E-04	RBCA
	/s	1.11E-08	Calculado

2.2 Mobilidade dos contaminantes orgânicos

O transporte e mobilidade dos contaminantes orgânicos no meio geológico podem ser realizados sob a forma de fase líquida, fase dissolvida e/ou fase de vapor, denominando-se sistemas multifásicos (Sharma & Reddy, 2004).

A fase líquida migra com sentido descendente vertical, devido às forças da gravidade e capilares. Independentemente de estar localizada na zona saturada ou não saturada, quando a fase líquida não aquosa (LNAPL) encontra resistência ao escoamento (por exemplo devido a litologias de baixa permeabilidade, como é o caso das argilas) forma-se a fase livre, que pode ser menos densa que a água (LNAPL- *Light Nonaqueous Phase Liquids*) ou mais densa que a água (DNAPL - *Dense Nonaqueous Phase Liquids*), permitindo que existam diferenças no seu destino e migração no solo e água (Sharma & Reddy, 2004).

Ao longo do seu percurso, a fase líquida pode ficar adsorvida nos poros, por ação das forças capilares e de adsorção, passando a denominar-se fase líquida residual (Costa, 2003). Quando a fase líquida se dissolve em contacto com a água, presente na zona não saturada e saturada, forma-se a fase dissolvida, gerando uma fonte contínua, cuja taxa de dissolução pode durar várias décadas (Domenico & Schwartz, 1997). A fase de vapor resulta da volatilização da fase líquida quando em contacto com o ar.

2.2.1 Fase líquida não aquosa leve (LNAPL)

A fase líquida não aquosa leve (LNAPL) tem densidade relativa menor do que 1, flutuando na água (Domenico & Schwartz, 1997). Estes contaminantes são principalmente produtos derivados de petróleo, tais como a gasolina, a querosene (parafina) e o gasóleo (diesel), que estão associados a derrames e a fugas acidentais durante a produção, refinação e distribuição do mesmo (Domenico & Schwartz, 1997; Sharma & Reddy, 2004).

2.2.2 Fase líquida não aquosa densa (DNAPL)

A fase líquida não aquosa (DNAPL) têm densidade relativa maior que 1, afundando na água (Domenico & Schwartz, 1997). As DNAPLs abrangem principalmente solventes cloretados, PAH e PCB. Estes compostos resultam de uma grande variedade de atividades industriais, tais como desengorduramento, decapagem de metais, produção de químicos, produção de pesticidas, tratamento de madeiras e operações em fábricas de produção de gás (Sharma & Reddy, 2004).

A contaminação de água subterrânea devido a um derrame com DNAPLs é mais complexa do que um caso de contaminação onde apenas existe uma pluma com contaminantes dissolvidos. Os contaminantes com

DNAPLs (Fig. 2.5) ocorrem como fase líquida dentro dos poros e/ou sob a forma de “poça” nas camadas de baixa permeabilidade. A existência de heterogeneidades de todos os tipos, desde variações subtis na permeabilidade ou nas atitudes das litologias impermeáveis, podem afetar a distribuição destas “poças” (Domenico & Schwartz, 1997).

A fase líquida dissolvida pelo fluxo da água subterrânea gera uma fase dissolvida na zona saturada, alargando a pluma de contaminação, enquanto a propagação na zona não saturada ocorre através da fase de vapor, devido à sua volatilização (Domenico & Schwartz, 1997).

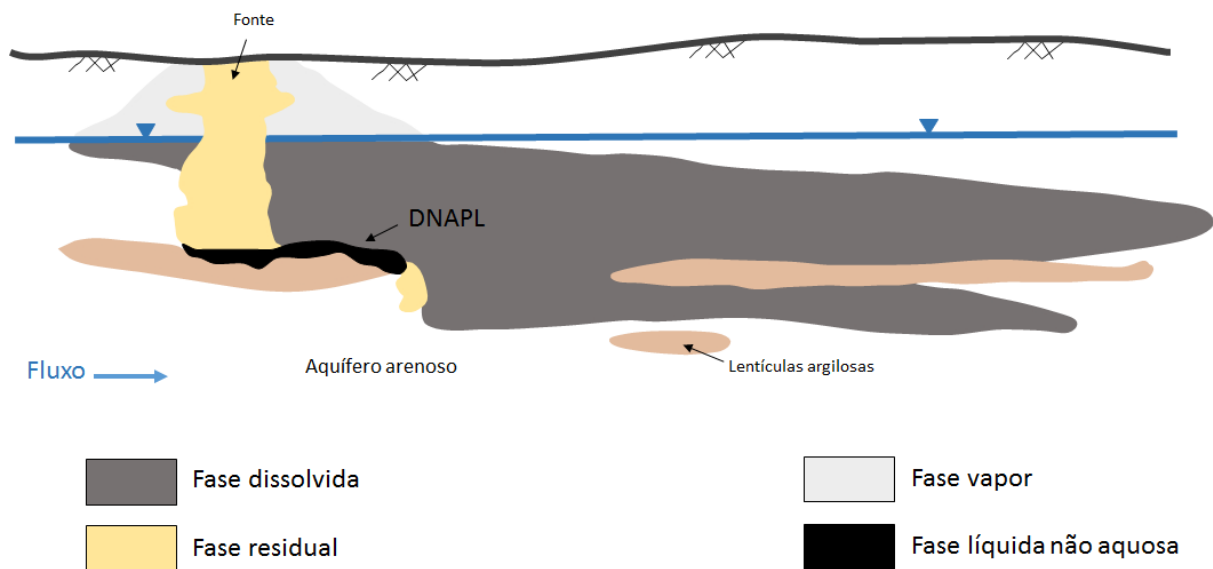


Fig. 2.5 - Contaminação por DNAPL (Adaptado de Domenico & Schwartz, 1997)

2.2.3 Propriedades das fases líquidas não aquosas (NAPLs)

Com o tempo, o produto proveniente de um derrame com NAPLs percola, através da zona não saturada, desde a superfície até ao lençol freático. O comportamento destes contaminantes pode ser afetado por várias propriedades, sendo as mais importantes: densidade, viscosidade, solubilidade, pressão do vapor, volatilidade, molhabilidade, tensão interfacial e pressão capilar (Sharma & Reddy, 2004).

A densidade é definida como a massa de uma substância por unidade de volume. Esta propriedade pode ainda ser expressa em gravidade específica (SG), determinada pelo rácio entre a massa do volume de uma determinada substância e a massa do mesmo volume de água, ambas à mesma temperatura. Tal como referido anteriormente, as LNAPLs têm uma SG menor que 1 e as DNAPLs têm uma SG maior do que 1 (Sharma & Reddy, 2004).

A resistência de um fluido em percolar designa-se de viscosidade (μ), expressa em mPa.s. Tanto a viscosidade como a densidade diminuem com o aumento da temperatura e ambas influenciam a permeabilidade (K) do solo (Sharma & Reddy, 2004).

A solubilidade é a massa presente na solução por unidade de volume, expressa em mg/l (Domenico & Schwartz, 1997). Esta propriedade é considerada a concentração de equilíbrio das NAPLs na água, apresentando várias magnitudes, desde extremamente baixa a infinitamente imiscível (Sharma & Reddy, 2004). No entanto, as concentrações dos contaminantes raramente são tão altas quanto a solubilidade indica (Domenico & Schwartz, 1997). Este facto deve-se ao comportamento heterogéneo do fluxo subterrâneo, ao complexo processo de dissolução e à mistura de águas diferentes. Assim, a solubilidade efetiva de um constituinte, em equilíbrio na água subterrânea, pode ser aproximada pela multiplicação da fração molar pela solubilidade da sua fase aquosa pura (Domenico & Schwartz, 1997). Segundo o mesmo autor, a fração molar em questão pode ser determinada através da combinação entre a lei do gás ideal e a lei de Raoult, que descreve a pressão de equilíbrio de um composto orgânico volátil na atmosfera.

A volatilidade é a transferência entre a fase aquosa (fase dissolvida e livre) e a fase gasosa. A volatilização de uma NAPL na água é avaliada pela constante da proporcionalidade ou da lei de Henry, que descreve a separação entre a fase aquosa e de vapor de um composto orgânico (Sharma & Reddy, 2004). Este processo também é controlado pela pressão de vapor dos solutos orgânicos ou solventes (Domenico & Schwartz, 1997).

A pressão exercida pelo vapor localizado acima de um líquido é designada de pressão de vapor. No caso das NAPLs, esta representa a pressão parcial exercida pelas moléculas livres. Este parâmetro aumenta com a temperatura e determina a facilidade de volatilização ou evaporação dos vapores da fase líquida pura (Sharma & Reddy, 2004). Segundo Domenico & Schwartz (1997), a pressão de vapor pode variar de 9 a 10 ordens de magnitude, desde os compostos mais voláteis (ex. diclorometano, 1,1-dicloroetano) aos compostos não voláteis (ex. DDT).

A tendência de um fluido espalhar-se e aderir a uma superfície sólida, molhando-a, na presença de um outro fluido com o qual é imiscível designa-se de molhabilidade (Sharma & Reddy, 2004; Feitosa *et al.*, 2008). Segundo Demond and Roberts (1987 in Domenico & Schwartz, 1997), a única forma de medir diretamente desta propriedade é o ângulo de contacto (Θ), ou seja, o ângulo formado pela interface entre dois líquidos e uma superfície sólida, medido no líquido mais denso (Feitosa *et al.*, 2008). Resumidamente, a molhabilidade escreve a distribuição de um fluido à escala dos poros (Sharma & Reddy, 2004). Num sistema multifásico, o fluido molhante prefere molhar as superfícies sólidas e tende a ocupar os espaços porosos pequenos,

enquanto o fluido não molhante restringe-se aos espaços porosos interconectados, ou seja, maiores (Sharma & Reddy, 2004).

A água é sempre um fluido molhante relativamente ao óleo ou ar, contudo o óleo passa a fluido molhante aquando combinado com o ar ou matéria orgânica (Albertsen *et al.*, 1986 in Domenico & Schwartz, 1997). As características de molhabilidade dos contaminantes orgânicos permanecem incertas, no entanto, sabe-se que a água (fluido molhante) vai deslocando os NAPLs nos espaços porosos, enquanto o ar (fluido não molhante) permite que as NAPLs adiram às superfícies do solo (Domenico & Schwartz, 1997; Sharma & Reddy, 2004). Assim, pode depreender-se que os solos não saturados têm maior suscetibilidade a aderirem as NAPLs à superfície do solo (Sharma & Reddy, 2004).

A tensão interfacial é a energia interfacial livre que resulta da diferença entre as forças de atracção molecular de dois fluidos imiscíveis (Sharma & Reddy, 2004; Feitosa *et al.*, 2008). Expressa em energia por área, esta propriedade define-se como o trabalho necessário para separar uma substância da outra (Sharma & Reddy, 2004; Feitosa *et al.*, 2008). Resumidamente, quanto maior esta tensão maior a estabilidade da interface entre líquidos (Sharma & Reddy, 2004). Quando esta energia está presente entre uma fase líquida e uma fase gasosa designa-se de tensão superficial (Sharma & Reddy, 2004).

Segundo Lyman *et al.* (1982, in Domenico & Schwartz, 1997), os valores de tensão interfacial podem variar desde 0 N/m (líquidos completamente imiscíveis) a 0.072 N/m (água a 25°C), sendo que os DNAPLs variam entre 0.015 a 0.05 N/m (Cohen & Mercer, 1993 in Domenico & Schwartz, 1997). A baixa tensão interfacial entre a água e os NAPLs permite que estes existam maioritariamente nos espaços porosos, facilitando a sua migração na subsolo (Sharma & Reddy, 2004).

A capilaridade resulta da combinação da tensão interfacial e da habilidade de certos líquidos molharem as superfícies com as quais entram em contacto (Domenico & Schwartz, 1997). A força que determina a dimensão dos poros onde a interface entre as fases molhante e não molhante pode existir designa-se de pressão capilar (Sharma & Reddy, 2004). Esta força é a pressão requerida para mover uma partícula de um fluido não molhante de um poro preenchido com um fluido molhante (Domenico & Schwartz, 1997). Geralmente, a pressão capilar aumenta com a diminuição do tamanho dos poros, diminuindo o teor de humidade inicial e aumentando a tensão interfacial (Sharma & Reddy, 2004).

A extensão da migração e distribuição residual das NAPLs na superfície são controlados pela pressão capilar. Geralmente quando a pressão de cabeça das NAPLs é superior à pressão capilar, as NAPLs podem entrar nos poros do solo, incluindo os mais pequenos. No caso da pressão de cabeça de uma NAPL ser menor do que a pressão capilar da água na franja capilar (pressão de entrada), as NAPLs tendem a migrar

lateralmente ao longo do topo do lençol de água/nível freático, caso contrário tendem a entrar na água subterrânea (Sharma & Reddy, 2004).

3 METODOLOGIA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Estado de arte

Após a caracterização do local e a confirmação da contaminação, segue-se a avaliação do risco para a saúde humana por exposição a um meio contaminado. Esta análise tem como objetivo avaliar o impacto (atual e futuro) da contaminação na saúde humana e nos ecossistemas presentes na área de estudo e nas suas imediações (Sharma & Reddy, 2004; Brito, 2005).

Os procedimentos para realizar a avaliação do risco para a saúde humana são variados, no entanto, os mais conhecidos e conceituados são os estabelecidos pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) e pela ASTM (*American Society for Testing Materials*). Desde 1986 que a USEPA realiza orientações para a avaliação do risco, através das quais resultou o atual procedimento, geral e abrangente, que divide-se em quatro passos: 1) Identificação dos perigos; 2) Avaliação da dose de resposta (toxicidade); 3) Avaliação da exposição e; 4) Caracterização do risco. Em 1995, a ASTM desenvolveu o guia E-1739-95 (*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*), que segue os procedimentos sugeridos pela USEPA. Este guia apresenta um procedimento baseado em níveis (Tier 1, 2 e 3) que tem como objetivo selecionar as ações de correção baseadas no risco provocado por fugas/derrames de tanques de petróleo. Mais tarde, em 2000, esta metodologia é ampliada a áreas contaminadas por outras substâncias químicas, surgindo o Guia E-2081-00 (*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action*).

Em Portugal, a definição e os procedimentos a aplicar na avaliação de risco ambiental são dados pelo Diploma da Responsabilidade Ambiental (Decreto-Lei n.º 147/2008, de 29 de Julho) e pelo Guia para a Avaliação de Ameaça Iminente e Dano Ambiental (APA, 2011). Segundo o Diploma da Responsabilidade Ambiental, considera-se que existe dano ambiental quando existe “afetação adversa e significativa, nos termos da legislação aplicável, do estado quantitativo ou o estado químico das águas subterrâneas”. Para avaliar a extensão desta afetação recorre-se, frequentemente, a modelos deterministas de fluxo que permitem avaliar o transporte de plumas de contaminação nas águas subterrâneas.

Existem diversos trabalhos desenvolvidos na área da análise do risco para a saúde humana, nomeadamente devido à contaminação das águas subterrâneas por compostos orgânicos. Tentando melhorar a fórmula do cálculo do risco (Hang *et al.*, 2006; Mei *et al.*, 2011); utilizando diversos métodos de quantificação, desde o *software* RBCA (Takeuchi, 2008), o MEPAS (Fan *et al.*, 2009) ou os Sistemas de Informação Geográfica

(Jamin *et al.*, 2012); tentando quantificar incertezas, por exemplo, com base na modelação estocástica difusa (Jianbing *et al.*, 2007).

A equação para o cálculo do risco por inalação, ingestão ou contacto dérmico é generalizada, variando em alguns parâmetros consoante o autor. No entanto, torna-se fundamental conhecer as propriedades físico-químicas do meio e do contaminante, de modo a determinar a concentração que o contaminante chega aos potenciais recetores e calcular a dose de ingresso/absorção para a via de exposição. Após a avaliação da exposição e da toxicidade realiza-se a avaliação quantitativa do risco para efeitos carcinogénicos e não carcinogénicos.

Atualmente estão disponíveis no mercado diversos *softwares* que permitem, de forma simplificada, modelar o transporte dos contaminantes no meio e quantificar o risco para a saúde. Estes *softwares* podem possuir uma ou várias bases de dados dos parâmetros químicos e toxicológicos dos contaminantes. Um exemplo é o *software* *RBCA Tool kit for Chemical Releases*, que cumpre os requisitos legais dos guias E1739-95 e E2081-00 da ASTM.

No caso das águas subterrâneas, existem *softwares* de modelação de fluxo subterrâneo que permitem realizar simultaneamente o modelo de transporte reativo e prever a 1D, 2D ou 3D os percursos (“pathways”) e o destino dos contaminantes. Estes modelos consideram os efeitos de atenuação e retardação, permitindo incluir as heterogeneidades locais do meio geológico, na medida do possível, uma vez que dependem diretamente da complexidade da situação real que se pretende representar e modelar e da disponibilidade e fiabilidade dos dados de entrada. Um exemplo é o PMWIN, um *software* gratuito que permite realizar o transporte reativo dos contaminantes na água subterrânea através do módulo MT3D (*Modular 3-Dimensional Transport*) com base nos vetores das velocidades do escoamento calculadas através do MODFLOW (*Modular Three-Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model*).

As incertezas associadas aos resultados obtidos através dos *softwares* de análise de risco é grande, não só pelas equações utilizadas mas também devido à sensibilidade do utilizador. Em 2006, Yen-Chuan e Hwong-Wen tentam reduzir a incerteza associada à seleção do modelo comparando uma combinação entre a simulação de Monte Carlo e os resultados obtidos através dos *softwares* de avaliação do risco: MEPAS, MMSOILS, e CalTOX. Em 2013, Pinedo *et al.* compara os resultados obtidos através de três *softwares* de análise de risco para a saúde humana: RBCA, o CSOIL e o Risk-net. Após avaliado o risco provocado pela ingestão de solos, contacto dérmico e ingestão de água, conclui-se que o RBCA e o Risk-net são os *softwares* mais apropriados para casos em que a água subterrânea possa ser ingerida diretamente.

Na presente dissertação é oportuno considerar-se a heterogeneidade do meio geológico natural, realizando-se uma comparação entre os resultados do índice de perigosidade e do risco cancerígeno obtidos através das concentrações resultantes de um *software* desenvolvido para a modelação de águas subterrâneas e de um *software* desenvolvido para a execução da análise de risco. Assim, realiza-se a comparação de resultados obtidos por aplicação de um modelo de diferenças finitas em malha regular (PMWIN/MODFLOW), que utiliza uma aproximação da equação tridimensional de transporte advectivo-dispersivo-reativo (MT3D), e a equação de transporte de soluto de Domenico com decaimento de primeira ordem (RBCA), de modo a verificarem-se as diferenças em termos de resultados assim como as respetivas causas.

O contaminante considerado é o tetracloroetileno, comumente designado por PCE, um hidrocarboneto halogenado presente em solventes, considerado um composto orgânico volátil (COV) com fase líquida não aquosa densa (DNAPL).

3.2 Metodologia aplicada

O modelo de contaminação e risco considera a existência de três entidades: fonte, trajecto e alvo (Petts *et al.*, 1997 in Brito, 2005). Para que exista risco é necessário que estas entidades estejam interligadas, pelo que o transporte e mobilidade de um contaminante no meio se apresenta como uma etapa fundamental no processo de avaliação do risco para a saúde humana.

Neste contexto, a metodologia adotada consiste em obter as concentrações do PCE através da modelação do transporte reativo do contaminante no meio hidrogeológico com recurso aos *softwares* RBCA e PMWIN (MODFLOW/MT3D), em função da distância a que se encontram os vários recetores e do respetivo tempo de chegada, para posterior cálculo do índice de perigosidade (IP) e do risco cancerígeno (RC).

O *software* PMWIN (*Processing Modflow for Windows*) foi desenvolvido pelos Serviços Geológicos dos Estados Unidos (U. S. Geological Survey), tendo este código servido de suporte ao desenvolvimento do MODFLOW em 1988, a primeira versão então denominada MODFLOW-88. O módulo MODFLOW (*Modular Three-Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model*) utiliza o método das diferenças finitas, numa malha regular, para modelar o comportamento das águas subterrâneas a três dimensões. No PMWIN existem vários módulos que simulam os processos reativos e de transporte de contaminantes, desde espécies únicas (MT3D, MOC3D) a múltiplas (MT3DMS/MT3D99, RT3D, PHT3D). O módulo MT3D (*Modular 3-Dimensional Transport*) é o mais completo dos modelos de transporte reativo de espécies únicas, utilizando uma aproximação Euleriana-Lagrangiana para resolver a equação tridimensional de transporte advectivo-dispersivo-reativo com base nas velocidades do escoamento calculadas através do MODFLOW.

O *RBCA Tool Kit for Chemical Releases* é um *software* de modelação e caracterização do risco criado pela *American Society for Testing Materials* (ASTM). Segundo Connor *et al.* (2007), esta é uma ferramenta prática de gestão do risco, atual ou futuro, provocado pela presença de concentrações anómalas de compostos químicos no meio (solo, água subterrânea e/ou ar). O RBCA foca-se na proteção da saúde humana e do meio ambiente, promovendo o custo eficiente de medidas de remediação. A metodologia utilizada é a ação corretiva baseada no risco (RBCA – *Risk Based Corrective Action*), cumprindo os cálculos requeridos pelos níveis (Tier 1, 2 e 3) dos guias da ASTM E-2081-00 e E-1739-95. Os índices de risco (cancerígeno e não cancerígeno) e as concentrações para a remediação ambiental do *site* são calculados numa série de módulos que são executados no *Microsoft Excel*, a partir da informação presente nas bases de dados e da informação disponibilizada pelo utilizador.

Os modelos utilizados pelos dois *softwares* são ilustrados de forma simplificada pelas figuras 3.1 e 3.2, verificando-se as suas principais diferenças: (i) o RBCA considera um meio geológico unicamada, enquanto o PMWIN considera um meio multicamada; (ii) o RBCA apenas considera a componente da dispersividade tridimensional, enquanto o PMWIN considera todas as componentes do transporte tridimensionais.

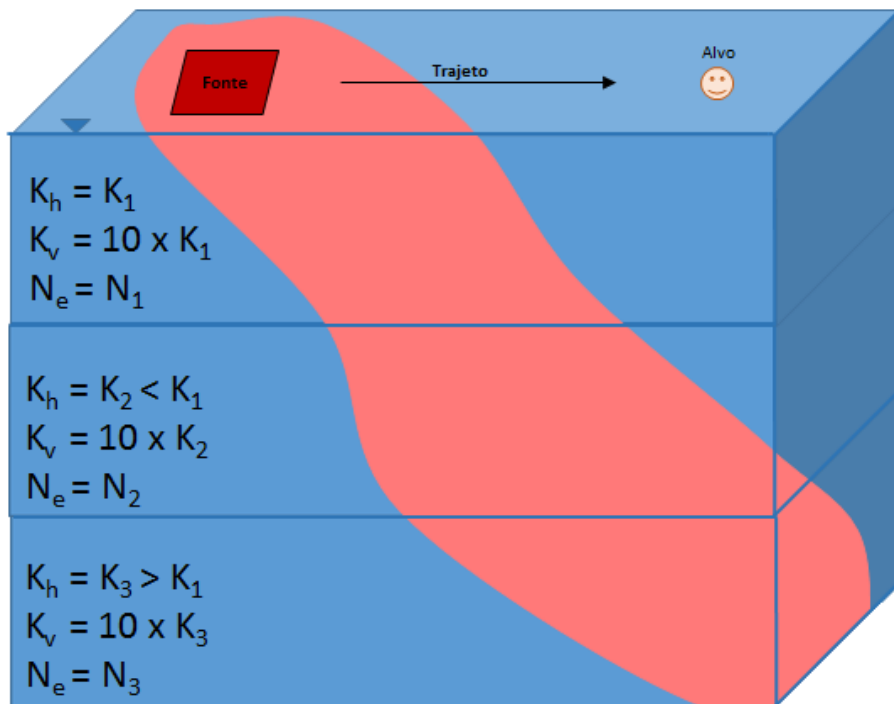


Fig. 3.1 - Ilustração do modelo conceptual de risco no PMWIN

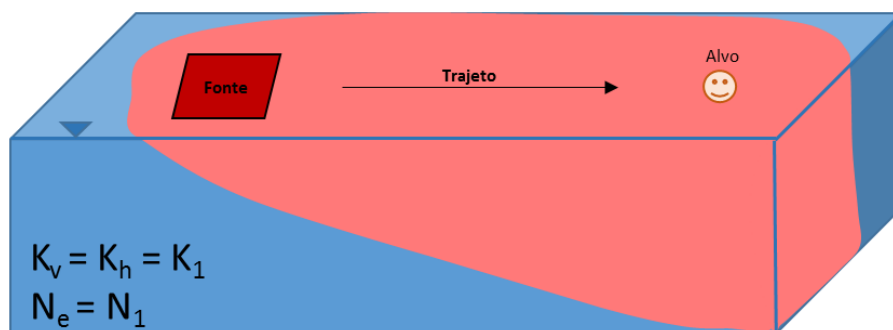


Fig. 3.2 - Ilustração do modelo conceitual de risco no RBCA

Esta metodologia aplica-se em diversos recetores em dois cenários com meios geológicos distintos. No primeiro cenário (cenário I), o meio geológico é homogéneo, sendo constituído por duas camadas, uma superficial e permeável (areia) e uma profunda e impermeável (argila). O segundo cenário (cenário II) constituiu uma adaptação de um caso real, onde pretende-se introduzir os efeitos da heterogeneidade real no modelo, expressos, neste caso, por uma síntese interpretativa que associou a litologia e a estratigrafia ocorrentes localmente. Considera-se ainda a modelação das superfícies que delimitam e constituem fronteira entre unidades com características semelhantes que, com base na informação disponível, puderam diferenciar-se de um modo suficientemente fidedigno. Para este efeito, recorreu-se à modelação das superfícies geológicas, por via a estimação por krigagem normal da morfologia das unidades geológicas entretanto pré-definidas.

Resumidamente, o procedimento aplicado é dado pelo fluxograma da Fig. 3.3, dividindo-se em quatro etapas:

- **Etapa 1** – Modelação do fluxo das águas subterrâneas (PMWIN);
- **Etapa 2** – Modelação do transporte e destino do PCE (RBCA e PMWIN);
- **Etapa 3** – Cálculo do índice de perigosidade e risco cancerígeno para a saúde humana através das concentrações de PCE nos vários recetores;
- **Etapa 4** – Comparação dos resultados obtidos.

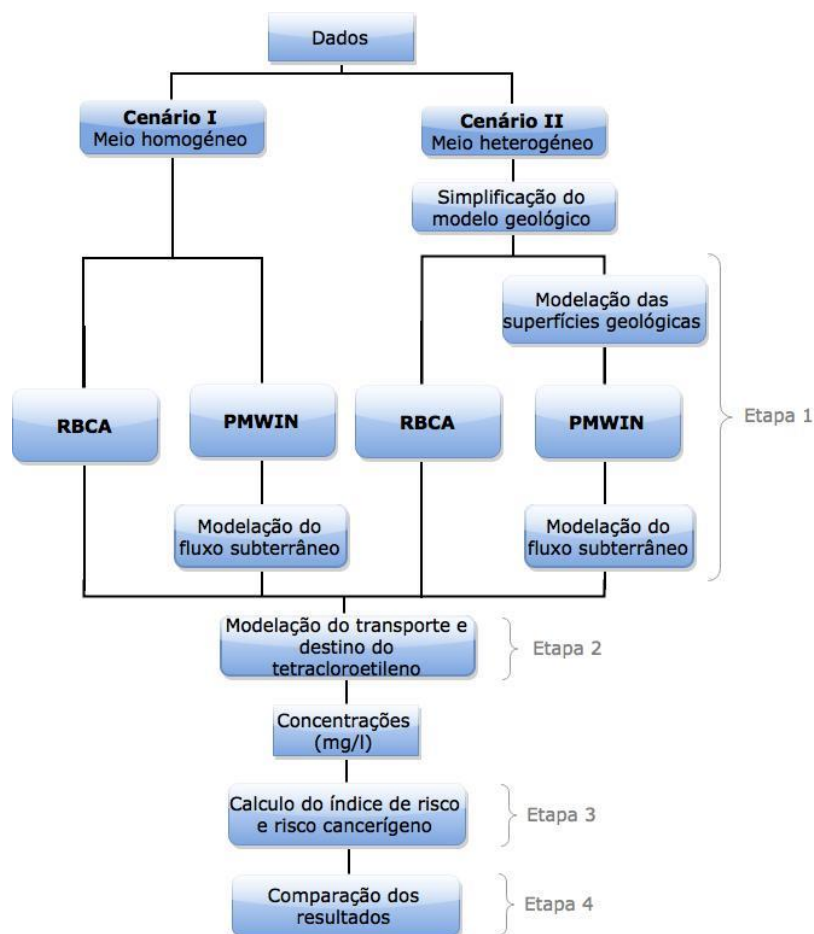


Fig. 3.3 - Metodologia aplicada

Para caracterizar o risco através do índice de perigosidade e o risco cancerígeno foi necessário recolher os parâmetros a utilizar na avaliação da exposição e toxicidade. Os parâmetros físico-químicos e toxicológicos do contaminante são os presentes na base de dados do *software* RBCA. Os parâmetros geológicos e hidrogeológicos admitidos para cada caso de estudo baseiam-se na bibliografia consultada e, no caso do cenário II, nos relatórios técnicos de estudos realizados (eGiamb, 2013).

As etapas 1 e 2 correspondem à avaliação da exposição, enquanto a etapa 3 corresponde à caracterização do risco. Os fundamentos teóricos das etapas 1, 2 e 3 são desenvolvidos nos subcapítulos 1.3 (Modelação do fluxo subterrâneo), 1.4 (Modelação do transporte e destino de contaminantes) e 1.5 (Análise de risco para a saúde humana).

Na etapa 4 é realizada a comparação dos valores do índice de perigosidade e do risco cancerígeno em função das concentrações obtidas para os meios geológicos do cenário I e II. Nesta fase realiza-se ainda uma comparação entre os *softwares* utilizados (RBCA e PMWIN), relativamente aos parâmetros de entrada, equações gerais e modelos de transporte reativo.

3.3 Modelação do fluxo subterrâneo

3.3.1 Princípios hidrogeológicos

Nos solos, a água encontra-se fundamentalmente em duas zonas: a zona saturada e a zona não saturada. A zona não saturada inclui a água de infiltração, a água higroscópica e a água capilar isolada, enquanto a zona saturada engloba a franja capilar saturada (acima do nível freático) e o lençol freático (abaixo do nível freático). Segundo o ponto de vista hidrogeológico, as formações geológicas onde se encontra o fluxo subterrâneo dividem-se em 4 grupos: aquíardos, aquícludos, aquífugos e aquíferos. Devido à sua capacidade de armazenar e transmitir água, os aquíferos são as únicas formações geológicas com capacidade de satisfazer as necessidades humanas. Estes podem ser classificados segundo as circunstâncias hidráulicas e estruturais (livres/não confinados, semi-confinados ou cativos/confinados) e a textura (relacionada diretamente com a litologia - porosos, cárnicos e fissurados ou cárnicos e porosos).

Os parâmetros hidrogeológicos do meio referem-se às propriedades físicas e químicas do sistema. As propriedades físicas que condicionam o escoamento subterrâneo são enumerados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas da água, solo e aquífero

Água	Solo	Aquífero
<ul style="list-style-type: none">• Viscosidade (dinâmica e cinemática)• Compressibilidade	<ul style="list-style-type: none">• Granulometria• Porosidade (relativa e efetiva)• Índice de vazios• Grau de humidade do solo (coeficiente/grau de saturação)• Coeficiente de compressibilidade	<ul style="list-style-type: none">• Condutividade hidráulica (gradiente hidráulico e vazão específica)• Transmissividade• Coeficiente de armazenamento• Coeficiente de armazenamento específico• Rendimento específico

A maioria dos meios geológicos naturais são irregulares, sendo por isso considerados anisótropos, ou seja, a resistência ao escoamento ou outra qualquer propriedade não é igual em todas as direções. Dois exemplos deste tipo de meios são os que possuem intercalações de camadas ou os que contêm fissuras de origem tectónica. No entanto, os meios heterogéneos (com resistência ao escoamento diferente em qualquer ponto) podem ser considerados homogéneos caso a escala de homogeneidade seja suficientemente grande para tal (Lencastre, 1996).

1.3.2. Modelos matemáticos hidrogeológicos

Os modelos hidrogeológicos são uma representação das condições hidrogeológicas e/ou químicas naturais de sistemas hidrogeológicos reais. Estes modelos podem ser conceptuais, físicos, analógicos ou matemáticos.

Os modelos matemáticos representam o sistema com base em equações. A sua classificação pode ser feita segundo os objetivos (descritivos ou de otimização), o tipo de resultados (estocásticos ou determinísticos) e o método de resolução utilizado (analíticos ou numéricos). Devido à complexidade dos modelos hidrogeológicos, deve recorrer-se a modelos matemáticos numéricos ou complexos, que utilizam equações diferenciais para calcular os valores em apenas alguns pontos/nós do modelo. Os modelos numéricos podem utilizar dois métodos de resolução:

- **Diferenças finitas** – a diferença infinitesimal é substituída pela diferença finita (mensurável). A equação diferencial é aproximada por uma série de equações algébricas. As propriedades são atribuídas a elementos do tipo bloco.
- **Elementos finitos** – resolve o problema através de equações diferenciais parciais, obtendo-se uma solução contínua por partes. As propriedades são atribuídas a elementos triangulares, tornando o programa mais flexível.

No MODFLOW, a equação diferencial do fluxo subterrâneo em 3D é resolvida utilizando o método das diferenças finitas (Waterloo Hydrogeologic, 2002; Sharma & Reddy, 2004). Este modelo pressupõe que o meio é poroso e saturado e que a temperatura e a densidade são uniformes. No entanto, existem situações onde este modelo é limitado, não permitindo chegar a uma solução, nomeadamente quando: i) o fluxo depende da densidade (ex. intrusões salinas); ii) os contaminantes são multifásicos; iii) o meio é fraturado e iv) existe variação das direções de anisotropia (Waterloo Hydrogeologic, 2002).

Este modelo desenvolvido pela U. S. Geological Survey baseia-se na equação geral do fluxo/escoamento subterrâneo, que considera a lei de Darcy, a lei da conservação da massa e a existência de fontes e/ou perdas (Domenico & Schwartz, 1997; Sharma & Redy, 2004). Assim, a equação diferencial que descreve o movimento tridimensional das águas subterrâneas é dada pela seguinte equação:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left[K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right]}_{\text{Lei de Darcy}} \pm W(x, y, z) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

- K = condutividade hidráulica (L/T)
- H = carga hidráulica (L)
- W (x, y, z) = fonte(s) e/ou perda(s)
- S_s = Coeficiente de armazenamento específico no meio poroso (1/L)

- T = tempo (T)

Independentemente do tipo de modelo matemático, para construir um modelo hidrogeológico deve-se seguir as seguintes etapas fundamentais (Waterloo Hydrogeologic, 2002; Sharma & Reddy, 2004):

- 1. Definir os objetivos da modelação;**
- 2. Caracterizar o sistema natural** - recolha dos dados que caracterizam a superfície (topografia e águas superficiais) e a subsuperfície (propriedades do meio geológico, composição química das águas e alturas/cotas piezométricas). Esta caracterização permite identificar e atribuir as condições de fronteira e as propriedades hidrogeológicas;
- 3. Desenvolver o modelo conceptual** – esquematização/simplificação das características do sistema;
- 4. Definir a dimensão da malha** – espaçamento e número de blocos. A malha, uniforme ou refinada, pode ainda ser orientada de modo a coincidir com a direção do fluxo subterrâneo;
- 5. Atribuir as propriedades e as condições de fronteira;**
- 6. Correr a simulação;**
- 7. Calibração e validação do modelo** – através de simulações para condições estáticas e de bombagem;
- 8. Apresentar e interpretar os resultados.**

3.4 Modelação do transporte e destino de contaminantes

O movimento/comportamento das substâncias poluentes em meio poroso pode ser descrito por processos de advecção, dispersão e reações físicas, químicas e bioquímicas.

3.4.1 Advecção

A advecção descreve o transporte de contaminantes de acordo com o vetor velocidade da água subterrânea (Zheng, C. & Wang, P., 1999). Este movimento engloba convecção, ou seja, o escoamento subterrâneo provocado pelo gradiente de temperatura e densidade. No meio poroso, o soluto transportado depende diretamente da velocidade linear média (v_s) da água subterrânea (equação 2).

$$v_s = \frac{K}{n_e} \frac{\partial h}{\partial x} \text{ (equação 2)}$$

O transporte advectivo em condições de fluxo uniforme é dado pela seguinte equação, onde C é a concentração do soluto na água subterrânea:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_s \frac{\partial C}{\partial x} \text{ (equação 3)}$$

O grau de domínio da advecção é medido através do número de Peclet. Quando este tem um valor elevado, o problema é dominado pela advecção, quando tende para infinito, o problema é de advecção pura.

No *software* PMWIN, o transporte advectivo pode ser analisado individualmente através do rastreamento de partículas (*particle tracking*) no módulo PMPATH ou juntamente com as outras componentes do transporte no módulo MT3D. No MT3D, existem quatro técnicas para resolver a componente da advecção: o método das diferenças finitas e três métodos Euleriano-Lagrangeanos (MOC, MMOC, HMOC), descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características dos esquemas de solução da componente da advecção (Waterloo Hydrogeologic, 2002)

Diferenças finitas (DF)	<ul style="list-style-type: none"> • Computacionalmente eficiente (rápido); • Conserva a massa; • Utiliza critérios de estabilidade para evitar dispersão e oscilações numéricas; • Dispersão numérica significativa em problemas dominados por advecção ou frentes bruscas de concentração.
Método das Características (MOC)	<ul style="list-style-type: none"> • Denominado “forward-tracking” • Idêntico à solução analítica; • Grande número de partículas têm de ser seguidas com o tempo; • A concentração no tempo é a média das concentrações de todas as partículas da célula; • Novas concentrações são calculadas para retardação, dispersão, etc usando as DF; • Apropriado para <u>problemas dominados por advecção ou de frentes bruscas</u>; • Requer alta memória (lento);
Método Modificado das Características (MMOC)	<ul style="list-style-type: none"> • Denominado “backward-tracking” • Uma partícula caminha para trás a partir do centro de cada bloco; • Nova concentração é igual a concentração da partícula original no “passo de tempo” anterior (interpolado das concentração nas células vizinhas no último tempo); • Nova concentração então recalculada para a dispersão, retardação etc usando as DF; • Apropriado para <u>problemas dominados por dispersão</u>; • Eficiente em termos de memória.
Método das Características Híbrido (HMOC)	<ul style="list-style-type: none"> • Combina as vantagens do MOC e MMOC, usando um esquema adaptativo automático; • A advecção é resolvida por MOC em áreas com frentes bruscas de concentração e o MOC em outras; • Quando a frente brusca se dissipa devido à dispersão e/ou reações, MMOC é usado nesta área; • Os resultados podem ser sensíveis ao critério adaptativo.

Os métodos Euleriano-Lagrangeanos podem ser resolvidos segundo três algoritmos de *particle tracking* (Chiang & Kinzelbach, 1998):

- 1) **Euler de primeira ordem** – erro numérico tende a ser grande com passos de transporte grandes. Esforço computacional menor.
- 2) **Runge-Kutta de quarta ordem** – calcula a velocidade das partículas quatro vezes para cada passo. Permite utilizar passos grandes. Esforço computacional grande. Ideal para partículas localizadas ou adjacentes à fonte ou perda.
- 3) **Euler de primeira ordem + Runge-Kutta de quarta ordem.**

3.4.2 Dispersão

A dispersão é provocada pelas diferentes velocidades no aquífero. Dependendo da escala com que se trabalha, esta pode ser definida em função da velocidade linear média (**dispersão mecânica/difusão macroscópica**) ou em função da Lei de Fick (**difusão molecular ou microscópica**). No caso da escala do poro, a dispersão depende do tamanho do poro, comprimento do trajeto e fricção (Waterloo Hydrogeologic, 2002; Sharma & Reddy, 2004).

A difusão microscópica ou molecular é um processo relativamente lento de mistura a nível molecular, que resulta do movimento aleatório das moléculas. Este fenómeno ocorre porque as partículas do soluto tendem a mover-se da zona de maior concentração para a zona de menor concentração (Sharma & Reddy, 2004). Esta é caracterizada pela 1ª lei de Fick, que em condições unidimensionais pode ser expressa pela equação 4. O coeficiente de difusão efetiva (D^*) determina-se multiplicando o parâmetro da tortuosidade (τ) pelo coeficiente de auto-difusão (D_0).

$$F = -D^* \frac{\partial C}{\partial x} \text{ (equação 4)}$$

Onde:

- F = fluxo de massa difusivo (M/TL^2);
- D^* = coeficiente de difusão efetivo (L^2/T);
- C = concentração do soluto (M/L^2)

A dispersão hidrodinâmica corresponde ao somatório da difusão macroscópica e microscópica. O coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_i) é definido pela equação 5. Tal como D_i , a dispersividade (α_i) ocorre em três direções: longitudinal ($\alpha_x = \alpha_L$), vertical ($\alpha_y = \alpha_T$) e transversal ($\alpha_z = \alpha_T$).

$$D_i = v_s \alpha_i + D^* \text{ (equação 5)}$$

Uma vez que este parâmetro é difícil de determinar, muitas vezes são utilizados métodos alternativos, tais como traçadores conservativos para modelos inversos e modelos de transporte tentativa-erro, valores de literatura e fórmulas empíricas (Waterloo Hydrogeologic, 2002). Tipicamente, pode considerar-se que:

- $\alpha_V \ll \alpha_T \ll \alpha_L$;
- $10 < \alpha_L < 100$ metros, variando entre 0.03 a 0.05 vezes o comprimento da pluma;
- $\alpha_T = 0.1 \alpha_L$;
- $\alpha_V = 0.01 \alpha_L$.

Relativamente às fórmulas empíricas, a equação de Xu e Eckstein (1995) relaciona matematicamente a dispersividade longitudinal e o comprimento da pluma da fase dissolvida (L):

$$\alpha_x = 0,83 (\log L)^{2,414} \text{ (equação 6)}$$

A norma ASTM E-1739 (1995) avalia a pluma tridimensionalmente, aplicando as seguintes relações, onde x é a distância do recetor à fonte de contaminação:

$$\alpha_x = 0,1 x \text{ (equação 7)}$$

$$\alpha_y = 0,33 \alpha_x \text{ (equação 8)}$$

$$\alpha_z = 0,05 \alpha_x \text{ (equação 9)}$$

3.4.3 Reações dos contaminantes orgânicos

O processo de transporte de massa dos contaminantes é influenciado por reações físicas, químicas e bioquímicas. No caso dos compostos orgânicos, os principais processos que provocam atenuação e retardação são a biodegradação e a sorção.

3.4.3.1 Biodegradação

No caso do contaminante em estudo, o tetracloroetileno (PCE), o decaimento dá-se através das reações dos produtos e subprodutos em cadeia de primeira ordem (Fig. 3.4). As reações envolvem uma perda sequencial de átomos de cloro, num processo denominado de desalogenação/descloritização redutiva.

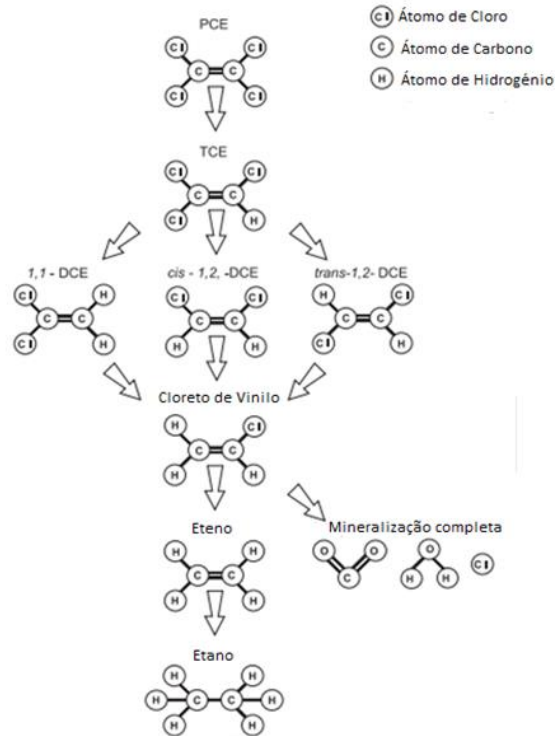


Fig. 3.4 - Degradação do PCE (Adaptado de Wiedemeier *et al.*, 1998)

A reacção de decaimento irreversível de primeira ordem (equação 10) simula o decaimento radioativo, a biodegradação e a hidrólise. Para calcular esta reacção é necessário conhecer a taxa de degradação (λ), em T^{-1} , para a substância dissolvida (λ_d) e para a substância adsorvida (λ_s).

$$C_t = C_0 e^{-\lambda t} \text{ (equação 10)}$$

A taxa de degradação é uma constante que pode ser calculada a partir da meia vida, ou seja, o tempo que o quociente concentração final (C_t)/concentração inicial (C_0) demora a ser igual a metade ($1/2$):

$$\text{Meia vida} \left(t_{\frac{1}{2}} \right) = \frac{\ln 1/2}{-\lambda} \text{ (equação 11)}$$

3.4.3.2 Sorção

A sorção é um exemplo de uma reacção de equilíbrio heterogénea que é composta por processos de adsorção, trocas iónicas, quimisorção e absorção (Domenico & Schwartz, 1997; Feitosa *et al.*, 2008).

O processo mais comum é o de adsorção, ou seja, quando as partículas dos contaminantes aderem aos grãos. Quando a concentração diminui, as moléculas adsorvidas dissolvem-se novamente na água, num processo denominado de desorção (Waterloo Hydrogeologic, 2002). Esta reacção vai provocar uma retardação do

contaminante em relação à água subterrânea, resultante da relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a quantidade em solução. Caso esta relação seja direta, denomina-se isotérmica de equilíbrio não linear (Freundlich e Langmuir) ou linear (lei de Henry).

As isotérmicas não lineares apresentam uma relação variável entre a concentração adsorvida e a concentração em solução, ao contrário das isotérmicas lineares, que apresentam uma relação constante entre concentração adsorvida e concentração dissolvida. O fator de retardação (R) em relação à água subterrânea é dado pela seguinte equação geral:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} \text{ (equação 12)}$$

Onde:

- ρ_b = densidade aparente do solo (M/L³)
- n = porosidade
- $\frac{\bar{C}}{C}$ = rácio entre a concentração sorvida e dissolvida

No caso da sorção de compostos orgânicos por carbono orgânico, o rácio entre a concentração sorvida e dissolvida é substituído pelo valor do coeficiente de distribuição (K_d). Este valor pode ser calculado através da multiplicação entre o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) e a fração do carbono orgânico (f_{oc}) no aquífero. O K_{oc} pode ser substituído pelo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e pela equação de regressão. Estes valores podem ser obtidos através da bibliografia, testes de laboratório (difícil em compostos voláteis, pois o equilíbrio tem de ser atingido) e dados de campo (medição das diferenças nas velocidades de transporte).

3.4.4 Equações fundamentais: RBCA e PMWIN

No *software* RBCA, o transporte de contaminantes na água subterrânea é dado pelo fator de atenuação por diluição lateral, através do modelo de transporte de soluto de Domenico com decaimento de primeira ordem (equação 13). Este modelo considera a advecção unidimensional (v_s), a dispersão tridimensional (α_x , α_y e α_z) e a reacção, que inclui a sorção (R) e os principais mecanismos de degradação dos contaminantes orgânicos, a hidrólise e a biodegradação (λ).

$$\frac{C(x)}{C_s} = \left\{ \frac{1}{4} \exp \left(\frac{x}{2\alpha_x} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha_x R}{v_s}} \right] \right) \right\} \times \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{y + \frac{S_w}{2}}{2\sqrt{\alpha_y x}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{y - \frac{S_w}{2}}{2\sqrt{\alpha_y x}} \right) \right\} \\ \times \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{z + S_d}{2\sqrt{\alpha_z x}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - S_d}{2\sqrt{\alpha_z x}} \right) \right\} \text{ (equação 13)}$$

Onde:

- erf (x) – função erro complementar
- R – fator de retardação da isotérmica de equilíbrio linear
- S_w – Largura da pluma de contaminação (L)
- S_d – Profundidade da pluma de contaminação (L)

O modelo conceptual do RBCA assume que a fonte contaminação da água subterrânea é infinita e encontra-se num plano vertical, perpendicular à direção do fluxo, que os recetores estão localizados numa posição central a x metros da fonte, que a espessura do aquífero é infinita e que a dispersão vertical é unidirecional descendente (Connor *et al.*, 2007).

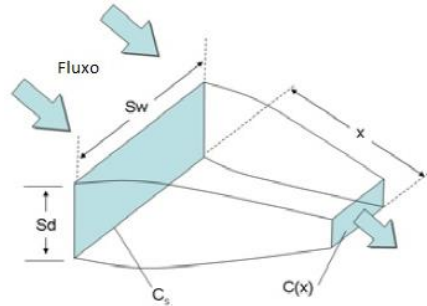


Fig. 3.5 - Transporte do soluto com decaimento de primera ordem (RBCA, 2007)

Relativamente ao *software* PMWIN, o módulo MT3D permite calcular o transporte advectivo e dispersivo do soluto em 3D, considerando os efeitos de retardação por via de reações, e utilizando as cargas hidráulicas e os vários termos do fluxo calculados e utilizados no MODFLOW (Waterloo Hydrogeologic, 2002).

$$\frac{\partial(\theta C^k)}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta D_s \frac{\partial C^k}{\partial x_j} \right]}_1 - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C^k)}_2 + \underbrace{q_s C_s^k}_3 + \underbrace{\sum R_n}_4 \text{ (equação 14)}$$

O modelo considera uma aproximação Euleriana-Lagrangiana da equação do transporte advectivo-dispersivo-reativo, composta por cinco partes: 1) Dispersão; 2) Advecção; 3) Fonte/Perda; 4) Reação. Todas as partes consideradas são resolvidas pelo método das diferenças finitas, exceto o transporte advectivo,

cujos métodos de resolução são descritos no subcapítulo 3.4.2.1. A recção utilizada é a de decaimento irreversível de primeira ordem, que simula a biodegradação e a hidrólise.

3.5 Avaliação do risco para a saúde humana

Segundo a USEPA, a avaliação do risco para a saúde humana é o processo que permite estimar a natureza e a probabilidade dos efeitos adversos para a saúde em seres humanos (ex. residentes, trabalhadores, etc) que possam estar expostos, atual ou futuramente, a químicos presentes em locais contaminados.

3.5.1 Modelo conceptual de contaminação

Antes de aplicar uma metodologia de avaliação do risco é necessário definir um modelo conceptual, composto por uma fonte, um trajeto e um alvo. Caso exista a ligação fonte-trajeto-alvo, pode-se afirmar que há risco. Estas entidades podem ser caracterizadas da seguinte forma (Petts *et al.*, 1997 *in* Brito, 2005):

- **Fonte** – Origem da contaminação, onde se encontram valores anómalos de elementos contaminantes; Deve-se realizar a análise dos potenciais locais contaminados, seguida da identificação e caracterização dos elementos químicos presentes no solo e na água.
- **Trajeto** – Meio de transmissão da contaminação, composto pelo meio geológico e/ou águas subterrâneas; Funciona como transmissor/barreira e recetor primário.
- **Alvo** - Meio recetor da contaminação, que pode ser biofísico e/ou antropogénico, Define-se através da sua sensibilidade a substâncias tóxicas.

3.5.2 Metodologia aplicada na avaliação do risco

Os procedimentos mais conhecidos e conceituados para avaliar o risco para a saúde humana são os estabelecidos pela USEPA e pela ASTM. Na presente dissertação pretende-se avaliar o efeito da variação de concentrações na caracterização do risco, como tal, será aplicado um procedimento geral e abrangente baseado na metodologia da USEPA, que está dividida em quatro passos: 1) Identificação dos perigos; 2) Avaliação da dose de resposta; 3) Avaliação da exposição e; 4) Caracterização do risco.

Antes da identificação dos perigos, a USEPA inicia o processo definindo o seu âmbito e planeamento o mesmo. Nesta fase é necessário identificar onde ocorre o risco, quais os potenciais contaminantes, qual a origem/fonte da contaminação, quem/o que afeta e de que forma (via e tempo de exposição).

3.5.2.1 Identificação de Perigos

Segundo a USEPA, o primeiro passo do procedimento determina se a exposição a um composto químico pode aumentar os efeitos adversos na saúde (como o cancro) e se esses efeitos adversos são prováveis de ocorrer em seres humanos. Quando não estão disponíveis dados sobre os humanos, utilizam-se estudos em animais para inferir os mesmos.

Nos dois cenários, o composto químico considerado é o tetracloroetileno (PCE) cujos efeitos adversos na saúde humana vão desde os agudos, crónicos/não cancerosos a cancerígenos, principalmente no sistema nervoso central, rins e fígado, em grande parte devido à exposição por inalação de vapores (USEPA, 2012). No caso da exposição oral, a ingestão de grandes doses de PCE pode levar à morte do indivíduo, devido à depressão do sistema nervoso central.

3.5.2.2 Avaliação da Dose-Referência

Esta etapa, muitas vezes mencionada como “avaliação da toxicidade”, relaciona numericamente a exposição a contaminante (concentração fornecida) e os efeitos na saúde humana determinados na etapa 1, através da dose de referência (RfD).

A RfD é “uma estimativa (com incerteza, talvez de uma ordem de magnitude) da exposição oral diária da população humana (incluindo grupos sensíveis) que se pode ter sem risco ou efeitos apreciáveis ao longo da vida” (Sharma & Reddy, 2004). Segundo a USEPA, o valor da dose de referência para a exposição crónica oral do PCE é de 0.006 mg/(kg.dia). Este valor foi atualizado na base de dados toxicológica IRIS (*Integrated Risk Information System*), da USEPA, em 2012, substituindo o valor de 0.01 mg/(kg.dia) introduzido em 1988.

3.5.2.3 Avaliação da Exposição

A avaliação da exposição pretende identificar os alvos e estimar (quantitativamente ou qualitativamente) a intensidade, a frequência, a duração e os caminhos de exposição, atual e futura, dos mesmos a contaminantes (Sharma & Reddy, 2004; Brito, 2005; Bragança, 2010). O processo de avaliação da exposição consiste na caracterização da exposição, identificação das vias de exposição e quantificação da exposição. A quantificar a exposição passa por determinar previamente as concentrações de exposição, através de modelos de transporte e destino de contaminantes (subcapítulo 3.4).

A exposição pode ser direta (ingestão, inalação e contacto dérmico) ou indireta (ingestão de vegetais) e depende do tipo de ocupação do local contaminado e suas imediações: uso residencial (crianças e adultos)

e/ou comercial/industrial (trabalhador e construtor). O cenário de exposição mais grave corresponde à ingestão de água proveniente de captações para consumo humano (Brito, 2005).

A avaliação da exposição de um contaminante é realizada para cada via de exposição, calculando-se dois tipos de taxas de consumo: CADD (*Chronic Average Daily Dose*) e LADD (*Lifetime Average Daily Dose*). Para a via de exposição considerada, ingestão de água subterrânea, as taxas calculam-se segundo as seguintes equações 15 e 16 (Spence & Walden, 2001). Os valores, unidades e designações dos parâmetros utilizados nos dois cenários, um local contaminado por PCE e com uso residencial, são discriminados na Tabela 3.3.

$$CADD = \frac{C \times IR \times AAF \times EF}{BW} \times \frac{1}{AT} \quad (\text{equação 15})$$

$$LADD = \frac{C \times IR \times AAF \times EF \times ED}{BW \times LT} \times \frac{1}{AT} \quad (\text{equação 16})$$

Tabela 3.3 - Valores utilizados no cálculo das taxas de consumo (RBCA)

Parâmetros	Designação	Unidades	Uso residencial	
			Adulto	Criança
C	Concentração na água subterrânea	mg/l	---	
IR	Taxa de ingestão de água	l/d	1.1	0.5
AAF	Fator de ajuste de absorção oral de água	mg/mg	1	1
EF	Frequência de exposição	d/a	350	
ED	Duração da exposição	a	9	6
BW	Peso do corpo	kg	70	15
LT	Tempo de vida	a	70	
AT	Período de exposição	d/a	365	365
CADD	Taxa de ingestão média diária de água subterrânea contaminada	mg/(kg.d)	---	
LADD	Taxa de ingestão média diária de água subterrânea contaminada ao longo da vida	mg/(kg.d)	---	

3.5.2.4 Caracterização do risco

A caracterização do risco é realizada para efeitos não cancerígenos e cancerígenos. Os efeitos não cancerígenos são quantificados através do índice de risco não cancerígeno ou índice de perigosidade (IP), enquanto os efeitos cancerígenos são através do índice de risco cancerígeno ou risco cancerígeno (RC).

O IP é calculado através da taxa de ingestão diária (CADD) e da dose de referência (RfD), através da equação 17. Caso o valor do IP seja superior à unidade, pode-se afirmar que existe perigo.

$$IP = \frac{CADD}{RfD} \quad (\text{equação 17})$$

Por sua vez, o RC é calculado através da taxa de ingestão diária ao longo da vida (LADD) e do fator de declive cancerígeno (SF) através da equação 18. Pode-se afirmar que existe risco cancerígeno quando o valor de RC é superior a 1×10^{-6} , representando a probabilidade de uma pessoa contrair cancro em um milhão de pessoas.

$$RC \approx LADD \times SF \text{ (equação 18)}$$

O fator de declive cancerígeno (*Slope Factor*) representa a probabilidade de um indivíduo desenvolver cancro aquando exposto a um composto cancerígeno ao longo da sua vida (Bragança, 2010). No caso do PCE, o SF tem um valor de $0.052/(\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d}))$.

4 CENÁRIO I - MEIO HOMOGÊNIO

O cenário 1 pretende simular o efeito de retardação do movimento do contaminante ao longo do fluxo subterrâneo presente num meio geológico homogêneo. Para tal, desenvolve-se um cenário hipotético numa área de 300 por 300 metros considerando um período de 3 anos (9.46728×10^7 segundos). A malha considerada no PMWIN é composta por 60 colunas e 60 linhas, cujos blocos têm uma dimensão de 5 por 5 metros.

4.1 Modelação hidrogeológica

O tetracloetileno é considerado um DNAPL, ou seja, devido à densidade da sua fase líquida não aquosa, este tipo de contaminante tende a acumular-se em zonas onde existem barreiras geológicas impermeáveis. Durante o seu percurso, o contaminante deixa uma fase residual que, ao dissolver-se na água subterrânea, faz com que exista uma fonte contínua. Devido a estas condicionantes, no presente cenário considera-se um meio geológico saturado composto por duas camadas com 5 metros de espessura, uma superficial arenosa (permeável) e uma profunda argilosa (impermeável), tal como se encontra representado pela Fig. 4.1.

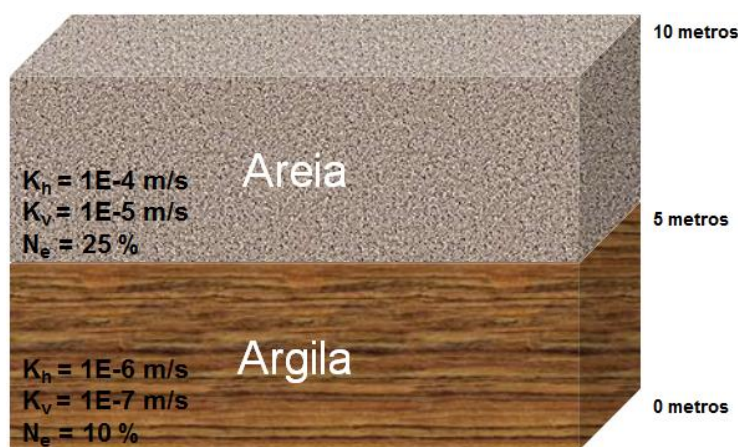


Fig. 4.1 - Modelo hidrogeológico conceptual

As propriedades hidrogeológicas utilizadas neste cenário em ambos os *softwares* são discriminadas na Tabela 4.1. A condutividade hidráulica horizontal (K_h) e a porosidade efetiva (n_e) são retiradas da literatura em função da litologia. A condutividade hidráulica vertical (K_v) considera-se como sendo 10 vezes inferior à K_h . No *software* RBCA apenas existe uma condutividade hidráulica, como tal, neste caso admite-se a horizontal (K_h).

Tabela 4.1 - Propriedades do meio

Propriedades	Unidade	Camada Superior	Camada Inferior	Fonte bibliográfica
Litologia	---	Areia	Argila	Arbitrada
Condutividade hidráulica horizontal - K_h	m/s	1×10^{-4}	1×10^{-6}	Lencastre (1996)
Condutividade hidráulica vertical - K_v	m/s	1×10^{-5}	1×10^{-7}	Lencastre (1996)
Porosidade efetiva - n_e	%	25	10	Lencastre (1996)
Tipo de camadas/aquíferos	---	Tipo 3		Arbitrada
Precipitação total	mm/ano	862.28		PORDATA (2015)
Recarga*	m/s	0.5544×10^{-8}		Calculada
Gradiente hidráulico - i	---	0.01		Calculado
pH	---	7		RBCA
Fração de carbono orgânico (meio saturado) - f_{oc}	---	0.001		RBCA
Densidade aparente do solo (meio saturado) - ρ_b	g/m^3	1.7×10^6		RBCA

O modelo geológico do cenário I representa a combinação de uma camada superficial de areia, que poderá ser considerada como um aquífero livre, combinada com uma camada de argila em profundidade, que poderá ter comportamentos hidráulicos distintos. Assim, para efeitos de modelação, considera-se uma situação de comportamento hidráulico intermédia, representável no PMWIN como sendo do tipo “3”, ou seja, camadas confinadas/não confinadas com a transmissividade a variar.

A recarga do meio corresponde a 20% da média da precipitação total ocorrida entre 2003 e 2013 na região de Lisboa.

O gradiente hidráulico (i) é calculado em função da variação das alturas piezométricas no espaço. Admite-se a presença de fronteiras impermeáveis a Norte e a Sul da área de estudo e fronteiras com altura piezométrica fixa a Oeste e Este. O fluxo subterrâneo varia entre os 30 e os 27 metros, de Oeste para Este, segundo o modelo do fluxo subterrâneo representado na Fig. 4.2, onde está presente a piezometria obtida através do módulo MODFLOW do PMWIN para o cenário I.

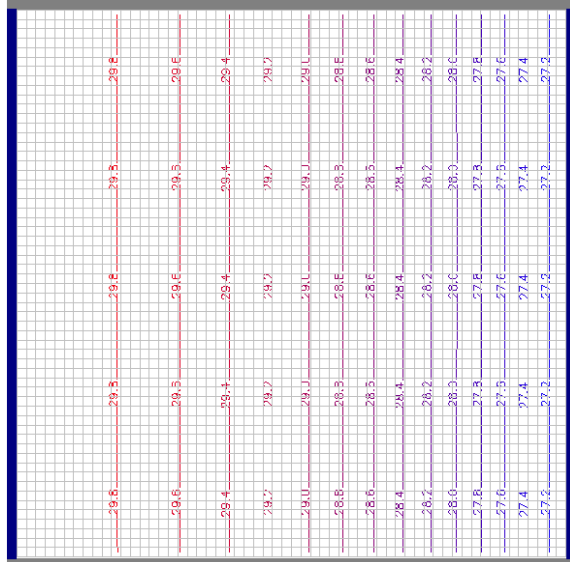


Fig. 4.2 - Modelação do fluxo subterrâneo (PMWIN/MODFLOW)

Os restantes propriedades presentes na Tabela 4.1 são propriedades utilizadas na quantificação da sorção do meio. Os valores do pH, fração de carbono orgânico e densidade aparente do solo são dados por definição no *software* RBCA.

4.2 Modelação do transporte reativo

Para a determinação do risco para a saúde humana provocado pela ingestão de água subterrânea é necessário definir, previamente, o modelo concetual de contaminação e risco. Neste modelo caracterizam-se as três entidades (fonte, o trajeto e o alvo) e a ligação entre as mesmas.

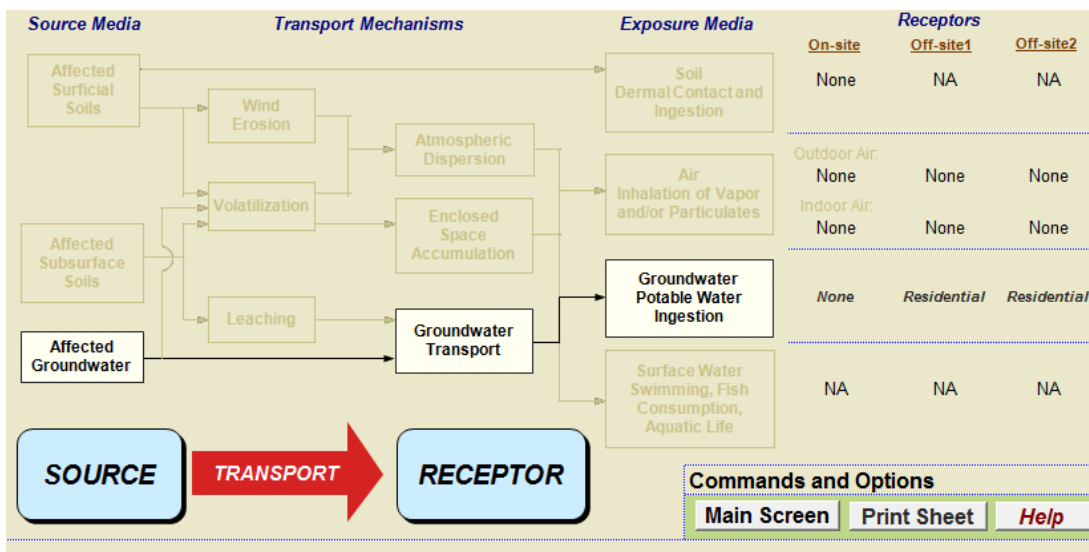


Fig. 4.3 - Modelo conceptual de risco (retirado do *software* RBCA)

4.2.1 Modelo conceitual de contaminação

A fonte de contaminação é contínua, sendo composta por um único contaminante, o tetracloroetileno (PCE). A pluma de contaminação tem uma dimensão de 50 metros por 50 metros, com uma concentração inicial de 0.52 g/m^3 . Tal como foi referido anteriormente, o PCE é um contaminante orgânico que apresenta três tipos de fases, no entanto, considera-se unicamente a fase dissolvida. A escolha desta fase deve-se às limitações do módulo MODFLOW do *software* PMWIN quanto à consideração de contaminantes multifásicos. As suas propriedades físico-químicas são discriminadas no capítulo 2.1.3.

Os recetores (adultos e crianças) localizam-se numa zona com uso residencial e encontram-se a uma distância de 100 (alvo 1), 150 (alvo 2), 200 (alvo 3) e 250 metros (alvo 4) do centro da fonte de contaminação. O trajeto/transporte entre a fonte e os recetores dá-se através da água subterrânea, cuja direção é de Oeste para Este.

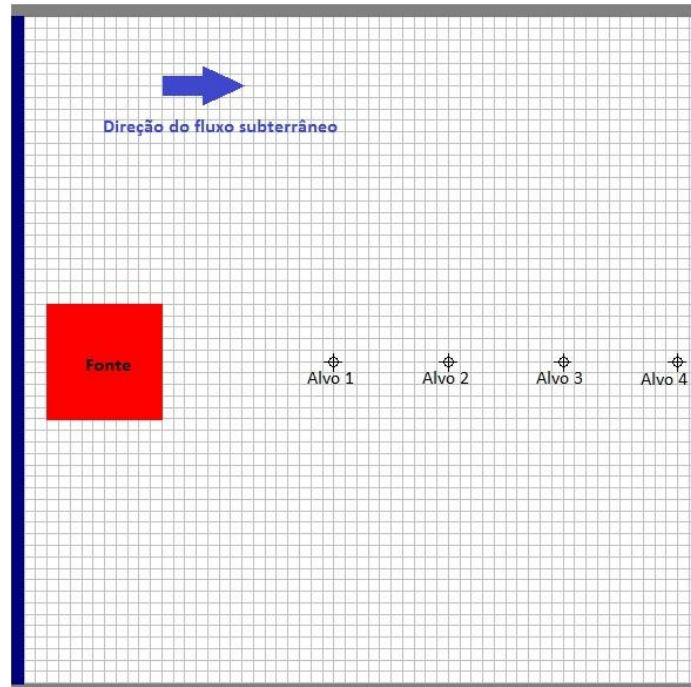


Fig. 4.4 - Modelo conceitual de risco no modelo de fluxo subterrâneo (PMWIN)

4.2.2 Modelos de transporte

O movimento do contaminante no meio geológico é dado pelo transporte advectivo, dispersivo e pelas reações do contaminante e entre este e o meio. A reação química considerada é a de decaimento de primeira ordem, não sendo admitida a reação em cadeia. A retardação do PCE no meio é, neste caso, provocada pela isotérmica de sorção linear.

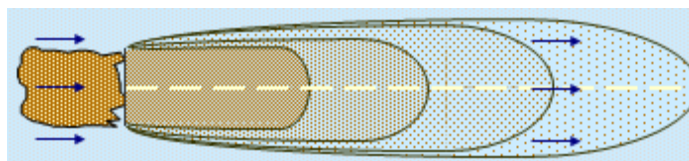


Fig. 4.5 - Esquema do modelo de transporte na água subterrânea (RBCA)

Relativamente ao transporte dispersivo, as dispersividades utilizadas (Tabela 4.2) tiveram como base modelo da norma ASTM E-1739 (1995), utilizado no RBCA. Os rácios dispersividade transversal horizontal sobre dispersividade longitudinal (TRPT) e dispersividade transversal vertical sobre dispersividade longitudinal (TRPV) foram calculados tendo em conta os valores anteriores onde: a dispersividade transversal corresponde à transversa horizontal e a dispersividade vertical corresponde à transversal vertical. Considera-se ainda o coeficiente de difusão na água, cujo valor é apresentado nas propriedades do contaminante (Tabela 2.2).

Tabela 4.2 - Parâmetros utilizados do transporte dispersivo

Parâmetros	Unidades	Valor
Dispersividade Longitudinal	metros	10
Dispersividade Transversal	metros	3.3
Dispersividade Vertical	metros	0.5
TRPT = DTH/DL	---	0.33
TRPV = DTV/DL	---	0.05

O modelo de transporte advectivo apresenta uma grande variabilidade no módulo MT3D do *software* PMWIN, principalmente devido a este parâmetro estar associado a um esquema de solução e a um algoritmo de *particle tracking*. Para averiguar a magnitude da variabilidade e qual a combinação que mais se aproxima do modelo advectivo do *software* RBCA, foram calculadas as concentrações nos recetores para cada combinação (ID), discriminadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Combinações do transporte advectivo (ID)

Esquema da solução de advecção	Algoritmo de <i>particle tracking</i>	ID
Método das Características (MOC)	Euler de primeira ordem	1A
	Runge-Kutta de quarta ordem	1B
	Euler de primeira ordem + Runge-Kutta de quarta ordem	1C
Método Modificado das Características (MMOC)	Euler de primeira ordem	2A
	Runge-Kutta de quarta ordem	2B
	Euler de primeira ordem + Runge-Kutta de quarta ordem	2C
Método das Características Híbrido (HMOC)	Euler de primeira ordem	3A
	Runge-Kutta de quarta ordem	3B
	Euler de primeira ordem + Runge-Kutta de quarta ordem	3C
Método das Diferenças Finitas (DFM)	---	4

4.3 Avaliação do risco para a saúde humana

4.3.1 Concentrações do PCE nos recetores

O risco provocado pela ingestão de água subterrânea é calculado a partir da exposição a que cada recetor está sujeito. Para determinar essa exposição é necessário determinar a concentração a que o contaminante chega aos recetores. A avaliação do andamento da pluma ao longo do tempo e do espaço (Fig. 4.6) é feito ao longo de 3 anos, que foram divididos em 37 intervalos, correspondentes a um mês (2.6298×10^6 segundos).

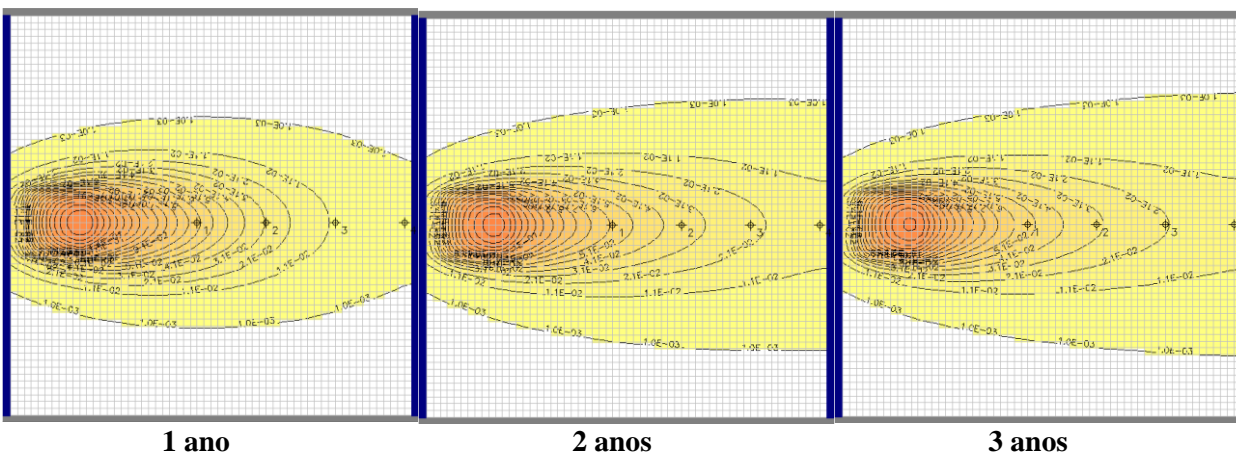
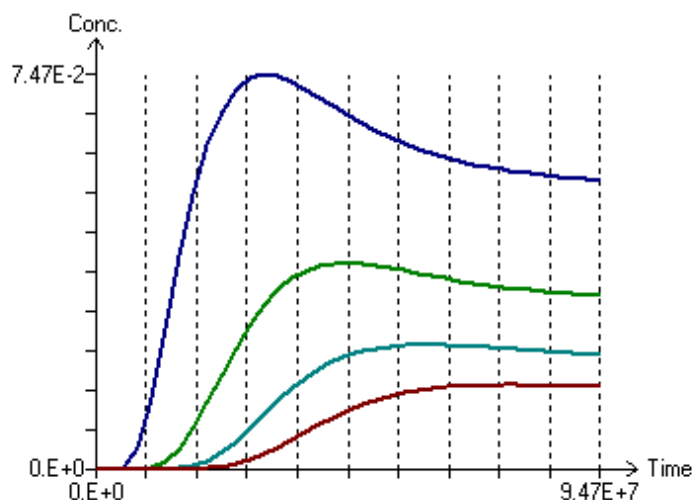


Fig. 4.6 - Movimento da pluma de contaminação ao longo do tempo – Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)

As concentrações para cada recetor foram determinadas, em ambos os *softwares*, para a mesma distância e tempo de chegada. Uma vez que o módulo MT3D do *software* PMWIN apenas fornece valores de concentração exatos quando o ponto de observação (recetor/alvo) atinge o máximo, considerou-se este valor como sendo o de referência. No gráfico “concentração vs tempo” (Fig. 4.7) tentou-se aproximar o tempo de chegada da concentração máxima aos recetores.



Legenda	
	Recetor 1
	Recetor 2
	Recetor 3
	Recetor 4

Fig. 4.7 - Gráfico “concentração (mg/l) vs tempo (s)” - MMOC com algoritmo de *particle tracking* Euler de primeira ordem (PMWIN/MT3D)

Para cada combinação do transporte advectivo (ID) foi determinada, no módulo MT3D, a concentração máxima e o tempo de chegada (Tabela 4.4). O tempo que as concentrações demoram a atingir o máximo depende do ID selecionado- Como tal, para cada recetor estabelece-se um intervalo de tempo (em anos). Estes intervalos têm um comprimento de 0,2 anos (aproximadamente 2 meses e meio) e são os seguintes: i) 100 metros - de 1 a 1,2 anos; ii) 150 metros – de 1,4 a 1,6 anos; iii) 200 metros – de 1,9 a 2,1 anos e; iv) 250 metros – de 2,4 a 2,6 metros.

Tabela 4.4 - Concentração máxima (mg/l) em cada recetor para cada ID (PMWIN)

PMWIN						
Recetor	Distância (metros)	ID	Tempo (anos)			
			1 a 1.2	1.4 a 1.6	1.9 a 2.1	2.4 a 2.6
1	100	1A	7.52E-02			
		1B	7.53E-02			
		1C	7.53E-02			
		2A	7.47E-02			
		2B	7.45E-02			
		2C	7.47E-02			
		3A	7.52E-02			
		3B	7.51E-02			

PMWIN						
Recetor	Distância (metros)	ID	Tempo (anos)			
			1 a 1.2	1.4 a 1.6	1.9 a 2.1	2.4 a 2.6
		3C	7.52E-02			
		4	7.34E-02			
2	150	1A		3.87E-02		
		1B		3.91E-02		
		1C		3.87E-02		
		2A		3.89E-02		
		2B		3.88E-02		
		2C		3.89E-02		
		3A		3.86E-02		
		3B		3.91E-02		
		3C		3.86E-02		
		4		3.82E-02		
3	200	1A			2.36E-02	
		1B			2.37E-02	
		1C			2.36E-02	
		2A			2.35E-02	
		2B			2.35E-02	
		2C			2.35E-02	
		3A			2.35E-02	
		3B			2.37E-02	
		3C			2.35E-02	
		4			2.31E-02	
4	250	1A				1.58E-02
		1B				1.59E-02
		1C				1.58E-02
		2A				1.59E-02
		2B				1.58E-02
		2C				1.59E-02
		3A				1.58E-02
		3B				1.59E-02
		3C				1.58E-02
		4				1.61E-02

Ao analisar os valores das concentrações máximas por recetor e por combinações de transporte advectivo (ID) da Tabela 4.4, verifica-se o seguinte:

Aos 100 metros

- As concentrações máximas variam entre $7,34 \times 10^{-2}$ e $7,53 \times 10^{-2}$ mg/l;

- Existem combinações com valores de concentração igual, nomeadamente: 1A e 1C ($7,53 \times 10^{-2}$ mg/l), 2A e 2C ($7,47 \times 10^{-2}$ mg/l) e 1B, 3A e 3C ($7,52 \times 10^{-2}$ mg/l);
- As combinações 2B ($7,45 \times 10^{-2}$ mg/l), 3B ($7,51 \times 10^{-2}$ mg/l) e 4 ($7,34 \times 10^{-2}$ mg/l) apresentam concentrações únicas.

Aos 150 metros

- As concentrações máximas variam entre $3,82 \times 10^{-2}$ e $3,91 \times 10^{-2}$ mg/l;
- As seguintes combinações apresentam igual concentração: 1A e 1C ($3,87 \times 10^{-2}$ mg/l), 1B e 3B ($3,91 \times 10^{-2}$ mg/l), 2A e 2C ($3,89 \times 10^{-2}$ mg/l) e 3A e 3C ($3,86 \times 10^{-2}$ mg/l);
- As combinações 2B ($3,86 \times 10^{-2}$ mg/l) e 4 ($3,82 \times 10^{-2}$ mg/l) apresentam concentrações únicas.

Aos 200 metros

- As concentrações máximas variam entre $2,31 \times 10^{-2}$ e $2,37 \times 10^{-2}$ mg/l;
- Existem combinações com valores iguais de concentração, nomeadamente: 1A e 1C ($2,36 \times 10^{-2}$ mg/l), 1B e 3B ($2,37 \times 10^{-2}$ mg/l) e 2A, 2B, 3A e 3B ($2,35 \times 10^{-2}$ mg/l);
- A combinação 4 apresenta o valor mais baixo ($2,35 \times 10^{-2}$ mg/l).

Aos 250 metros

- As concentrações máximas variam entre $1,59 \times 10^{-2}$ e $1,61 \times 10^{-2}$ mg/l;
- As concentrações máximas nas combinações 1A, 1C, 2B, 3A e 3C têm igual valor ($1,58 \times 10^{-2}$ mg/l), assim como nas combinações 1B, 2A, 2C e 3B ($1,59 \times 10^{-2}$ mg/l);
- A combinação 4 apresenta uma concentração de $1,61 \times 10^{-2}$ mg/l.

As concentrações obtidas através do *software* RBCA foram determinadas em função dos intervalos de tempo estabelecidos e da distância a que se encontra o recetor da fonte de contaminação (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Concentração (mg/l) em cada recetor (RBCA)

RBCA					
Alvo	Distância (metros)	Tempo (anos)			
		1 a 1.2	1.4 a 1.6	1.9 a 2.1	2.4 a 2.6
1	100	1.00E-02			
2	150		1.90E-03		
3	200			4.50E-04	
4	250				1.30E-04

Ao comparar os valores das concentrações obtidas através do *software* PMWIN, verifica-se que a combinação de transporte advectivo com esquema de solução das diferenças finitas (ID = 4) é a que mais se aproxima dos resultados obtidos através do *software* RBCA aos 100, 150 e 200 metros. Aos 250 metros, esta é a combinação que mais se afasta dos resultados do RBCA, no entanto, a sua diferença em relação às restantes combinações é diminuta (cerca de $0,03 \times 10^{-2}$ mg/l). Os resultados utilizados no cálculo do índice de perigosidade e risco cancerígeno são os apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Concentrações (mg/l) utilizadas na avaliação de risco para cada recetor

Distância (metros)	Tempo (anos)							
	1 a 1.2		1.4 a 1.6		1.9 a 2.1		2.4 a 2.6	
	RBCA	PMWIN	RBCA	PMWIN	RBCA	PMWIN	RBCA	PMWIN
100	1.00E-02	7.34E-02						
150			1.90E-03	3.82E-02				
200					4.50E-04	2.31E-02		
250							1.30E-04	1.61E-02

4.3.2 Índice de perigosidade e risco cancerígeno

Após a avaliação da exposição e da toxicidade, segue-se a caracterização do risco através da determinação do índice de perigosidade (IP) e do risco cancerígeno (RC) provocados pela ingestão de água subterrânea contaminada por PCE. Estes valores diferem caso o recetor seja adulto ou criança, segundo o comportamento dos gráficos representados na Fig. 4.8 e Fig. 4.9.

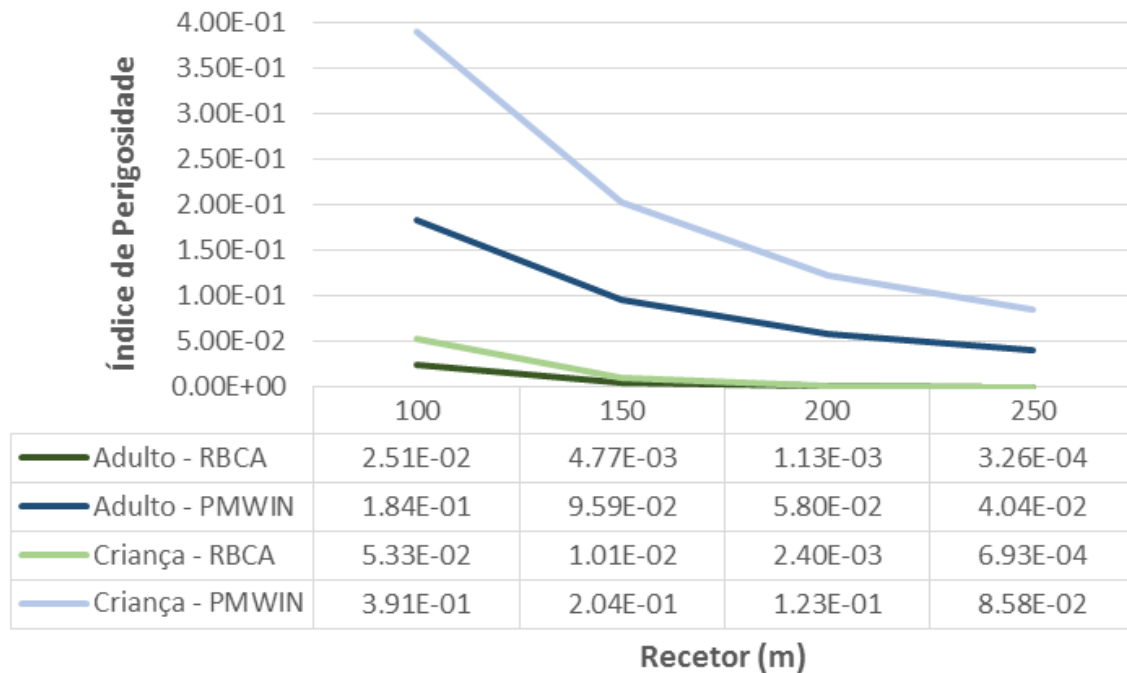


Fig. 4.8 - Índice de perigosidade vs recetor (metros)

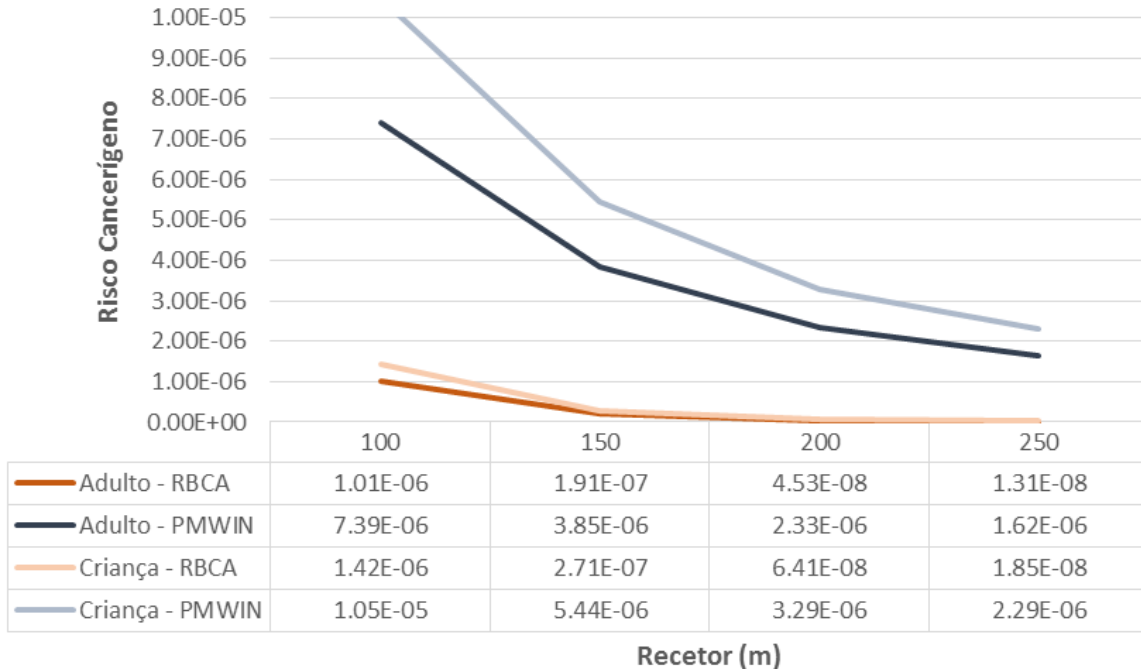


Fig. 4.9 - Risco cancerígeno vs recetor (metros)

O perigo ocorre caso o valor do IP seja superior a 1, enquanto o risco cancerígeno apenas existe quando o valor do RC é superior a 1×10^{-6} . Ao analisar as figuras anteriores, verifica-se que:

- As curvas do IP e do RC seguem o comportamento das concentrações obtidas através dos *softwares*, aproximadamente logarítmico;
- Em nenhum cenário considerado existe perigosidade;
- Independentemente do *software* utilizado, existe sempre risco cancerígeno para os recetores que se encontram localizados a 100 metros da fonte de contaminação.
- Aos 150, 200 e 250 metros existe risco cancerígeno para as concentrações calculadas através do *software* PMWIN, ao contrário do que acontece com as concentrações calculadas através do *software* RBCA, onde deixa de existir risco cancerígeno.
- A diferença dos valores de IP e RC, para adulto e criança, obtidos através dos *softwares* PMWIN e RBCA é de cerca de 86% aos 100 metros, 95% aos 150 metros, 98% aos 200 metros e 99% aos 250 metros. Em média, os valores obtidos através do RBCA estão desfasados dos valores obtidos através do PMWIN em cerca de 95%.
- Apesar de, em percentagem, a diferença de valores de IP e RC aumentar à medida que cresce a distância do recetor à fonte de contaminação, em termos absolutos esta diferença diminui.

5 CENÁRIO II - MEIO HETEROGÊNICO

5.1 Enquadramento geológico e hidrogeológico

Segundo a carta geológica de Portugal (folha 34C, escala 1:50.000), a área de estudo localiza-se numa formação sedimentar composta por calcários e margas do “*Belasiano*” (C²_{AC}), datada do Albiano ao Cenomaniano Inferior/Médio. A área é ainda atravessada por um dique ígneo alterado e/ou não identificado, pertencente à rede de diques da área costeira entre Oeiras, a Este, e Cabo Raso, a Oeste (eGiamb, 2013).

Os trabalhos de prospeção na área em estudo decorrem desde de 2009, com o objetivo de avaliar a contaminação dos solos e águas subterrâneas. Em 2013, ao interpretar os *logs* das sondagens, a eGiamb distinguiu três unidades geológicas distintas:

- “Rochas carbonatadas, altamente alteradas, caracterizadas por fracturação intensa, tectonizadas, ligeiramente carsificadas e possivelmente afetadas por metamorfismo de contacto, resultante do aquecimento provocado pela intrusão das rochas basálticas, posteriormente reativado e preenchido com material carbonatado secundário”;
- “Dique basáltico alterado à superfície”;
- “Calcários margosos intercalados com argilas arenosas”, correspondentes à sequência sedimentar multicamada.

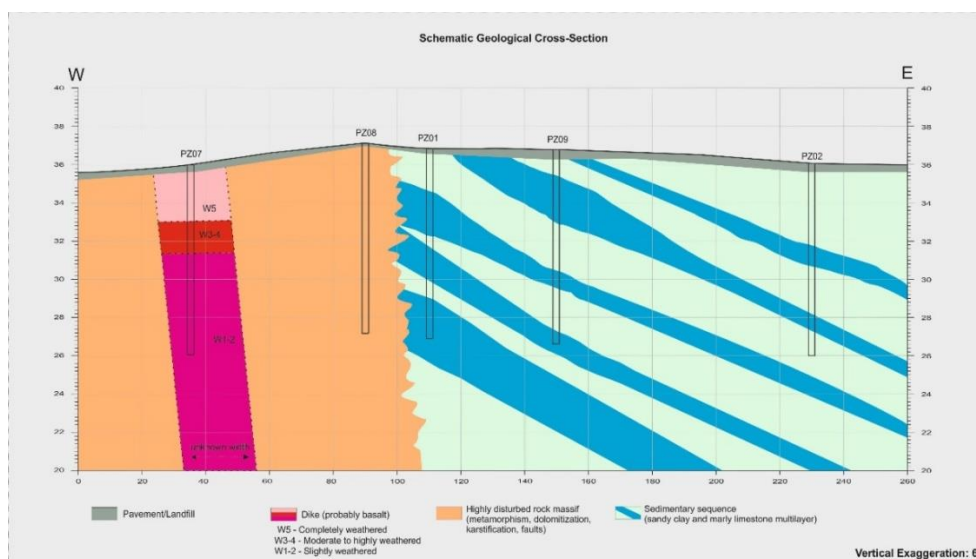


Fig. 5.1 - Corte geológico da área de estudo (eGiamb, 2013)

O local apresenta diversos sistemas hidrogeológicos, que podem ser de maior ou menor importância (Almeida *et al.*, 2000). Nesta região, os aquíferos são constituídos por diversas litologias, que variam desde calcários a arenitos, sendo afetados por falhas e intrusões de rochas ígneas (Ramalho *et al.*, 2001). O aquífero presente na área de estudo pode ser definido como “multicamada (poroso/carsificado), geralmente confinado e profundo, acompanhado por um sistema superficial de rochas vulcânicas fissuradas, que provavelmente funcionam como um contacto hidráulico com as águas do Tejo” (eGiamb, 2013).

Após algumas campanhas de amostragem e monitorização, foi possível chegar a conclusões importantes (eGiamb, 2013):

- Os valores de condutividade hidráulica medidos indicam que o local pode ser dividido em duas zonas hidrogeológicas distintas. A zona W, composta por rochas carbonatas altamente alteradas, apresenta média a alta condutividade hidráulica (10^{-4} a 10^{-5} m/s), enquanto a zona E, correspondente à sequência sedimentar multi-camada de argila arenosa e calcários margosos, apresenta baixa condutividade hidráulica (10^{-7} a 10^{-8} m/s);
- A zona W responde com maior eficiência a períodos de precipitação, sugerindo a existência de dois aquíferos;
- O fluxo subterrâneo tem duas componentes: o fluxo principal que tende para SE (com um gradiente hidráulico entre 0.020 e 0.025) e o fluxo secundário para SW e S (com um gradiente hidráulico entre 0.010 e 0.015);
- Os calcários podem encontrar-se em processo de dolomitização, melhorando a sua permeabilidade e porosidade.

5.1.1 Modelo geológico simplificado

Os meios geológicos podem ser classificados como homogêneos se a escala de homogeneidade for suficientemente grande (Lencastre, 1996). A simplificação do modelo geológico pretende mostrar, no mínimo, o efeito das grandes heterogeneidades do meio. Neste caso considera-se que as grandes unidades abrangem diversas litologias e que, por sua vez, as propriedades geológicas e hidrogeológicas são médias. Assim, a partir da reinterpretação dos *logs* das sondagens realizou-se uma interpretação que permitiu concluir sobre a possibilidade de três modelos geológicos hipotéticos (Tabela 5.1):

- O **modelo 1** é modelo mais discriminado, sendo as unidades individualizadas da seguinte forma: aterro, intercalação de calcário margoso com argila arenosa, argila arenosa, argila + argila margosa, margosa, calcário margoso e calcário dolomítico + calcário compacto.

- No topo da sequência que representa a intercalação de calcário margoso com argila arenosa (zona E) surge, na grande maioria das sondagens, uma camada de argila arenosa de espessura variável no topo da mesma. Uma vez que esta camada pode correlacionar-se com a camada de argila arenosa presente na Zona W da área de estudo, classifica-se esta unidade como um todo, surgindo o **modelo 2**.
- O **modelo 3** é uma simplificação do modelo 2, agrupando as unidades 3 e 4 e as unidades 5 e 6 em duas novas unidades.

Tabela 5.1 - Modelos geológicos simplificados 1, 2 e 3

Litologia	Modelo 1		Modelo 2		Modelo 3	
	Unidade	Zona	Unidade	Zona	Unidade	Zona
Aterro	0	E + W	0	E + W	0	E + W
Intercalação de calcário margoso com argila arenosa	1	E	2	E	2	E
Argila arenosa	2	W	1	E + W	1	E + W
Argila + argila margosa	3		3	W	3	W
Marga	4		4			
Calcário margoso	5		5			
Calcário dolomítico + calcário compacto	6		6	4		

Os modelos encontram-se subdivididos em duas zonas (W e E) devido às propriedades hidrogeológicas do meio, nomeadamente, a condutividade hidráulica demarcada pelas diferenças entre as litologias calcárias, margosas e arenosas. Seguindo esta interpretação prévia, opta-se por um modelo geológico simplificado (Fig. 5.2) constituído por cinco unidades com funcionamento hidráulico e características hidrogeológicas potencialmente distintas:

- A unidade 0 representa o aterro de construção e engloba diferentes espessuras de diversos materiais de construção: betuminoso, *tout-venant*, brita calcária, gravilha e solo de jardim.
- A unidade 1, constituída por argila arenosa, está representada na maioria da área de estudo.
- A unidade 2 surge apenas na zona E da área de estudo. Esta sequência sedimentar é composta pela intercalação de calcários margosos com argilas arenosas, correspondente à Formação de Caneças.
- As unidades 3 e 4 estão presentes na zona W da área e estudo. A unidade 3, constituída por argila, argila margosa e marga, representa o dique alterado e as rochas adjacentes que sofreram metamorfismo de contacto provocado pela intrusão. A unidade 4 engloba uma sequência de calcários (margosos, dolomíticos e compactos), intercalados de várias formas e com espessuras distintas.

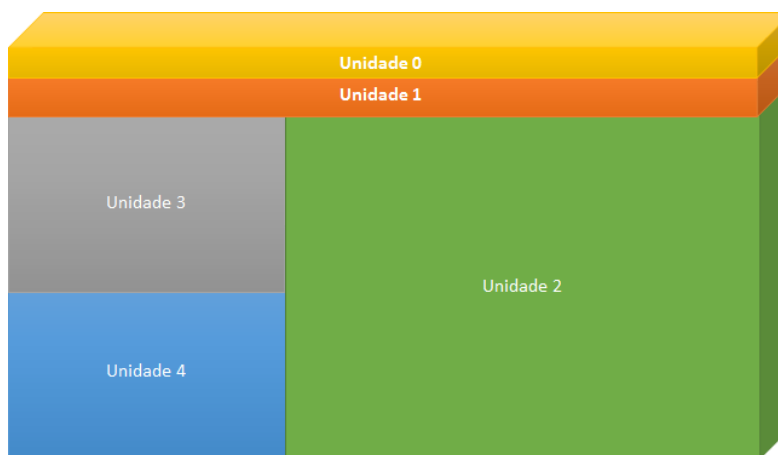


Fig. 5.2 - Modelo geológico simplificado 3

5.1.2 Modelação das superfícies geológicas

A modelação do fluxo subterrâneo através do *software* PMWIN necessita das superfícies que delimitam o topo e base de cada camada (neste caso, unidade). Como a espessura das unidades geológicas é variável, recorreu-se à modelação matemática das superfícies das mesmas.

A espessura da unidade 2 corresponde lateralmente à soma das espessuras das unidades 3 e 4, admitindo-se quatro camadas na modelação do fluxo subterrâneo. As superfícies modeladas foram o Topo 0, Base 0, Base 1, Base 2 e Base 3, cuja correspondência com o topo e base de cada camada e respetivas unidades é discriminada pela Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Correspondência entre topos e bases das camadas e unidades e superfícies equivalentes

Camada	Unidade	Topo da camada	Base da camada	Superfícies equivalentes
1	Unidade 0	Topo 0	Base 0	Topo 0 = Topografia Base 0 = Topo 1
2	Unidade 1	Base 0	Base 1	Base 0 = Topo 1 Base 1 = Topo 2
3	Unidade 2+3	Base 1	Base 3	Base 1 = Topo 2 = Topo 3 Base 3 = Topo 4
4	Unidade 2+4	Base 3	Base 2	Base 3 = Topo 4 Base 2 = Base 4

A base das unidades 2 e 4 variaram consoante a profundidade das sondagens, aproximadamente entre 10 e 20 metros. Sabe-se que a unidade 4 estende-se em profundidade, no entanto, devido ao número de observações ser insuficiente, considera-se que a base da unidade 4 corresponde à base da unidade 2.

A modelação das superfícies foi realizada através de estimação por Krigagem Normal (KN), utilizando exclusivamente a variabilidade dos dados. Os dados utilizados são as cotas (em metros) do topo e base das

unidades nos pontos (sondagens) onde ocorrem, exceto a Base 1, onde se consideram todos os pontos. Nos pontos onde não surge a unidade 1, define-se a Base 1 como o Topo 1 e, conseqüentemente, a Base 0. Os dados utilizados, a sua análise univariada e as superfícies estimadas são apresentadas nos apêndices I, II e III.

A dimensão da malha de blocos utilizada na estimação é ajustada em função dos dados disponíveis e da malha considerada para a modelação do fluxo subterrâneo no PMWIN. A dimensão dos blocos é de 25x25 metros que, apesar de ser grosseira, diminui o erro associado à estimação dos blocos vizinhos. As unidades 0 e 1 são as que consideram maior área, 275 por 275 metros, enquanto a base da unidade 2 é a que apresenta menor dimensão, 175 por 125 metros (Fig. 5.3).

Com a abordagem geostatística utilizada pretendeu-se modelar as tendências geoespaciais presentes no modelo e que são expressas através das fronteiras entre as distintas unidades geológicas estabelecidas pela interpretação prévia.

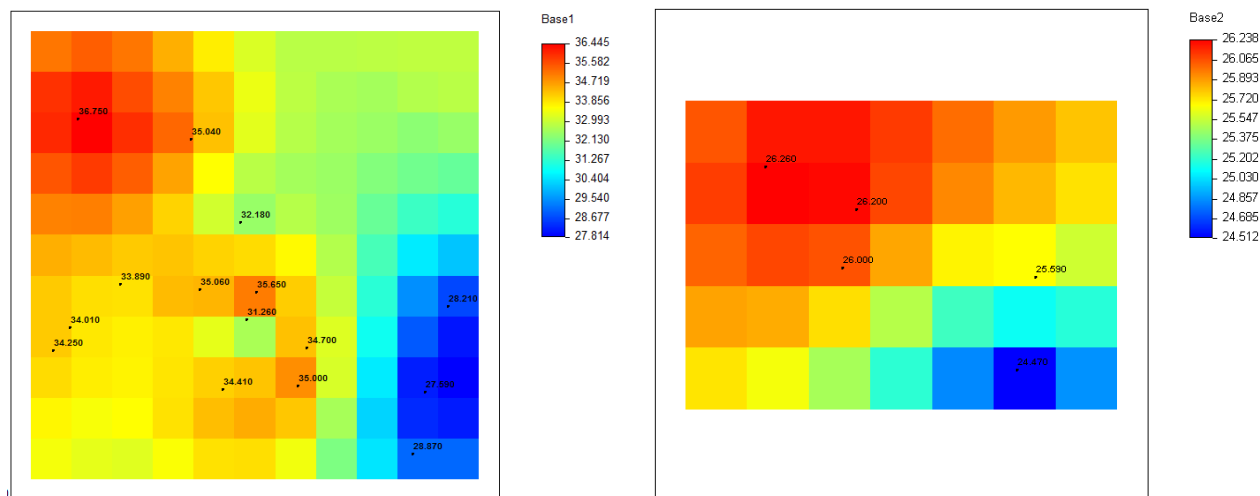


Fig. 5.3 - Superfícies estimadas por KN - Base 1 (esquerda) e Base 2 (direita)

Para considerar os recetores (localizados *ex-situ*) na análise de risco surge a necessidade de efetuar um ajustamento geométrico da malha, expandindo-a para 350 por 350 metros (14x14 blocos). Esta expansão dá-se para Sul e Este, realizando-se os seguintes ajustes:

- Apesar da divisão entre a zona W e E não ser exatamente perpendicular, assume-se que a área à esquerda da Base 2 corresponde à zona W e a restante à zona E;
- O valor da cota presente nas extremidades (S e E) da malha das superfícies estimadas é o considerado na área expandida;

- Os valores da Base 1 não devem ser superiores à Base 0. Este facto leva a que seja necessário ajustar três valores da Base 1 para o valor da cota da Base 0, no mesmo local;
- No modelo hidrogeológico são consideradas quatro camadas, cujas camadas 3 e 4 variam lateralmente, de unidade 3 para 2 e de unidade 4 para 2, respetivamente. Assim, na Base 3 e na Base 2 é necessário considerar um valor para a restante área;
- Na Base 3 assume-se um valor de 27.5 metros na zona E, ou seja, um valor igual ou inferior ao mínimo da Base 1 (27.86 m) e superior ao mínimo da Base 2 (24.51 m).
- Na Base 2 assume-se um valor de 25.5 metros na zona W, ou seja, um valor igual ou inferior ao mínimo da Base 3 (25.57 m).

5.2 Modelação hidrogeológica

O modelo hidrogeológico é construído com maior detalhe no *software* PMWIN, onde para modelar o fluxo subterrâneo é necessário definir uma malha. Para diminuir os erros associados aos poucos dados existentes na área em estudo e realizar uma análise de risco considerando os recetores fora da zona contaminada, considera-se uma malha de 350 por 350 metros (14 por 14 blocos), cujos blocos têm uma dimensão de 25 por 25 metros. O período de tempo considerado é de 3 anos (9.46728×10^7 segundos).

Segundo os resultados dos ensaios de condutividade hidráulica (*slug test*) realizados em quatro piezómetros (eGiamb, 2013), a área em estudo pode, concetualmente, dividir-se em duas zonas: a zona W (unidade 0, 1, 3 e 4), que apresenta média a alta condutividade hidráulica (10^{-4} a 10^{-5} m/s), e a zona E (unidade 0, 1 e 2), que apresenta baixa condutividade hidráulica (10^{-7} a 10^{-8} m/s). A condutividade hidráulica e a porosidade efetiva atribuídas a cada unidade (Tabela 5.3) têm em conta a litologia, a presença de nívéis ou inclusões (argilosas a calcárias), a fracturação, a alteração e os valores de condutividade hidráulica ($K_h = K_x = K_y$) medidos *in situ* em cada piezómetro:

- PZ9 (unidade 0 + 1 + 2) – $K_h = 1.63 \times 10^{-8}$ m/s
- PZ10 (unidade 0 + 2) – $K_h = 1.1 \times 10^{-7}$ m/s
- PZ11 (unidade 0 + 3 + 4) – $K_h = 2.38 \times 10^{-5}$ m/s
- PZ13 (unidade 0 + 1 + 4) – $K_h = 9.12 \times 10^{-5}$ m/

1	PZ11			PZ5										
2														
3														
4					PZ6									
5	PZ15													
6		PZ7		PZ8		PZ12								
7	PZ13				PZ1					PZ4				
8							PZ9							
9					PZ14		PZ10							
10									PZ2					
11									PZ3					
12														
13														
14														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Fig. 5.4 - Localização dos piezômetros na malha – zona W (azul) e zona E (amarelo)

Tabela 5.3 - Propriedades hidrogeológicas das unidades

Unidade	Litologia	Presença de:	Fraturação	Alteração	K_h (m/s)	n_e (%)
0	Solo, brita calcária e gravilha	---	---	---	10^{-3} a 10^{-5}	20 a 25
1	Argila arenosa e silto-arenosa, argila e areia	Fragmentos calcários (cm);	---	---	10^{-9} a 10^{-7}	10 a 12
2	Argila, argila arenosa, calcário argiloso e margoso	---	Mediana	Pouco alterado	10^{-8} a 10^{-7}	5 a 7
3	Argila margosa e marga (por vezes calcária e dolomítica)	Níveis argilosos, argilo-arenosos e calco-margosos; clastos calcários (cm) e quartzosos; zonas indicadoras da alteração da água;	---	---	10^{-6} a 10^{-5}	8 a 15
4	Calcário margoso, calcário (por vezes dolomítico e dolomítico margoso) e material detrítico (argila, areia e seixos)	Dissolução e carsificação; nódulos siliciosos; níveis de areia argilosa, argila silto-arenosa, argila e marga; níveis fossilíferos; óxidos de manganês;	Normal a fraturado	---	10^{-5} a 10^{-4}	13 a 25

As propriedades hidrogeológicas utilizadas são físicas e químicas (Tabela 5.4). Os valores de porosidade e condutividade hidráulica são médios e têm como base os intervalos definidos anteriormente (Tabela 5.3). Por definição, a condutividade hidráulica vertical (K_v) é 10 vezes inferior à K_h nas unidades 3 e 4, devido à presença de zonas de dissolução e carsificação, enquanto nas restantes unidades a K_h é igual à K_v . No RBCA admite-se a K_h da unidade 0 na camada 1 (1×10^{-4} m/s), a K_h da unidade 3 na camada 3 (5×10^{-6} m/s) e a K_h da unidade 4 na camada 4 (5×10^{-7} m/s), a porosidade efetiva é de 22.5% na camada 1, 12% na camada 3 e de 19% na camada 4.

No PMWIN considera-se ainda o efeito de “leakance” vertical (drenância), um parâmetro que controla o fluxo vertical em unidades confinadas, definindo o grau de conexão entre aquícludos ou aquípardos. Este parâmetro tem especial importância, uma vez que permite simular os escoamentos na vertical nos locais onde não existem vazios, como em formações de matriz siltosa, argilosa ou margosa.

Tabela 5.4 - Propriedades hidrogeológicas do meio

Propriedades	Unidades	Valor					Fonte bibliográfica
		0	1	2	3	4	
Unidade geológica	---	0	1	2	3	4	---
Condutividade hidráulica horizontal - K_h	m/s	1×10^{-4}	1×10^{-8}	5×10^{-8}	5×10^{-6}	5×10^{-5}	---
Condutividade hidráulica vertical - K_v	m/s	1×10^{-4}	1×10^{-8}	5×10^{-8}	5×10^{-7}	5×10^{-6}	---
Porosidade - N_e	%	22.5	11	6	12	19	---
Tipo de camadas/aquíferos	---	2	2	0	0	0	---
<i>Leakage</i>		1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	---
Ph	---	7					RBCA
Fração de carbono orgânico (meio saturado) - f_{oc}	---	0.001					RBCA
Densidade aparente do solo (meio saturado) - ρ_e	g/m ³	1.7×10^6					RBCA

As camadas foram classificadas em função das suas propriedades hidrogeológicas como tipo 2 (confinada/não confinada com a transmissividade constante) e tipo 0 (confinada). As duas primeiras camadas (unidade 0 e 1) são do tipo 2, enquanto as camadas 3 e 4 (unidade 2, 3 e 4) são do tipo 0.

A recarga do meio é de 0.5544×10^{-8} m/s, sendo este valor 20% da média da precipitação total ocorrida entre 2003 e 2013 na região de Lisboa. No entanto, devido à reduzida dimensão do modelo e à inexistência de condições fronteira que representem adequadamente as saídas de água do mesmo, a utilização da recarga provoca uma grande carga hidráulica no sistema, não sendo considerada por esse motivo no cenário II.

O gradiente hidráulico (i) é determinado em função da variação do nível freático ao longo da área. A piezometria medida varia entre os 35.5 metros (NW) e os 30.9 metros (SE), sendo o valor médio de 33.3 metros (Tabela 5.5). Os piezômetros 12 e 14 são multinível, correspondendo às seguintes profundidades: PZ12A de 1 a 8 metros; PZ12C de 14 a 16 metros; PZ12D de 18 a 20 metros; PZ14A de 1 a 8 metros; PZ14B de 10 a 11 metros; PZ14C de 13 a 15 metros e; PZ14D de 19 a 20 metros.

Tabela 5.5 - Nível freático medido em cada piezômetro

Piezômetro	Nível freático (metros)
PZ1	34.0
PZ2	31.4

Piezómetro	Nível freático (metros)
PZ3	30.9
PZ4	32.3
PZ5	35.5
PZ6	32.3
PZ7	34.1
PZ8	34.4
PZ9	33.4
PZ10	33.1
PZ11	35.0
PZ12A	32.3
PZ12C	32.0
PZ12D	32.0
PZ13	33.4
PZ14A	33.6
PZ14B	33.5
PZ14C	32.1
PZ14D	32.1
PZ15	34.4
Média	33.3

Para a modelação do fluxo subterrâneo através do *software* PMWIN, considera-se que toda a área de estudo (nas quatro camadas) tem a altura piezométrica de 33 metros e que, na localização dos piezómetros, estão presentes os valores das piezometrias medidas *in situ*. Nos piezómetros multinível assume-se o valor médio de 32.1 metros para o PZ12 e de 32.8 metros para o PZ14. Devido ao aumento da área considerada, admite-se ainda uma zona com piezometria de 30 metros localizada a SE da área de estudo, estando de acordo com a tendência evidenciada pelos níveis medidos. No *software* RBCA o gradiente hidráulico é único, com o valor de 0.01 m/s.

35	33	33	35.5	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
33	33	33	33	32.3	33	33	33	33	33	33	33	33	33
34.4	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
33	34.1	33	34.4	33	32.1	33	33	33	33	33	33	33	33
33.4	33	33	33	34	33	33	33	33	33	32.3	33	33	33
33	33	33	33	33	33	33.4	33	33	33	33	33	33	33
33	33	33	33	32.8	33	33.1	33	33	33	33	33	33	33
33	33	33	33	33	33	33	33	33	31.4	33	33	33	33
33	33	33	33	33	33	33	33	33	30.9	33	33	33	33
33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	30
33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	30	30
33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	30	30	30

Fig. 5.5 - Alturas piezométricas iniciais (metros) na malha considerada

No PMWIN, a modelação do fluxo subterrâneo pode ser observada a partir dos vetores de velocidade do fluxo e pelo andamento das linhas piezométricas. Os vetores de velocidade indicam que o sentido varia ao longo do espaço consoante a piezometria inicial, no entanto, convergindo para a zona W da área de estudo, onde as propriedades hidrogeológicas das unidades permitem uma maior movimentação da água subterrânea. Na zona E o movimento do fluxo é praticamente inexistente, uma vez que a unidade 2 (presente nas camadas 3 e 4) apresenta valores de condutividade hidráulica e porosidade efetiva baixos.

Na Fig. 5.7 verifica-se que o sentido do fluxo no plano x e y não é concordante com o calculado a partir das linhas equipotenciais (NW-SE). Este facto deve-se a apenas terem sido considerados os níveis medidos *in situ*. No plano y (Fig. 5.6) os vetores de velocidade do fluxo a Este indicam que existe movimento vertical com sentido ascendente, provocado pelo efeito de leakage. A Oeste o sentido descendente é devido a maiores valores nas proporções de K_v/K_h , uma vez que o sistema tem funcionamento cársico e tem efeitos de permeabilidade provocados por fraturação.

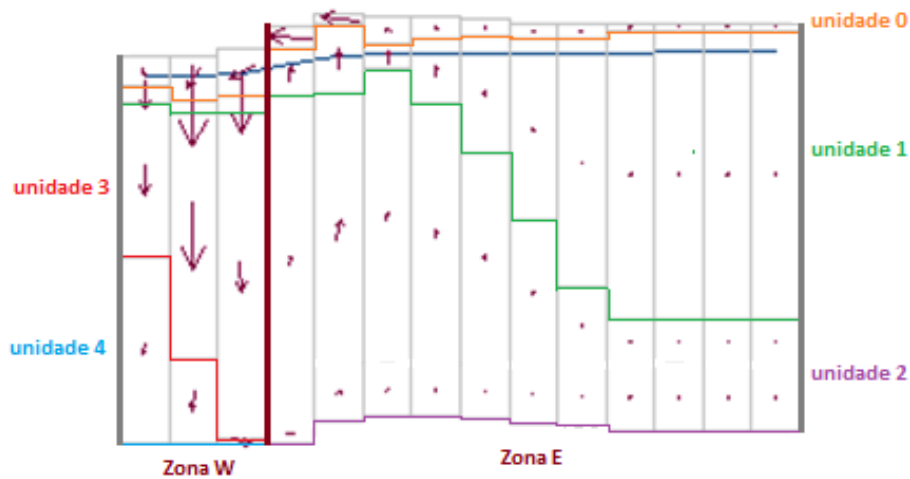
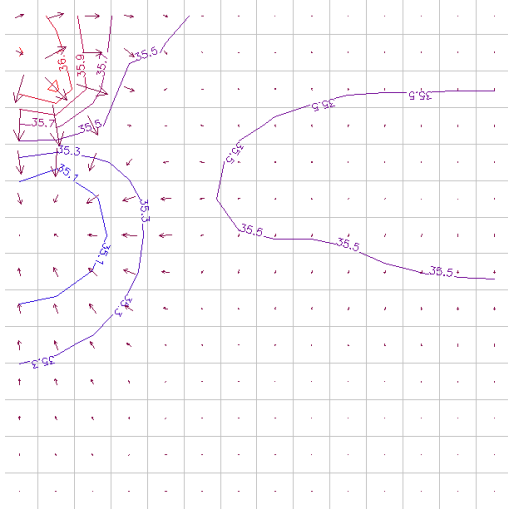
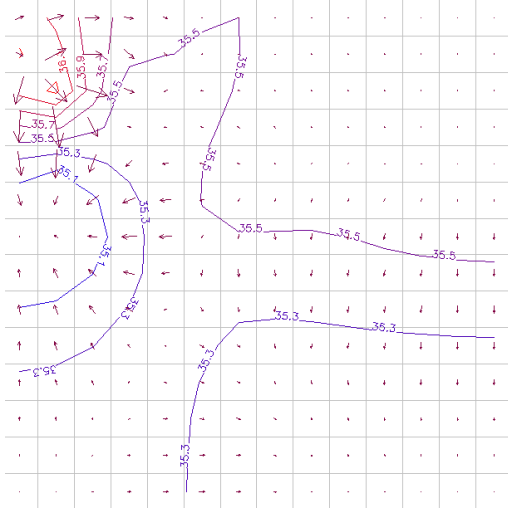


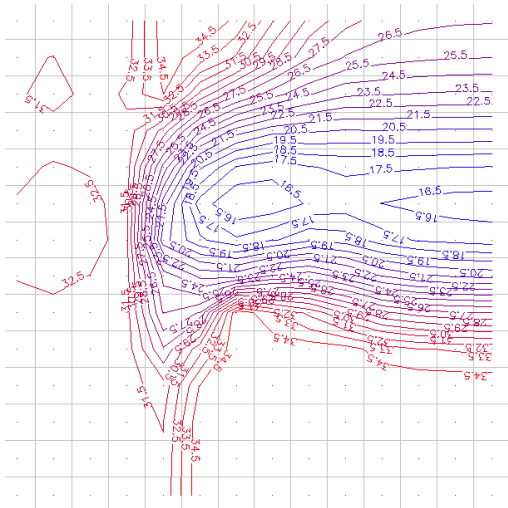
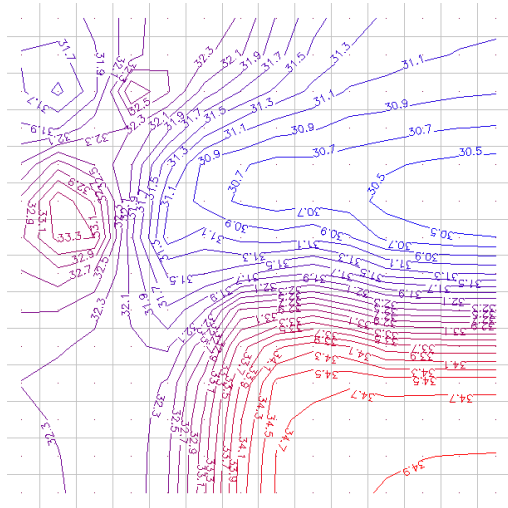
Fig. 5.6 - Seção do modelo de fluxo subterrâneo (MT3D/PMWIN) - projeção da coluna 7 e linha 7

As linhas piezométricas evidenciam, assim, que as zonas W e E do modelo, que apresentam propriedades hidrogeológicas distintas, indo de encontro aos objetivos do tipo de análise realizada. Os valores calculados encontram-se compreendidos entre os 34.9 e os 36.3 metros na camada 1 e entre os 16.4 metros e os 35.4 metros nas camadas mais profundas (camadas 3 e 4).

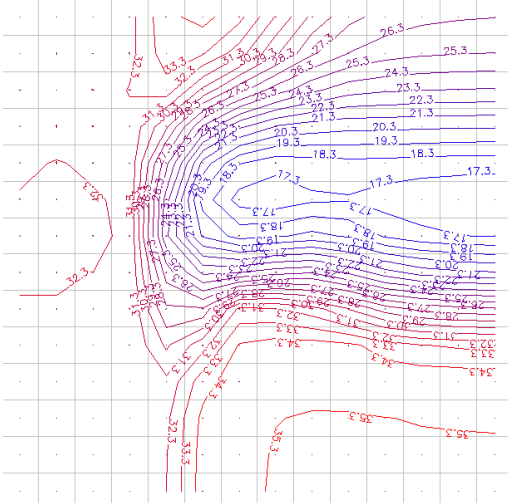
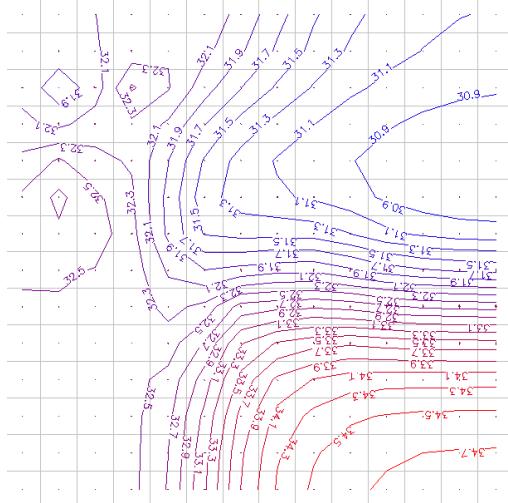
Ao modificar a condutividade hidráulica vertical e horizontal (K) da unidade 2 de 5×10^{-8} m/s para 1×10^{-6} m/s, pode-se observar o efeito que a heterogeneidade do meio provoca na movimentação do fluxo subterrâneo, principalmente no plano x e y. As piezometrias calculadas passam a variar entre os 30.7 e 34.8 na camada 3 e 4, mantendo o mesmo valor na camada 1. Apesar do valor da condutividade hidráulica ser superior ao intervalo estipulado na Tabela 5.3, as piezometrias calculadas a partir deste K vão de encontro às medidas *in situ*, principalmente aos valores medidos nos piezômetros multinível, que indicam um aquífero profundo com níveis na ordem dos 32 metros. Assim, o modelo considerado será o último, com valor de K igual a 1×10^{-6} m/s para a unidade 2.



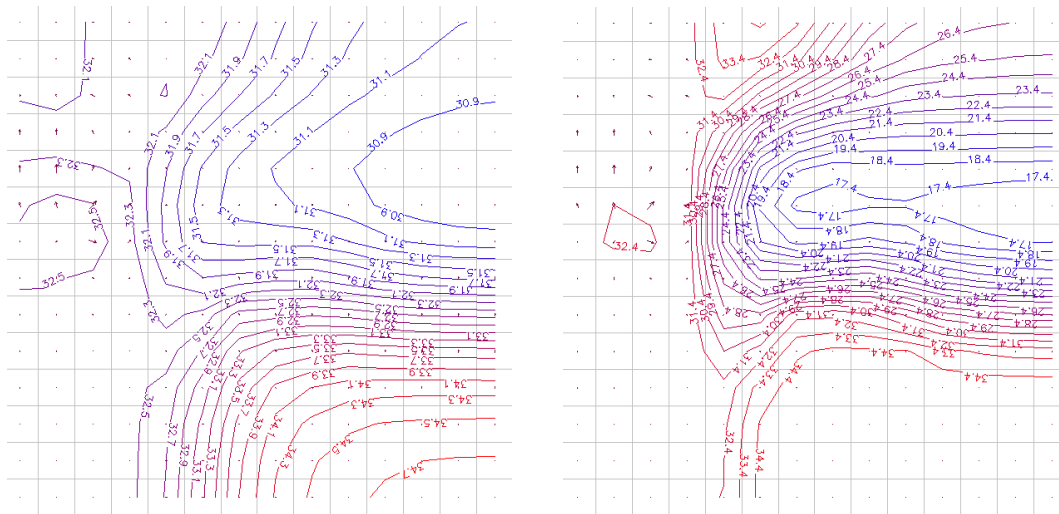
Camada 1



Camada 2



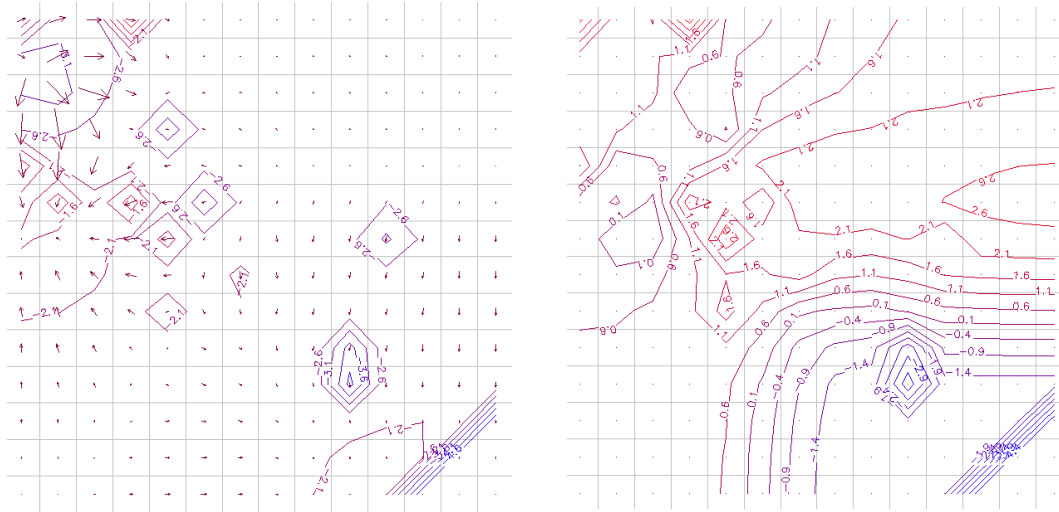
Camada 3



Camada 4

Fig. 5.7 - Variação no fluxo subterrâneo provocado pela alteração da K da unidade 2 – 1×10^{-6} m/s (esquerda) e 5×10^{-8} m/s (direita)

O rebaixamento, representado pela Fig. 5.8, indica que apesar de não existirem condições fronteiras no modelo, as piezometrias iniciais medidas funcionam como tal.



Camada 1

Camada 2

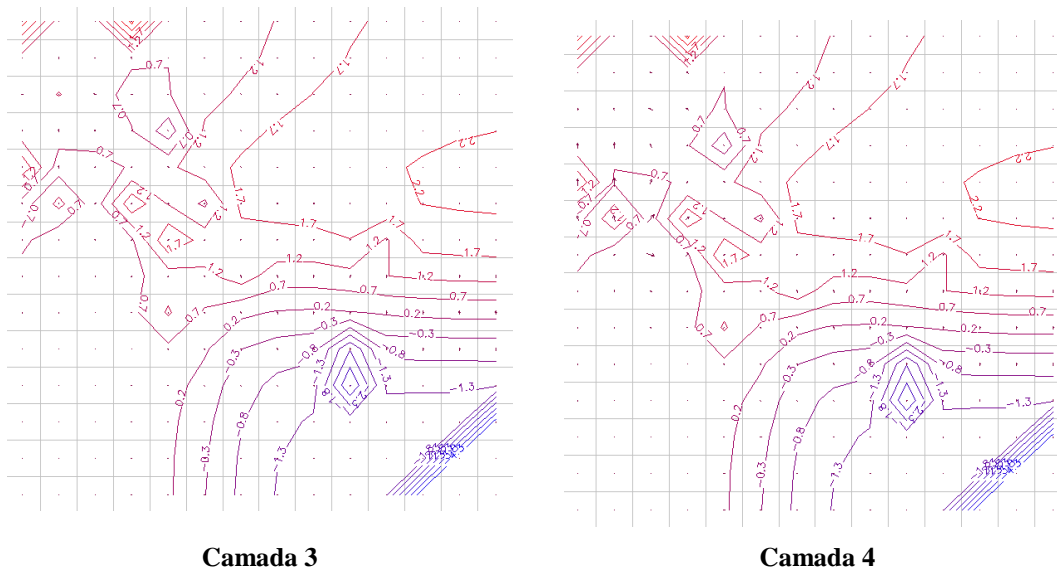


Fig. 5.8 - Rebaixamento das piezometrias nas camadas

5.3 Modelação do transporte reativo

A área onde decorre o cenário II é uma zona industrializada. A contaminação presente resulta das várias atividades desenvolvidas ao longo dos anos, destacando-se a galvanoplastia. Este processo, atualmente em desuso, tem como objetivo revestir metais para evitar a sua corrosão.

Ao longo das várias campanhas realizadas, verificou-se que as concentrações mais elevadas de contaminantes nas águas subterrâneas são ao nível dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), nomeadamente: o tetracloroetileno, o tricloroetileno, o cis-1,2-dicloroetileno, o trans-1,2-dicloroetileno, o cloreto de vinilo e o clorofórmio. Na última campanha realizada, todos os compostos foram detetados pontualmente, exceto o tricloroetileno e tetracloroetileno que foram detetados em todos os piezómetros. No entanto, o cis-1,2-dicloroeteno, o tetracloroetileno e o tricloroetileno foram os únicos que excederam o valor de referência de 17 µg/l estabelecido pelas diretrizes de Ontário (OMEE, 2011), considerando um uso industrial/comercial da propriedade em condições de águas subterrâneas não potáveis e solos com textura média e fina.

5.3.1 Modelo concetual de contaminação

Devido aos objetivos da presente dissertação, a modelação do transporte reativo no cenário II considera uma única espécie, o tetracloroetileno (PCE). Este composto foi o único detetado em todos os piezómetros em todas as campanhas, apresentando sempre as concentrações mais elevadas. Na última campanha, este foi detetado acima do valor de referência (17 µg/l) em seis piezómetros (Tabela 5.6). As suas propriedades físico-químicas são discriminadas no capítulo 2.1.3.

Tabela 5.6 - Concentração ($\mu\text{g/l}$) de PCE em cada piezômetro

Piezômetro	Concentração ($\mu\text{g/l}$)
Valor de referência	17
PZ1	53
PZ2	1.2
PZ3	1.7
PZ4	1
PZ5	2.6
PZ6	50
PZ7	1.3
PZ8	5200
PZ9	8.8
PZ10	19
PZ11	1.5
PZ12A	58
PZ12C	49
PZ12D	80
PZ13	13
PZ14A	80
PZ14B	64
PZ14C	31
PZ14D	21
PZ15	15

De acordo com as concentrações de PCE acima do valor de referência, a fonte de contaminação tem uma dimensão de aproximadamente 100 por 150 metros, com o centro localizado nas coordenadas (300, 370). Considerando o cenário mais pessimista, admite-se que a fonte de contaminação é contínua e que a pluma tem uma concentração inicial de $5200 \mu\text{g/l}$, ou seja, 0.52 g/m^3 . A ligação entre a fonte e os recetores realiza-se através do fluxo subterrâneo (Fig. 5.9).

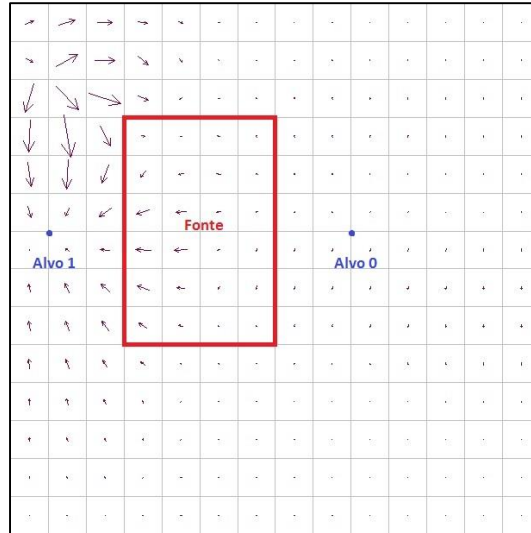


Fig. 5.9 - Modelo conceitual de risco na camada 1– fonte, trajeto (vetores de velocidade) e alvos

Os recetores/alvos são adultos e crianças que utilizam a água subterrânea para consumo (uso residencial) localizados a 50 metros, a Oeste e Este, da fonte de contaminação. Como as camadas mais produtivas são as camadas 3 e 4, consideram-se mais dois recetores em profundidade. A localização dos quatro recetores é dada pela Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Localização dos recetores (zona, camada e coordenadas)

Recetor	Zona	Camada	Coordenadas
0	E	1	(400,370)
1	W	1	(200, 370)
2	W	3	(200, 370)
3	W	4	(200, 370)

Uma vez que o *software* RBCA admite um meio geológico isótropo e advecção unidimensional, apenas é realizado a análise de risco para os alvos 1, 2 e 3, pois encontram-se no sentido do fluxo. Os cenários considerados para as camadas são realizados individualmente, admitindo os valores das propriedades hidrogeológicas das unidades presentes na zona W das camadas 1, 3 e 4. Admite-se ainda que a pluma de contaminação tem a mesma expressão em profundidade no RBCA, enquanto no PMWIN essa pluma é simulada de acordo com os vetores de velocidade determinados através do módulo MODFLOW. O Alvo 0 encontra-se no sentido oposto do fluxo subterrâneo, servindo como referência e sendo apenas considerado no *software* PMWIN.

5.3.2 Modelos de transporte

Os modelos de transporte advectivo, dispersivo e reativo condicionam o movimento do contaminante ao longo do fluxo subterrâneo. A reação química é igual à do cenário I, ou seja, decaimento de primeira ordem com retardação provocada pela isotérmica de sorção linear.

Os resultados obtidos pelo cenário I indicam que a combinação de transporte advectivo (ID) do *software* PMWIN que mais se aproxima do RBCA é o esquema de solução do método das diferenças finitas (ID 4), sendo por esse motivo o utilizado no presente cenário. O transporte dispersivo é dado pelos parâmetros da Tabela 5.8, calculados a partir do modelo da norma ASTM E-1739 (1995).

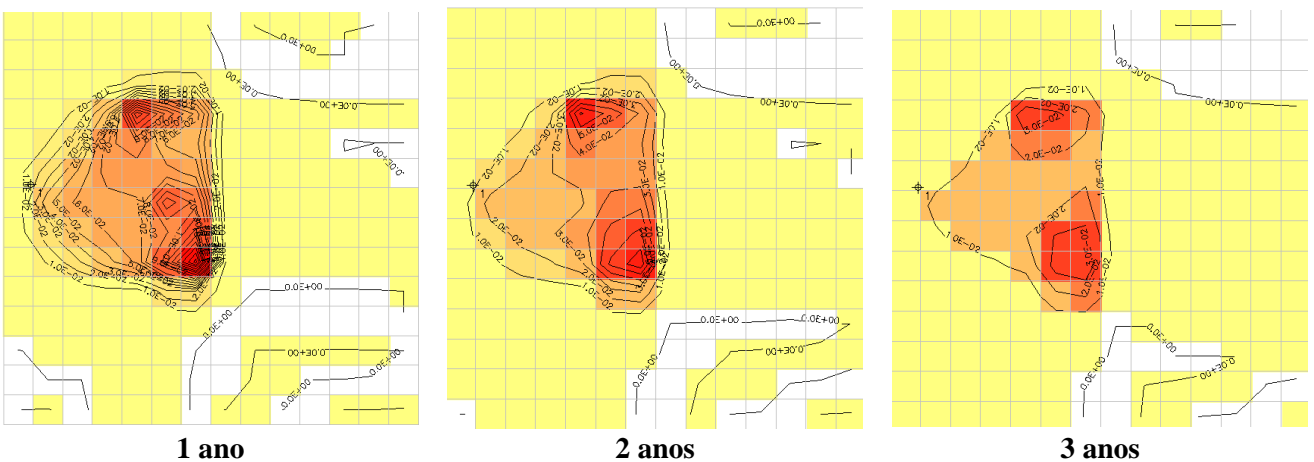
Tabela 5.8 - Parâmetros do transporte dispersivo

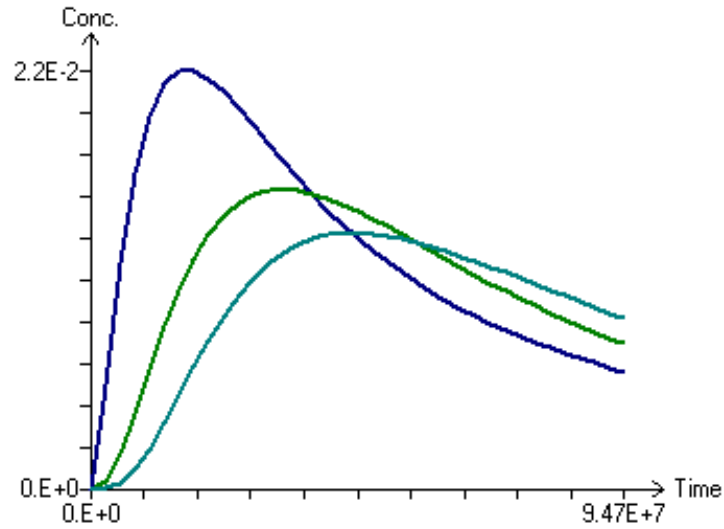
Parâmetros	Unidades	Valor
Dispersividade Longitudinal	metros	10
Dispersividade Transversa	metros	3.3
Dispersividade Vertical	metros	0.5
TRPT = DTH/DL	---	0.33
TRPV = DTV/DL	---	0.05

5.4 Avaliação do risco para a saúde humana

5.4.1 Concentrações do PCE nos recetores

As concentrações do contaminante nos vários recetores vão determinar exposição de cada recetor ao PCE. No PMWIN pode visualizar-se o andamento da pluma ao longo do tempo e do espaço (Fig. 5.10, Fig. 5.11 e Fig. 5.12) num período de 3 anos, dividido em 37 intervalos correspondentes a um mês (2.6298×10^6 segundos).

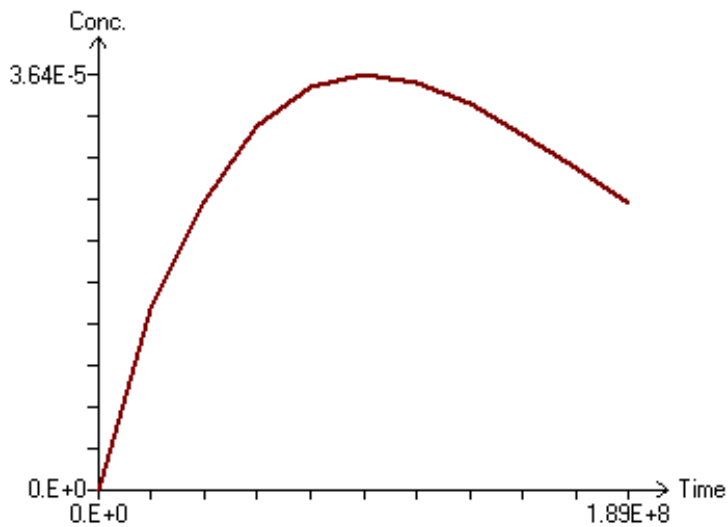




Legenda	
	Recetor 1
	Recetor 2
	Recetor 3

Fig. 5.13 - Gráfico “concentração (mg/l) vs tempo (s)” - Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)

O gráfico “concentração vs tempo” do recetor 0, localizado a Este da fonte contaminação, indica que ao fim de 3 anos este recetor ainda não atingiu a concentração máxima. Perlongando o tempo para 6 anos (1.89×10^8 segundos) verifica-se que a concentração máxima neste recetor ocorre entre os 1.4 e 1.5 anos com um valor de 3.64×10^{-5} mg/l (Fig. 5.14).



Legenda	
	Recetor 0

Fig. 5.14 - Gráfico “concentração (mg/l) vs tempo (s)” no recetor 0 - Método das diferenças finitas (PMWIN/MT3D)

As concentrações de PCE utilizados no cálculo do índice de perigosidade e risco cancerígeno são os apresentados na Tabela 5.9 - Concentrações (mg/l) utilizadas na avaliação de risco para cada recetor. Ao analisar as concentrações obtidas através dos dois *softwares* pode concluir-se que apenas o recetor 1 apresenta os resultados mais aproximados, enquanto no recetor a concentração é superior no PMWIN e no recetor 3 é superior no RBCA.

Tabela 5.9 - Concentrações (mg/l) utilizadas na avaliação de risco para cada recetor

Recetor	Camada	Tempo (anos)					
		0.5 a 0.6		0.9 a 1		1.4 a 1.5	
		PMWIN	RBCA	PMWIN	RBCA	PMWIN	RBCA
1	1	2.20E-02	2.70E-02				
2	2			1.58E-02	7.00E-03		
3	3					1.35E-02	1.90E-01

5.4.2 Índice de perigosidade e risco cancerígeno

A caracterização do risco provocado pela ingestão de água subterrânea contaminada por PCE faz-se através da determinação do índice de perigosidade (IP) e do risco cancerígeno (RC). Os valores destes índices são calculados através das equações e dados presentes no subcapítulo 3.5. O seu comportamento é dado pelos gráficos presentes na Fig. 5.15e Fig. 5.16.

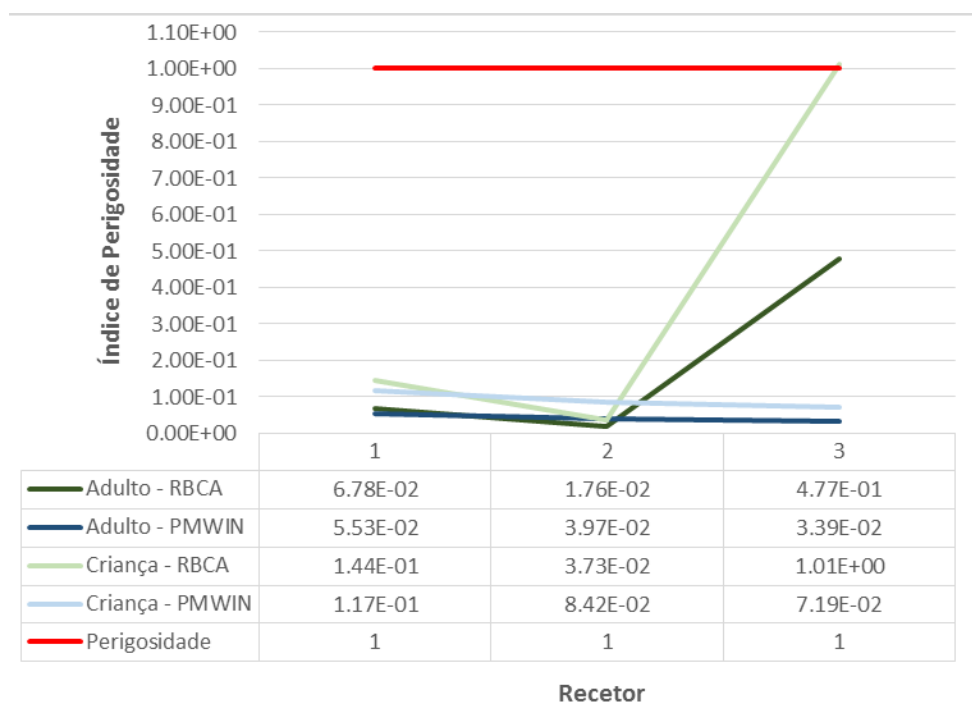


Fig. 5.15 - Índice de perigosidade vs recetor

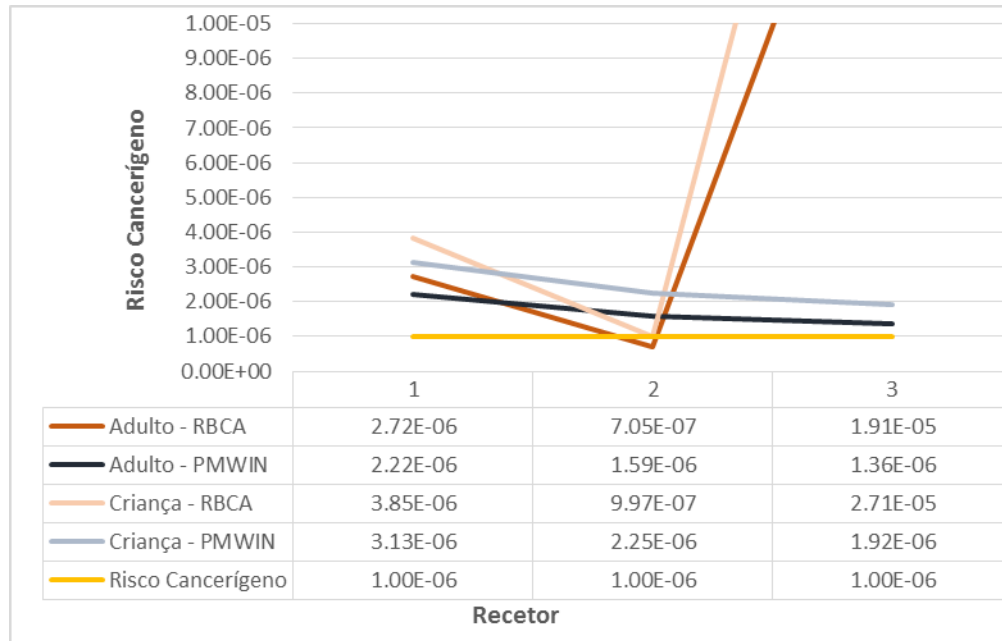


Fig. 5.16 - Risco cancerígeno vs receptor

Caso o valor do IP seja superior a 1 ocorre perigosidade, enquanto o risco cancerígeno existe quando o valor do RC é superior a 1×10^{-6} . Assim, verifica-se que:

- Os valores de RC e IP seguem o comportamento das concentrações determinadas através dos *softwares*.
- Os valores de RC e IP, tanto para adulto como para criança, calculados a partir das concentrações obtidas através do PMWIN seguem um comportamento decrescente linear. No RBCA o comportamento é oscilatório, de acordo com as alterações provocadas pelas propriedades hidrogeológicas assumidas.
- Existe perigosidade caso uma criança ingira de água subterrânea proveniente do local do receptor 3, com a concentração de PCE calculado através do RBCA.
- Existe risco cancerígeno em todos os cenários exceto no receptor 2 (adulto e criança) para valores determinados através do RBCA.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As concentrações obtidas através da aplicação da metodologia diferem segundo o *software* e o cenário (meio geológico homogêneo ou heterogêneo), influenciando a caracterização do risco e, conseqüentemente, as medidas de remediação a aplicar. Nos seguintes subcapítulos será realizada a comparação entre os *softwares* RBCA e PMWIN e os resultados obtidos (concentrações, índice de perigosidade e risco cancerígeno) nos dois cenários.

6.1 RBCA vs PMWIN

Admitindo o mesmo meio geológico, as principais causas que levam a que as concentrações obtidas nos dois *softwares* sejam distintas são as equações matemáticas utilizadas e os parâmetros/propriedades utilizados em cada *software*. A comparação entre os parâmetros de entrada é feita através da Tabela 6.1, verificando-se que as diferenças mais notórias são relativamente aos parâmetros hidrogeológicos e ao transporte advectivo, onde o *software* PMWIN utiliza uma abordagem mais complexa.

Através dos parâmetros hidrogeológicos utilizados é possível verificar-se que o RBCA admite um meio isotrópico ao contrário do PMWIN que, adicionalmente, considera os seguintes parâmetros: condutividade hidráulica vertical, *leakage*, número de camadas, tipo de camadas, morfologia das camadas (topo e base). No PMWIN é ainda possível adicionar recarga ao meio, considerando o balanço hídrico do local.

Tabela 6.1 - Comparação dos parâmetros de entrada dos *softwares* PMWIN e RBCA

	PMWIN	RBCA
Parâmetros hidrogeológicos	Condutividade hidráulica vertical - K_v (m/s)	Condutividade hidráulica - K (m/s)
	Condutividade hidráulica horizontal - K_h (m/s)	
	Porosidade efetiva - n_e	Porosidade efetiva - n_e
	<i>Leakage</i>	-
	Número de camadas	-
	Tipo de camadas/aquíferos	-
	Topo camadas (m)	-
	Base camadas (m)	-
	Piezometrias iniciais - h (m)	Gradiente hidráulico - i
	Condições de fronteira	-
Recarga (m/s)	-	
Fonte de contaminação	Área da fonte (m^2)	Largura da pluma na fonte - S_w (m)
	--	Espessura saturada (m)

	PMWIN	RBCA
	Concentração inicial – C_0 (g/m ³)	Concentração inicial - C_0 (g/m ³)
Reação	Constante de primeira ordem da fase sorvida e dissolvida – λ (s ⁻¹)	Meia vida em meio saturado (s)
Sorção	Coefficiente de distribuição - K_d (m ³ /g)	Coefficiente de distribuição - K_d (m ³ /g)
	Fração de carbono orgânico na zona saturada - f_{oc}	Fração de carbono orgânico na zona saturada - f_{oc}
	Densidade aparente do solo – ρ_b (g/m ³)	Densidade aparente do solo - ρ_b (g/m ³)
	-	pH da água
Dispersão	Dispersividade longitudinal – DL (m)	Dispersividade longitudinal - DL (m)
	Dispersividade transversa vertical/Dispersividade longitudinal – DTV/DL	Dispersividade transversa – DT (m)
	Dispersividade transversa horizontal/Dispersividade longitudinal – DTH/DL	Dispersividade vertical – DV (m)
	Coefficiente de difusão molecular efetiva (m ² /s)	Coefficiente de difusão (m ² /s)
Advecção	Método das características - MOC	
	Método modificado das características - MMOC	
	Método híbrido das características - HMOC	
	Método das diferenças finitas - DF	

Os módulos utilizados no *software* PMWIN (MODFLOW e MT3D) regem-se por duas equações: a equação geral do fluxo subterrâneo e a equação do transporte advectivo-dispersivo-reativo (subcapítulo 3.4.4 – equação 14), onde a segunda equação determina o comportamento e destino dos contaminantes com base no(s) gradiente(s) hidráulico(s) calculado(s) através da primeira equação. No caso do *software* RBCA existe uma única equação, denominada equação do transporte de soluto de Domenico com decaimento de primeira ordem (subcapítulo 3.4.4 – equação 13), que incorpora o gradiente hidráulico fornecido pelo utilizador.

A caracterização da fonte de contaminação é dada pela sua dimensão e concentração inicial. No RBCA define-se a largura da fonte de contaminação (perpendicular ao fluxo subterrâneo) e a espessura saturada (equivalente à espessura contaminada), enquanto no PMWIN define-se a área contaminada e em que camada se encontra, assumindo assim a espessura da camada como espessura contaminada. Considera-se ainda que a pluma é composta exclusivamente pela fase dissolvida e que a fonte é contínua, tal como é considerado pelo *software* RBCA.

Os dois *softwares* consideram o transporte advectivo, dispersivo e reativo, no entanto o transporte advectivo é unidimensional no *software* RBCA e tridimensional no *software* PMWIN. No *software* PMWIN a variabilidade é ainda maior, uma vez que existem quatro esquemas de solução do transporte advectivo (MOC, MMOC, HMOC e DF) e que os esquemas MOC, MMOC e HMOC podem ser resolvidos através de três algoritmos de *particle tracking* (Euler de primeira ordem, Runge-Kutta de quarta ordem e Híbrido Euler de primeira ordem e Runge-Kutta de quarta ordem). Segundo a bibliografia, o método MOC é mais

adequado a problemas dominados pela advecção, o MMOC a problemas de dispersão, enquanto o método HMOC combina as vantagens dos métodos anteriores podendo ser utilizado em ambos. O método das DF destaca-se por ser computacionalmente mais rápido mas por conservar a massa.

As combinações de transporte advectivo (ID) conciliam o esquema de solução e o algoritmo de *particle tracking*. Ao estipular todas as abordagens de transporte advectivo (ID) presentes no módulo MT3D do *software* PMWIN é possível avaliar a variabilidade das concentrações obtidas em função das combinações ID e da distância do recetor à fonte de contaminação, mas também verificar qual destas combinações se aproxima do modelo advectivo utilizado no *software* RBCA. Ao avaliar as concentrações obtidas através do *software* PMWIN, no cenário I, pode verificar-se que:

- O esquema de solução das diferenças finitas (ID = 4) é único, obtendo valores de concentração diferentes das restantes esquemas. Este ID apresenta o valor de concentração mais alto aos 250 metros e o valor mais baixo aos 100, 150 e 200 metros.
- Independentemente de utilizarem-se os esquemas de solução MOC, MMOC e HMOC, os valores obtidos através do algoritmo Euler de primeira ordem e do algoritmo híbrido (Euler de primeira ordem e Runge-Kutta de quarta ordem) são sempre iguais.
- Os valores obtidos através do algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem nos esquemas de solução MOC e HMOC são iguais aos 150, 200 e 250 metros, exceto aos 100 metros.
- Genericamente, a diferença de concentrações obtidas através das combinações ID vai diminuindo à medida que a distância do recetor à fonte aumenta.

No transporte dispersivo utilizam-se três componentes, sendo a componente longitudinal (DL) utilizada em ambos os *softwares*. O RBCA requer a dispersividade transversa e vertical, no entanto, no PMWIN as restantes componentes são dadas pela relação entre a dispersividade transversa vertical e a dispersividade longitudinal (DTV/DL) e pela relação entre a dispersividade transversa horizontal e a dispersividade longitudinal (DTH/DL).

Em ambos os *softwares*, a degradação do composto orgânico resulta da reação química de primeira ordem e da sorção. A meia vida do PCE utilizada para calcular a constante de primeira ordem na reação química é dada pela base de dados do RBCA. No PMWIN, a constante de primeira ordem pode ser discriminada segundo a fase sorvida e dissolvida. A sorção é dada pela isotérmica de equilíbrio linear, sendo os parâmetros utilizados os mesmos (K_d , f_{oc} e ρ_b), com exceção do pH do meio aquoso (necessário no RBCA). Assim, pode-se afirmar que o RBCA tem em conta a influência do pH nos processos de sorção do meio.

6.2 Comparação das concentrações do PCE

No cenário I, ao comparar as concentrações de PCE obtidas através das diferentes combinações de transporte advectivo (ID) do *software* PMWIN com as concentrações obtidas pelo *software* RBCA (Tabela 6.2), para a mesma distância, verifica-se que diferença está na ordem das duas casas decimais. A maior diferença dá-se aos 100 metros (cerca de 0.065 mg/l), diminuindo à medida que a distância do recetor à fonte aumenta (cerca de 0.016 mg/l). Entre os 100 metros e os 150 metros, a diferença de concentrações decresce cerca de 76%.

Verifica-se ainda que variação entre a diferença máxima e a diferença mínima de concentrações de PCE também decresce ao longo do espaço, de cerca de 0.0019 mg/l aos 100 metros para 0.0003 mg/l aos 250 metros.

Tabela 6.2 - Diferença entre as concentrações de PCE obtidas através das ID do PMWIN e RBCA (cenário I)

Cenário I				
Diferença de concentrações (mg/l)	Distância (metros)			
	100	150	200	250
Máximo	6.53E-02	3.72E-02	2.33E-02	1.60E-02
Mínimo	6.34E-02	3.63E-02	2.27E-02	1.57E-02
Média	6.49E-02	3.69E-02	2.31E-02	1.57E-02

O facto de existir esta diferença de concentrações e existir um decréscimo acentuado de diferenças de concentrações ao longo do espaço e do tempo pode estar relacionado com a caracterização da fonte não ser exatamente a mesma, pelo que o PMWIN vai considerar uma frente com concentrações mais acentuadas do que o RBCA, ou devido ao *software* PMWIN admitir condutividade hidráulica horizontal e vertical (10 vezes inferior à horizontal), enquanto o RBCA admite uma condutividade hidráulica única, neste caso, a horizontal. O fato da condutividade admitida no RBCA ser superior permite que exista uma maior mobilidade do contaminante, obtendo-se menores concentrações para a mesma distância e tempo.

Relativamente ao cenário II, as concentrações de PCE obtidas através do *software* RBCA e do método das diferenças finitas (ID=4) do *software* PMWIN são distintas, sendo que o recetor 1 é o que mais se assemelha. No recetor 1 e 3 as concentrações superiores são obtidas através do RBCA, enquanto no recetor 2 são através do PMWIN. A diferença entre concentrações vai aumentando do recetor 1 (0.005 mg/l) para o recetor 3 (0.177 mg/l).

Tabela 6.3 - Diferença entre as concentrações de PCE obtidas através das ID do PMWIN e RBCA (cenário II)

Cenário II								
Recetor	Camada	Tempo (anos)						Diferença de concentrações (mg/l)
		0.5 a 0.6		0.9 a 1		1.4 a 1.5		
		PMWIN	RBCA	PMWIN	RBCA	PMWIN	RBCA	
1	1	2.20E-02	2.70E-02					5.00E-03
2	2			1.58E-02	7.00E-03			8.80E-03
3	3					1.35E-02	1.90E-01	1.77E-01

Neste caso, a diferença de concentrações deve-se principalmente às propriedades hidrogeológicas assumidas. No RBCA, as propriedades das camadas 3 e 4 correspondem às unidades presentes na zona W da área de estudo. A camada 3 considera valores de K e N_e superiores à média da camada, facilitando a mobilidade do contaminante, resultando num valor de concentração inferior no RBCA. A camada 4 assume a grande permeabilidade da unidade 4, no entanto, como no RBCA não é considerado o fluxo vertical e a pluma de contaminação tem a mesma dimensão e concentração nas três camadas, a concentração de PCE obtida através do RBCA é superior à concentração obtida através do PMWIN. Na camada 1, onde as propriedades hidrogeológicas são iguais em ambos os *softwares*, a concentração de PCE é ligeiramente superior no RBCA, este facto deve-se ao gradiente hidráulico único, cujo valor local é superior no PMWIN.

6.3 Comparação dos resultados da análise de risco

O comportamento dos índices (IP e RC) varia consoante a homogeneidade ou a heterogeneidade de meio geológico. Existe apenas perigosidade para um cenário (criança que ingere água subterrânea com a concentração de PCE calculada através do RBCA para o recetor 3), enquanto o risco cancerígeno ocorre na maioria dos cenários exceto em dois (adulto e criança que ingere água subterrânea com a concentração de PCE determinada através do RBCA para o recetor 2).

Através da Tabela 6.4e da Tabela 6.5 pode verificar-se as diferenças (em módulo) do IP e do RC calculados através das concentrações dos *softwares* PMWIN e RBCA, para os diferentes recetores do cenário I e II. Genericamente, pode verificar-se que:

- No cenário I a diferença diminui ao longo dos recetores e, conseqüentemente, ao longo do espaço.
- No cenário II a diferença aumenta ao longo dos recetores e, conseqüentemente, da profundidade.
- A maior diferença ocorre no recetor 3 do cenário II.

Tabela 6.4 - Diferença entre IP e RC calculados através das concentrações do PMWIN e RBCA (cenário I)

Cenário I				
Recetor	IP		RC	
	Adulto	Criança	Adulto	Criança
1	1.59E-01	3.38E-01	6.39E-06	9.03E-06
2	9.12E-02	1.93E-01	3.66E-06	5.17E-06
3	5.69E-02	1.21E-01	2.28E-06	3.23E-06
4	4.01E-02	8.51E-02	1.61E-06	2.28E-06

Tabela 6.5 - Diferença entre IP e RC calculados através das concentrações do PMWIN e RBCA (cenário II)

Cenário II				
Recetor	IP		RC	
	Adulto	Criança	Adulto	Criança
1	1.26E-02	2.66E-02	5.04E-07	7.12E-07
2	2.21E-02	4.69E-02	8.87E-07	1.25E-06
3	4.43E-01	9.40E-01	1.78E-05	2.51E-05

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No cenário I, os valores do Índice de Perigosidade (IP) e do Risco Cancerígeno (RC) assumem o comportamento aproximadamente logarítmico das concentrações de tetracloroetileno (PCE) determinadas através dos *softwares* PMWIN (Processing Modflow for Windows) e RBCA (Risk-Based on Corrective Action). Em nenhum dos cenários considerados existe perigosidade ($IP < 1$). Existe risco cancerígeno ($RC > 1 \times 10^{-6}$) para todos os cenários aos 100 metros, enquanto aos 150, 200 e 250 metros, apenas existe risco cancerígeno para as concentrações obtidas através do software PMWIN. A diferença de valores do IP e do RC calculados através dos dois *softwares* aumenta, em %, à medida que aumenta distância do recetor à fonte. Em termos absolutos, esta diferença diminui, dado a magnitude de valores também diminuir.

As combinações de transporte advectivo (ID), que conciliam o esquema de solução e o algoritmo de *particle tracking* do *software* PMWIN, permitem avaliar a variabilidade das concentrações obtidas em função das combinações ID e da distância do recetor à fonte de contaminação, mas também verificar qual destas combinações se aproxima do modelo advectivo utilizado no software RBCA, concluindo-se que:

- O esquema de solução das diferenças finitas ($ID = 4$) é o que mais se aproxima das concentrações obtidas através do RBCA aos 100, 150 e 200 metros, sendo que aos 250 metros este é o ID que mais se afasta mas por pouca diferença (0.03×10^{-2} mg/l).
- Independentemente de utilizarem-se os esquemas de solução MOC, MMOC e HMOC, os valores obtidos através do algoritmo Euler de primeira ordem e do algoritmo híbrido (Euler de primeira ordem e Runge-Kutta de quarta ordem) são sempre iguais.
- A diferença de concentrações obtidas através das combinações ID vai diminuindo à medida que a distância do recetor à fonte aumenta.

No cenário II verifica-se que os valores de RC e IP seguem um comportamento decrescente linear para as concentrações obtidas através do *software* PMWIN. Para o RBCA, o comportamento depende das alterações provocadas pelas propriedades hidrogeológicas assumidas. Apenas existe perigosidade caso uma criança ingira de água subterrânea proveniente do local do recetor 3, com a concentração de PCE calculado através do RBCA. O risco cancerígeno em todos os cenários exceto no recetor 2 (adulto e criança) para valores determinados através do RBCA.

O RBCA assume um meio uni-camada isótropo, assumindo as propriedades médias do sistema hidrogeológico, quer seja de todo o sistema ou apenas da zona contaminada. Assim, em meios anisótropos é necessário recorrer a uma aproximação do mesmo, criando várias abordagens. Este facto faz com que os

resultados obtidos dependam, em grande parte, da sensibilidade utilizador ao inserir os parâmetros de entrada e o quão crítico é em relação à situação em questão.

O PMWIN assume a existência de meios porosos contínuos e equivalentes, que poderão discriminar, na medida do possível, as heterogeneidades do meio geológico através da condutividade hidráulica e porosidades em várias camadas. A maior complexidade deste *software* e dos parâmetros de entrada faz com que o processo de análise de risco seja substancialmente mais moroso e exigente do que aquando realizado através do *software* RBCA.

O RBCA tem a grande vantagem de incorporar uma extensa base de dados dos parâmetros físico-químicos e toxicológicos de possíveis compostos químicos contaminantes. Este *software* calcula de imediato o índice de risco não cancerígeno e de risco cancerígeno, individual ou cumulativo, para os recetores comerciais ou residenciais presentes *in-situ* ou *ex-situ*.

No entanto, a passagem para o nível (*tier*) superior da metodologia RBCA acarreta vantagens e desvantagens, nomeadamente a nível da refinação do modelo, para o qual são necessários mais dados, aumentando o custo associado à análise de risco.

A quantidade e qualidade dos dados de entrada condicionam fortemente a realização dos modelos hidrogeológicos e, conseqüentemente, a análise de risco. Esta problemática surge, principalmente, no cenário II, uma vez que este é baseado num caso real. Neste caso, a caracterização do meio geológico é dada através dos *logs* das 15 sondagens disponíveis, o que faz com que se restrinja a área de estudo para diminuir a incerteza associada. Assim, a malha considerada apresenta uma dimensão de 350 por 350 metros, o suficiente para incluir a zona contaminada e os recetores. Sendo o *software* PMWIN utilizado por norma à escala regional, importa justificar que a reduzida dimensão da malha deve-se ao fato de os modelos de contaminação e risco serem, usualmente, analisados à escala local.

No *software* PMWIN existe o erro associado ao tempo onde ocorrem as concentrações máximas nos alvos/recetores em estudo, dado este valor ser estimado a partir das curvas presentes no gráfico “concentração vs tempo”, onde o eixo das abcissas (tempo) apenas apresenta o valor máximo.

Um dos principais motivos que levam a que o *software* PMWIN seja um modelo mais conservador do que o RBCA é o facto de este considerar o transporte advectivo, dispersivo e reativo tridimensional. Por outro lado, e dado o *software* RBCA considerar um meio isótropo, este apenas admite o transporte dispersivo tridimensional, sendo o transporte advectivo e reativo unidimensional.

A caracterização da fonte de contaminação é outro aspeto que pode levar a diferenças nas concentrações obtidas nos recetores. O RBCA considera a largura da pluma de contaminação perpendicularmente ao fluxo subterrâneo, enquanto o PMWIN considera a área contaminada, seja uma pluma ou apenas pontual. No caso do PMWIN a área da contaminação está limitada à dimensão dos blocos, que poderão ser refinados, onde as concentrações do contaminante podem variar ao longo da área contaminada. No RBCA a presença de um contaminante com concentrações diferentes poderá ter várias abordagens, sendo o que o mais usual é utilizar um cenário conservador, onde determina-se a dimensão da pluma de contaminação (considerando os pontos de amostragem com concentrações acima do valor de referência) e assume-se que essa área apresenta a concentração mais elevada detetada.

Ao assumir uma pluma de contaminação ou contaminação pontual no PMWIN, este *software* faz a transposição da contaminação ao longo do meio geológico segundo as velocidades de fluxo calculadas através do módulo MT3D. No caso do RBCA, caso haja contaminação em camadas diferentes será necessário avaliar essa contaminação em profundidade (por exemplo, através de piezómetros multinível), caso contrário assume-se a pluma de contaminação tem a mesma expressão em profundidade.

Importa referir que, no caso em apreço, não foram consideradas algumas propriedades do PCE devido às limitações dos *softwares*, nomeadamente: (i) a fase líquida e de vapor, tendo sido apenas considerada a fase dissolvida e; (ii) a descloritização reductiva, que transforma o PCE em outros compostos através da perda sequencial de átomos de cloreto.

À medida que o meio geológico se torna mais heterogéneo, aumenta também a variabilidade associada aos valores dos parâmetros hidrogeológicos, que condicionam fortemente o modelo de fluxo subterrâneo. A variação destes parâmetros é fundamental uma vez que pode sub ou sobrestimar as concentrações do contaminante e, por sua vez, o Índice de Perigosidade (IP) e o Risco Cancerígeno (RC). Assim, podem existir situações onde o risco existe e não são realizadas medidas de remediação ou situações onde não existe risco e são tomadas medidas de remediação que, por norma, têm um elevado custo associado.

Resumidamente, pode afirmar-se que, considerando apenas a fase dissolvida de um contaminante orgânico, em caso de meios geológicos aproximadamente homogéneos é vantajoso utilizar o *software* RBCA, uma vez que é um software de fácil utilização, que tem associada uma extensa base de dados e que considera um meio isotrópico. No entanto, para a modelação do transporte dos contaminantes no caso dos meios geológicos heterogéneos deve utilizar-se o *software* PMWIN pois, apesar de mais moroso e complexo, este possibilita incorporar parâmetros que representam as maiores heterogeneidades do meio geológico real e do sistema hidrológico, apresentando resultados que podem ser diferentes dos obtidos através do RBCA.

No caso específico da análise de risco para a saúde humana, o *software* RBCA é o mais adequado devido a considerar um sistema multifásico (fase líquida, dissolvida e de vapor) podendo, no caso de o meio ser fortemente heterogéneo, ser colmatado com a informação proveniente do *software* PMWIN.

Para trabalhos futuros, deve considerar-se as reações químicas dos hidrocarbonetos halogenados (a desalogenação redutiva), que faz com exista uma perda sequencial de átomos de halogéneo, neste caso, átomos de cloro, e a sua interação na diminuição e aumento das concentrações dos produtos e subprodutos do PCE nas águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, C; Mendonça, J.; Jesus, M. & Gomes, A. (2000) – Sistemas Aquíferos de Portugal Continental. Instituto da Água.

Appelo, C. A. & Postma, D. (1996) – Geochemistry, groundwater and pollution. A. A. Balkema, Rotterdam. 536 pp. ISBN 90-5410-105-7.

Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts (2009) - NPI Volatile Organic Compound definition and information (version 2.7). Disponível em: www.npi.gov.au/system/files/resources/.../voc.pdf

Barbosa, S. V (2012) - Modelação de atributos hidrogeológicos do maciço envolvente à antiga área mineira da Quinta do Bispo. Dissertação para obtenção do grau de Doutor. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

Bragança, M. (2012) – Análise Comparativa de Metodologias de Avaliação de Locais Contaminados. Dissertação para obtenção do grau de mestre. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

Brito, M.G. (2005) - Metodologia para Avaliação e Remediação da Contaminação por Metais Pesados em Áreas Industriais Degradadas. Dissertação para obtenção do grau de Doutor. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

Chang, R. & Goldsby, K. (2013) – Química Orgânica. In Chang, R. & Goldsby, K. – Química. McGraw-Hill, New York. ISBN 978-989-97172-7-5. p. 1027-1057.

Chen, Y. & Ma, H. (2006) – Model comparison for risk assessment: A case study of contaminated groundwater. National Taiwan University, Taiwan.

Chiang & Kinzelbach (1998) – Processing Modflow for Windows (PMWIN): a simulation system for Modeling Groundwater Flow and Pollution.

Connor, J.; Bowers, R.; McHugh, T. & Spexet, A. (2007) – *Software Guidance Manual: RBCA Tool Kit for Chemical Releases*, v. 2. GSI Environmental Inc., USA.

Costa, W. (2003) – Problemas Relacionados com a Investigação Da Contaminação Produzida Por Hidrocarbonetos Do Petróleo. Primeiro Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste, Brasil.

DeRuiter, J. (2005) - Halogenated Hydrocarbon Structure and chemistry. In Principles of Drug Action. Disponível em: www.auburn.edu/~deruija/pda1_halogens.pdf

Domenico, P. A. & Schwartz, F. W. (1998) – Physical and Chemical Hydrogeology. John Wiley & Sons, Inc., New York. 506 pp. ISBN 0-471-59762-7.

eGiamb (2013) - Soil and Groundwater Contamination Assessment. Final Report. R2013045E02.

Fan, C.; Wang, G.; Chen, Y. & Ko, C. (2009) – Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in groundwater in Taiwan. University of Technology, Taiwan.

Feitosa, F. A.; Filho, J. M.; Feitosa, E. C. & Demetrio, J. G. (2008) - Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. CPRM (Serviço Geológico do Brasil), Brasil. 3ª Edição. 812pp. ISBN 978-85-7499-061-3.

Gomes, J. & Alves, F. (2011) – Origem, Migração e Composição Química do Petróleo. In Gomes, J. & Alves, F. - O Universo da Indústria Petrolífera: Da Pesquisa à Refinação. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. ISBN 978-972-31-1398-3. p. 61-74.

Lencastre, A. (1996) – Hidráulica geral. Edição do autor, Lisboa. 651 pp. ISBN 972-95859-0-3.

Jamin, P.; Dollé, F.; Chisala, B.; Orban, Ph.; Popescu, I. C.; Hérivaux, C.; Dassargues, A. & Brouyère, S. (2012) – A regional flux-based risk assessment approach for multiple contaminated sites on groundwater bodies. Université de Liège, Belgium

Jianbing, L.; Huang, G.; Zeng, G.; Maqsood, I. & Huang, Y. (2007) – An integrated fuzzy-stochastic modeling approach for risk assessment of groundwater contamination. University of Northern British Columbia, Canada.

Lawrence, S.J. (2006) - Description, properties, and degradation of selected volatile organic compounds detected in ground water — A Review of Selected Literature. Atlanta, Georgia: U. S. Geological Survey, Open-File Report 2006-1338. 62p. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/ofr/2006/1338/>.

Mei, Y.; Yuhong, F.; Yiwen, J. & Huaqui, L. (2011) – Human Health Risk Assessment Model of Organic Pollution in Groundwater: Shijiazhuang Industrial Zone. Chinese Academy of Sciences, China.

Pinedo, J.; Ibáñez, R. & Irabien, Á. (2013) – A comparison of models for assessing human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soils. University of Cantabria, Spain.

Ramalho, M.; Rey, J.; Zbyszewski, G.; Alves, C.; Palácios, T.; Almeida, F.; Costa, C. & Kullberg, M. (2001). Notícia Explicativa da Folha 34 – C. (Cascais). Departamento de Geologia do Instituto Geológico e Mineiro, Ministério da Economia; Lisboa.

Ramalho, M.; Ribeiro, M. & Serralheiro, A. (1999) - Carta Geológica de Portugal; Folha 34 – C (Cascais) na escala de 1/50 000. Departamento de Geologia do Instituto Geológico e Mineiro, Ministério da Economia, Lisboa.

Sharma, H. & Reddy, K. (2004) - Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment and Emerging Waste Management Technologies. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey. 968 pp. ISBN 0-471-21599-6.

Spence, L. & Walden, T. (2001) – RISC WorkBench User’s Manual, Human Health Risk Assessment Software for Contaminated Sites. Waterloo Hydrogeologic

Takeuchi, E. (2008) – Aplicação da metodologia RBCA para o município de Porto Alegre: Definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos. Dissertação para obtenção do grau de Mestre. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

Waterloo Hydrogeologic (2002) – Programa de treinamento Waterloo Hydrogeologic: Modelagem Matemática de Fluxo e Transporte em águas subterrâneas. Lisboa, Portugal.

Zheng, C. & Wang, P. (1999) – Documentation and User’s Guide for MT3DS: A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model. University Alabama.

Legislação

ASTM E-1739-95 (2002) “Standard Provisional Guide to Risk-based Corrective Action Applied to Petroleum Release Sites

Decreto-Lei nº 77/2006, de 30 de Março. Diário da República, 1.^a série - N.º 64. Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. Lisboa.

Decreto-Lei nº 147/2008, de 29 de Julho. Diário da República, 1.^a série - N.º 145. Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. Lisboa.

Decreto-Lei nº 83/2011, de 20 de Junho. Diário da República, 1.ª série - N.º 117. Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. Lisboa.

Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de Dezembro de 2006 relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração.

Websites

APA (2015) – Estado das águas. [Consult. 2 Mai. 2015]. Disponível em: www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=875.

APA (2011) – Guia para Avaliação de Ameaça Iminente e Dano Ambiental. [Consult. 3 Mai. 2015]. Disponível em: http://www.apambiente.pt/_zdata/Instrumentos/Responsabilidade%20Ambiental/Guia%20%20Avaliacao%20de%20Dano%20e%20Ameaa%20Iminente.pdf.

APA (2015) – Planeamento e Gestão. [Consult. 2 Mai. 2015]. Disponível em: www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=9.

APA (2015) – Protocolo com APETRO. [Consult. 3 Mai. 2015]. Disponível em: www.apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=157&sub2ref=359&sub3ref=361.

APETRO (2013) - Benchmarking Legal e Metodológico para a Proteção de Solos e Águas Subterrâneas: Contaminação por Produtos Petrolíferos. [Consult. 20 Mai. 2015]. Disponível em: http://www.apetro.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=282&Itemid=185

ATSDR (2011) - Polychlorinated Biphenyls (PCBs). [Consult. 5 Abr. 2015]. Disponível em: www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=26.

ATSDR (2011) -Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). [Consult. 20 Mar. 2015]. Disponível em: www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=75.

ATSDR (2014) - Toxicological profile for tetrachloroethylene (Draft). Consultado a 4 Ago. 2015 em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp18.pdf>.

EEA (2011) – Which are the main contaminants affecting soil and groundwater in and around contaminated sites? [Consult. 6 Nov 2015]. Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>.

GALP ENERGIA (2015) - Fundamentos de Refinação. [Consult. 13 Mar. 2015]. Disponível em: www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/Paginas/Didatico-Refinacao.aspx.

IRIS (2012) - Integrated Risk Information System: Tetrachloroethylene (Perchloroethylene), CASRN: 127-18-4. USEPA. [Consultado a 4 Ago. 2015]. Disponível em: <http://www.epa.gov/iris/subst/0106.html>.

USEPA (2015) – Conducting Human Health Risk Assessment. [Consult. 20 Mai. 2015]. Disponível em: <http://www2.epa.gov/risk/conducting-human-health-risk-assessment>.

USEPA (2015) - EPA's National Center for Environmental Assessment (NCEA). [Consult. 20 Mai. 2015]. Disponível em: <http://www.epa.gov/ncea/risk/guidance.html>

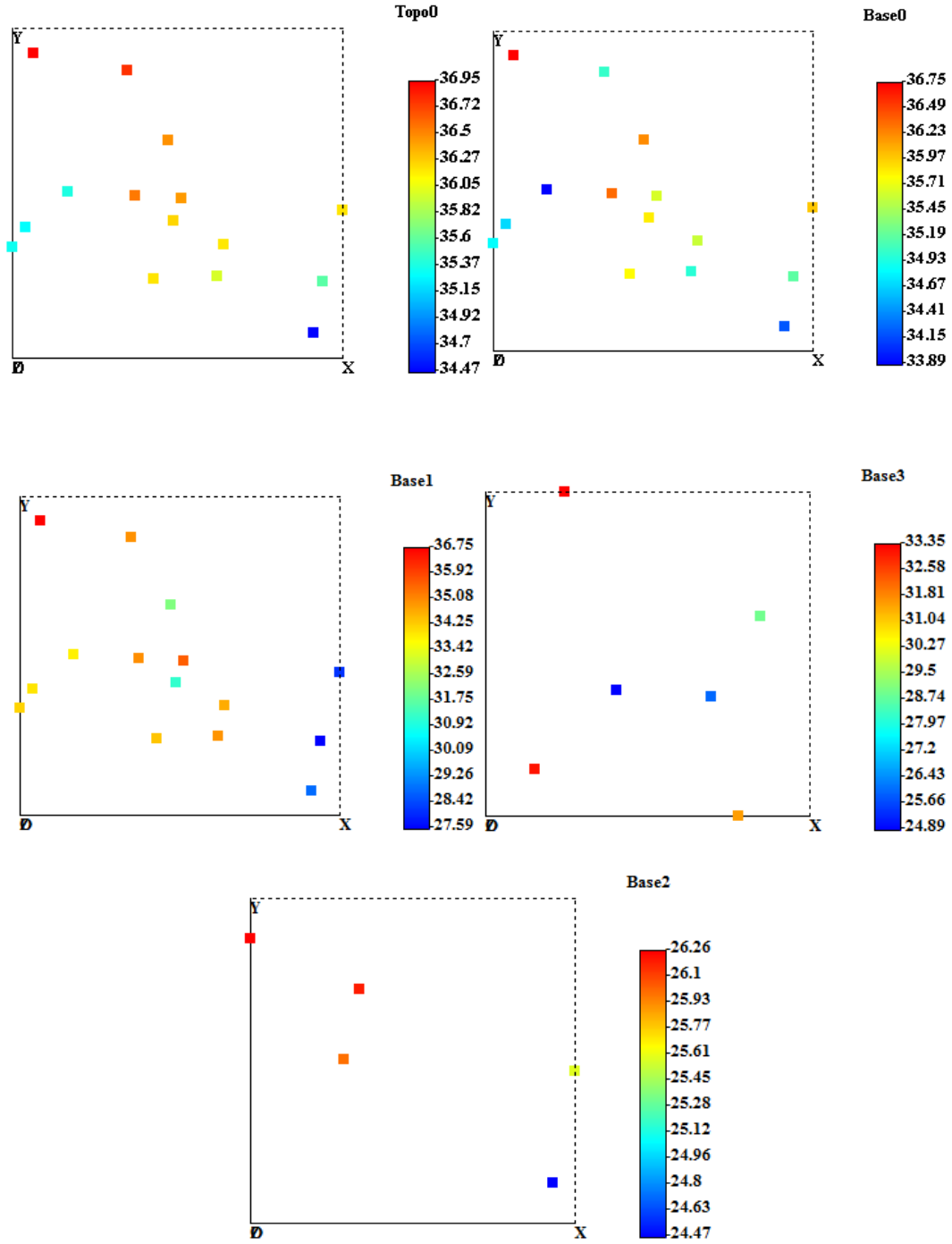
USEPA (2012) - Human Health Risk Assessment. [Consult. a 4 Ago. 2015]. Disponível em: <http://www2.epa.gov/risk/human-health-risk-assessment>.

USEPA (2012) - Tetrachloroethylene (Perchloroethylene). [Consult. a 4 Ago. 2015]. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/tet-ethy.html>.

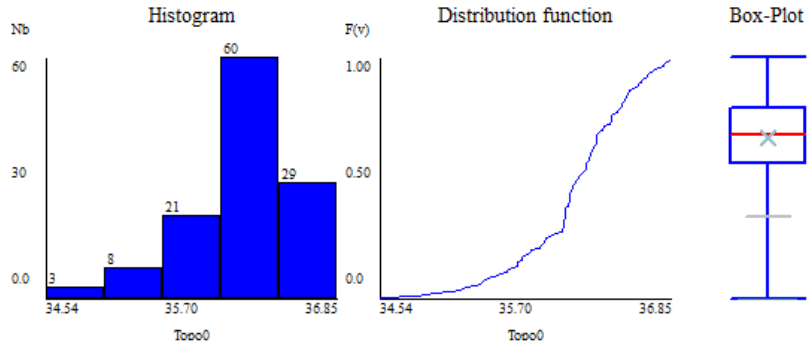
USEPA (2015) - What are Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)? [Consult. 5 Abr. 2015]. Disponível em: www.epa.gov/region1/eco/uep/tph.html.

Wiedemeier, T. *et al.* (1998) – Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. USEPA. [Consult. a 30 Jul. 2015]. Disponível em: http://www.epa.gov/epawaste/hazard/correctiveaction/resources/guidance/rem_eval/protocol.pdf. - 4

APÊNDICE I – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS DADOS DAS SUPERFÍCIES DAS CAMADAS – COTAS (METROS)

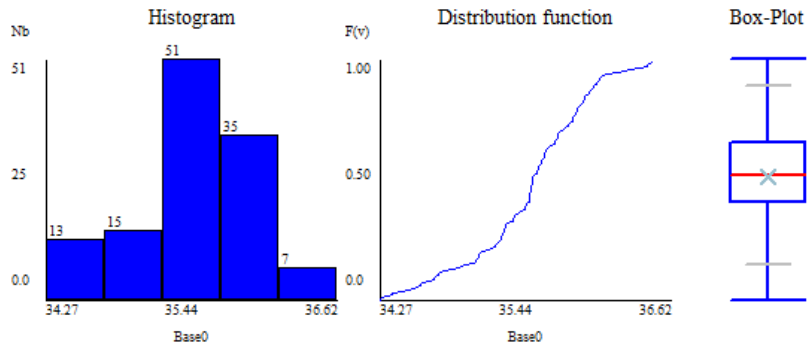


APÊNDICE II - ANÁLISE UNIVARIADA DOS DADOS DAS SUPERFÍCIES DAS CAMADAS – COTAS (METROS)



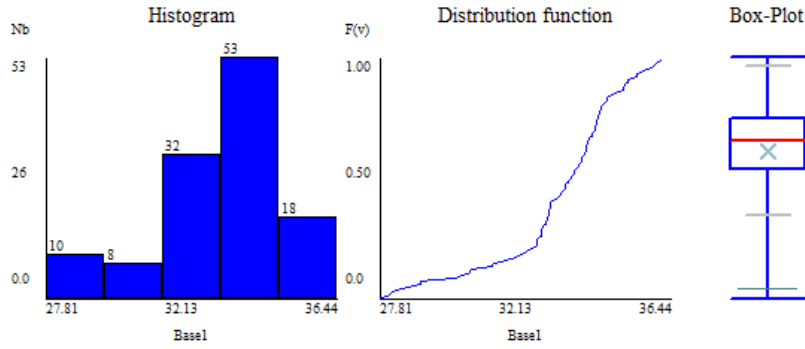
UNIVARIATE STATISTICS

Samples : 121	Minimum : 34.5405	75 Perc : 36.3751	ANOMALOUS
Mean : 36.0825	5 Perc : 35.3011	85 Perc : 36.5041	Large Maximum : 37.6869
Variance : 0.1894	15 Perc : 35.6364	95 Perc : 36.6993	Minimum : 34.5500
St.Dev. : 0.4352	25 Perc : 35.8523	Maximum : 36.8506	Small Maximum : 36.9027
Coef.Var. : 0.0121	Median : 36.1185	Coef.Skewness : -0.7438	Minimum : 35.3342



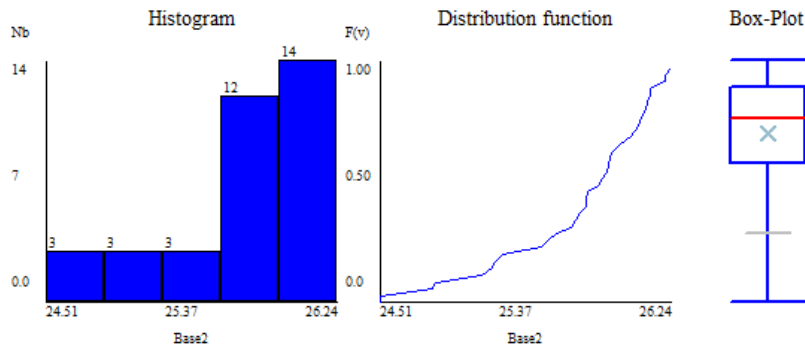
UNIVARIATE STATISTICS

Samples : 121	Minimum : 34.2701	75 Perc : 35.8158	ANOMALOUS
Mean : 35.4739	5 Perc : 34.5792	85 Perc : 35.9181	Large Maximum : 37.2227
Variance : 0.2322	15 Perc : 35.0334	95 Perc : 36.1852	Minimum : 33.7684
St.Dev. : 0.4818	25 Perc : 35.2401	Maximum : 36.6158	Small Maximum : 36.3591
Coef.Var. : 0.0136	Median : 35.4956	Coef.Skewness : -0.3696	Minimum : 34.6320



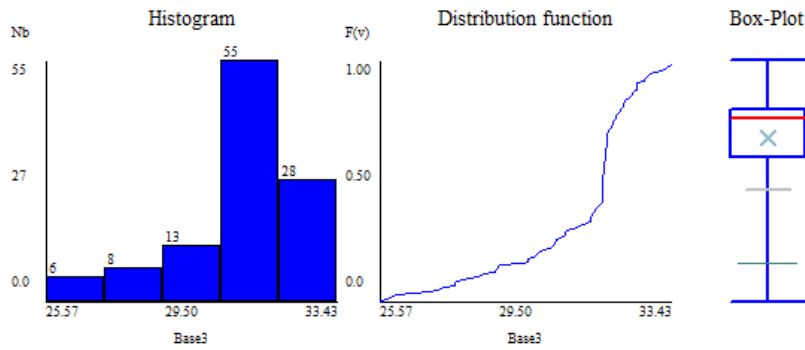
UNIVARIATE STATISTICS

Samoles : 121	Minimum : 27.8144	75 Perc : 34.2606	ANOMALOUS
Mean : 33.1075	5 Perc : 28.8324	85 Perc : 34.6741	Large Maximum : 38.7698
Variance : 3.5312	15 Perc : 31.3849	95 Perc : 35.5996	Minimum : 28.2067
St.Dev. : 1.8792	25 Perc : 32.5001	Maximum : 36.4449	Small Maximum : 36.1290
CoefVar. : 0.0568	Median : 33.4882	CoefSkewness : -1.0123	Minimum : 30.8475



UNIVARIATE STATISTICS

Samoles : 35	Minimum : 24.5121	75 Perc : 26.0552	ANOMALOUS
Mean : 25.7167	5 Perc : 24.8284	85 Perc : 26.1063	Large Maximum : 27.4834
Variance : 0.1838	15 Perc : 25.1918	95 Perc : 26.2301	Minimum : 24.1780
St.Dev. : 0.4288	25 Perc : 25.5043	Maximum : 26.2377	Small Maximum : 26.6571
CoefVar. : 0.0167	Median : 25.8307	CoefSkewness : -1.0564	Minimum : 25.0044



UNIVARIATE STATISTICS

Samoles : 110	Minimum : 25.5690	75 Perc : 31.8687	ANOMALOUS
Mean : 30.9491	5 Perc : 27.1132	85 Perc : 32.3448	Large Maximum : 36.2638
Variance : 3.0323	15 Perc : 28.7821	95 Perc : 32.9960	Minimum : 26.8683
St.Dev. : 1.7413	25 Perc : 30.3028	Maximum : 33.4293	Small Maximum : 33.9149
CoefVar. : 0.0563	Median : 31.5661	CoefSkewness : -1.3562	Minimum : 29.2172

APÊNDICE III - MORFOLOGIA DAS SUPERFÍCIES DAS CAMADAS ESTIMADAS POR KN – COTAS (METROS)

