

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



Avaliação da evolução da contaminação da Lagoa da Sancha

Hélio Ivan Calisto Cardoso

Mestrado em Geologia do Ambiente, Riscos Geológicos e Ordenamento de Território

Dissertação orientada por:
Prof.^a Doutora Maria do Rosário da Encarnação de Carvalho
Prof.^a Doutora Maria da Conceição Pombo de Freitas

Resumo

A Lagoa da Sancha encontra-se localizada na costa SW de Portugal, a cerca de 7 km a N de Sines, numa área ambiental protegida, pertencente ao concelho de Grândola, no distrito de Setúbal.

Nos anos 2000, as características da água e de sedimentos do fundo da Lagoa da Sancha começaram a sofrer alterações significativas com o acumular de uma elevada concentração de metais e uma redução drástica dos valores de pH. Após vários estudos realizados sobre as fontes e os processos de contaminação na bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha nos últimos anos, foi possível identificar a origem provável da contaminação e os processos que ocorrem para as alterações ambientais da massa de água.

O presente trabalho, tem como objetivo principal avaliar a evolução da pluma de contaminação que chega à Lagoa da Sancha e propor medidas de mitigação.

O percurso e evolução espacial dos contaminantes, entre a fonte e a Lagoa da Sancha, foram definidos através da utilização dos programas automáticos PhreeqcI, *Processing Modflow* e MT3DMS. Com estes programas foi possível modelar o fluxo de água subterrânea e o transporte de massa dos contaminantes em direção à Lagoa, determinar as quantidades aproximadas de contaminantes que saem da fonte, bem como as reações que ocorrem no hidrossoma e que contribuem para a alteração das características do mesmo.

Tendo como referência os dados obtidos por Glória (2016), as análises realizadas nas amostras recolhidas em dezembro de 2020 serviram de comparação para avaliar o processo de evolução da contaminação na Lagoa da Sancha. Os resultados mais recentes mostraram que o pH da água está um pouco menos ácido e as concentrações em alguns metais diminuíram, sendo no entanto, ainda detetados hidrocarbonetos e concentração elevada de enxofre e ferro.

Os resultados das análises químicas na água e nos sedimentos da Lagoa, combinados com a modelação do transporte de massa, permitiram a reconstrução dos processos que ocorreram desde a fonte de contaminação, até ao interior da Lagoa.

Identificado e caracterizado o problema da contaminação na Lagoa da Sancha, levantam-se outras questões, nomeadamente que técnicas devem ser utilizadas para o processo de remediação da área contaminada.

A modelação permitiu-nos também simular o comportamento do sistema 50 anos após a retirada da fonte de contaminação, mostrando que o sistema natural tem capacidade de regeneração, porque a concentração dos contaminantes utilizados na modelação diminui consideravelmente.

Com os dados obtidos, foi possível propôr estratégias mais apropriadas que permitam resolver o problema da contaminação na Lagoa da Sancha.

Palavras-chave: Contaminação, hidrocarbonetos, modelação numérica, transporte de massa.

Abstract

Lagoa da Sancha is located on the SW coast of Portugal, about 7 km N of Sines, in a protected environmental area belonging to the municipality of Grândola, in the district of Setúbal.

In the 2000s, the characteristics of the water and sediments of the bottom of Lagoa da Sancha began to undergo significant changes with the accumulation of a high concentration of metals and a drastic reduction of pH values. After several studies conducted on the sources and processes of contamination in the watershed of Sancha Lagoon in recent years, it was possible to identify the probable origin of the contamination and the processes occurring for the environmental changes in the water body.

The main objective of the present work is to evaluate the evolution of the contamination plume that reaches the lagoon and to propose mitigation measures.

The path and spatial evolution of the contaminants between the source and Sancha lagoon were defined using the automatic programs PhreeqcI, Processing Modflow and MT3DMS. With these programs it was possible to model the groundwater flow and the mass transport of contaminants towards the lagoon, determine the approximate amounts of contaminants leaving the source, as well as the reactions that occur in the hydrosome and contribute to the change of its characteristics.

With reference to the data obtained by Glória (2016), the analyses performed on the samples collected in December 2020 served as a comparison to evaluate the evolution process of contamination in Lagoa da Sancha. The most recent results showed that the pH of the water is slightly less acidic, and the concentrations of some metals have decreased, however, hydrocarbons and high concentrations of sulfur, iron, aluminum, and a small presence of hydrocarbons were still detected.

The results of the chemical analyses in the lagoon water and sediments, combined with the mass transport modeling, allowed the reconstruction of the processes that occurred from the source of contamination to the interior of the lagoon.

Once identified and characterized the problem of contamination in Sancha Lagoon, other questions arise, namely which techniques should be used for the remediation process of the contaminated area.

The modeling also allowed us to simulate the behavior of the system 50 years after removal of the source of contamination, showing that the natural system has the capacity to regenerate, because the concentration of the contaminants used in the modeling decreases dramatically.

With the data obtained, it was possible to propose more appropriate strategies to solve the problem of contamination in Sancha Lagoon.

Keywords: Contamination, hydrocarbons, numerical modelling, mass transport.

Agradecimentos

Aos meus pais Ribeiro e Sónia, por tudo que fizeram por mim, provavelmente precisava de muitas vidas para poder retribuir, pelo exemplo.

A minha noiva, Lurdes Castro, ao meu sogro Eduardo Castro pela motivação e pelo grande apoio.

Às minhas orientadoras, porque conseguiram tirar de mim coisas que achei que não fosse capaz, em especial à Professora Maria do Rosário da Encarnação de Carvalho, pela paciência infinita e por estar sempre a puxar por mim.

À Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, pela oportunidade de fazer algo que eu queria muito, em especial a todos os professores do Departamento de Geologia, ao longo do trabalho usei muitas das ferramentas que aprendi com eles.

A todos os professores com quem tive o prazer de cruzar durante o meu percurso académico e que foram plantando em mim a semente do conhecimento.

Aos funcionários do ICNF (Instituto de Conservação da Natureza e Florestas) de Sines, em especial ao Guilherme e à Catarina, pela grande ajuda no trabalho de campo.

Índice Geral

Resumo	1
Abstract	3
Agradecimentos	5
Índice Geral	6
Índice de Figuras	8
Índice de Tabelas	11
1 Introdução	12
2 Objetivos	15
3 Caracterização da área em estudo	16
3.1 Enquadramento Geográfico	16
3.2 Enquadramento Geológico e Geomorfológico	16
3.3 Enquadramento Hidrográfico e Hidrogeológico	21
3.3.1 Rede Hidrográfica	21
3.3.2 Sistema Aquífero da região em estudo	22
3.3.3 Qualidade da água subterrânea	25
3.4 Características do Hidrossoma da Lagoa da Sancha	26
3.4.1 Composição da água da Lagoa	26
3.4.2 Características dos sedimentos da Lagoa da Sancha	28
3.4.3 Contaminação da Lagoa da Sancha	29
4 Transporte e contaminação por hidrocarbonetos	30
4.1 Origem dos Hidrocarbonetos	31
4.2 Processo de Contaminação dos Hidrocarbonetos no Solo	32
5 Materiais e métodos	36
5.1 Amostragem e métodos	36
5.1 Modelação numérica do fluxo subterrâneo	40
5.1.1 Condições Iniciais (potencial hidráulico inicial)	42

5.1.2 Condições de Fronteira	43
5.1.3 Parâmetros Hidráulicos	44
5.1.4 Entradas e saídas de água no modelo	44
5.1.5 Calibração do modelo	44
5.2 Modelação numérica do transporte de massa	45
5.2.1 Condições de fronteira e concentração inicial de massa	45
5.2.2 Parâmetros do transporte dos contaminantes	46
5.2.3 Concentração do contaminante na fonte	47
5.2.4 Variáveis do tempo de transporte	47
6 Resultados e Discussões	48
6.1 Concentração em metais e hidrocarbonetos	48
6.2 Modelação numérica de fluxo subterrâneo.	52
6.3 Resultados da modelação numérica de transporte de massa	54
6.3.1 Cálculo da concentração de ferro e enxofre na água subterrânea contaminada	54
6.3.2 Modelação do transporte de enxofre	58
6.3.2 Modelação do transporte de ferro	59
6.3.3 Modelação do transporte do naftaleno	60
6.4 Resultados analíticos dos sedimentos das sondagens	61
7 Medidas para mitigar o problema da contaminação na lagoa da Sancha	63
8 Recomendações	67
9 Considerações Finais e Conclusões	68
10 Bibliografia	70

Índice de Figuras

Figura 1 Recipientes degradados encontrados em uma depressão próximo à Lagoa da Sancha (Fonte: Jornal O PÚBLICO, consultado em 10-02-2021).....	13
Figura 2 Recipientes degradados encontrados em uma depressão próximo à Lagoa da Sancha (Fonte: Jornal O PÚBLICO, consultado em 10-02-2021).....	13
Figura 3 Localização da Lagoa da Sancha, em Portugal continental.....	16
Figura 4 Delimitação da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre extrato da Folha nº. 42-C (Santiago do Cacém) da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000 (Inverno et al., 1993).....	17
Figura 5 Mapa geomorfológico da área em estudo (Feio 1952).	21
Figura 6 Bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre o mapa hipsométrico (Ferreira, 2006)	22
Figura 7 Representação da área aflorante das Massas de água subterrânea Sines Zona Sul (esquerda) e Sines Zona Norte (direita), (APA, 2016).....	23
Figura 8 Perfil hidrogeológico interpretativo do sistema aquífero Sines, a Sul da bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha, entre a Ribeira dos Moinhos e Serra da Grândola (Botelho, 2015)	24
Figura 9 Modelo hidrogeológico conceptual, em 3D, do sistema aquífero Sines (Botelho, 2015)	25
Figura 10 Batimetria da Lagoa da Sancha e perímetro do corpo aquoso estimado utilizando o software SURFER 8.0 (Cruces, 2015)	26
Figura 11 Classificação de materiais de acordo com o grau de contaminação, de acordo com a Classificação de Dragados expressa na legislação portuguesa (Portaria nº 1450/2007) (Freitas,2014).....	28
Figura 12 Transporte de contaminantes (Hidrocarbonetos) entre a fonte e a Lagoa da Sancha (Glória,2016)	29
Figura 13 Representação da direção do fluxo subterrâneo no aquífero e possível trajeto de poluentes com fonte em bidons enterrados (Almeida, et al., 2014)	30
Figura 14 Esquema do transporte de hidrocarbonetos ao longo de uma pluma de contaminação (Forte et al., 2007, in Gloria, 2016)	33
Figura 15 Zoneamento geoquímico numa pluma de contaminação por hidrocarbonetos num aquífero (USGS, 1998)	36

Figura 16 Localização do ponto de amostragem (2020) na Lagoa da Sancha	37
Figura 17 Amostras de água e solo recolhidas na Lagoa da Sancha (campanha 2020). 37	
Figura 18 Localização das sondagens ambientais realizadas ao longo da pluma de contaminação; sondagem realizada a trado mecânico; amostrador com amostra indeformada.....	39
Figura 19 Amostras recolhidas durante a furação a trado oco (amostras remexidas) e amostrador com as amostras indeformadas recolhidas entre 13,5-14,5 m e 14,5-15,5 m de profundidade	39
Figura 20 Mapa piezométrico da área de estudo, utilizado como potencial hidráulico inicial no modelo de fluxo (0 a 37 m).	43
Figura 21 Representação das cotas piezométricas reais e simuladas (com calibraçã) com modelo de fluxo.....	52
Figura 22 Piezometria do aquífero livre, superior, obtida por modelação numérica do fluxo subterrâneo.....	53
Figura 23 Piezometria do aquífero simi-confinado, inferior, obtida por modelação numérica do fluxo subterrâneo.....	53
Figura 24 Variação da concentração das espécies de enxofre dissolvidas e pH na água com adição de enxofre, mistura com água do mar e oxidação, obtidas com o PHREEQCI (em mg/L).....	55
Figura 25 Resultados da modelação do ferro no software Phreeqc.....	57
Figura 26 Isolinhas de concentração de enxofre na água subterrânea, obtidas por modelação de transporte de massa com o software MT3DMS; concentração em mg/L	58
Figura 27 Isolinhas de concentração de ferro na água subterrânea, obtidas por modelação de transporte de massa com o software MT3DMS; concentração em mg/L.....	59
Figura 28 Isolinhas de concentração de naftaleno na água subterrânea, obtidas por modelação de transporte de massa com o software MT3DMS; concentração em mg/L.	60
Figura 29 Localização das sondagens ambientais onde foram recolhidas amostras de sedimento, cujos resultados estão expressos na Tabela 8, sobre imagem da pluma de contaminação do ferro.....	62
Figura 30 Isolinhas de concentração de enxofre na água subterrânea, após 50 anos da remoção da fonte contaminante, obtidas por modelação de transporte de massa com o software MT3DMS; concentração em mg/L.....	64

Figura 31 Isolinhas de concentração de ferro na água subterrânea, após 50 anos da remoção da fonte contaminante, obtidas por modelação de transporte de massa com o software MT3DMS; concentração em mg/L.....	64
Figura 32 Proposta de localização de pontos de monitorização (piezómetros) da evolução da pluma de contaminação.....	67

Índice de Tabelas

Tabela 1 Análise da composição da água da Lagoa da Sancha feita por: Cruces, (2012, 2013); Freitas, (2014, 2015); Glória, (2016). Concentração em ($\mu\text{g/L}$).....	27
Tabela 2 Dados da geometria e características hidráulicas dos aquíferos, utilizados no modelo de fluxo da área em estudo; Botelho, (2015) ⁽¹⁾ ; Chambel e Monteiro, (2010) ⁽²⁾	42
Tabela 3 Análises das Quantidades de Metais na água e no solo em 2016 e 2020; concentrações em mg/L	49
Tabela 4 Análises de outros elementos na água em 2016 e 2020; concentrações em mg/L	50
Tabela 5 Análises de outros elementos no solo em 2016 e 2020; concentrações em mg/L	51
Tabela 6 Concentração das espécies de enxofre dissolvidas e pH na água subterrânea regional (água inicial), água com contaminação de enxofre (adição), mistura com água do mar e oxidação, obtidas com o PHREEQCI (em mg/L).	55
Tabela 7 Concentração das espécies do ferro total e pH na água subterrânea regional (água inicial), água com contaminação de ferro (adição), mistura com água do mar e oxidação, obtidas com o PHREEQCI; concentração em (mg/L).....	57
Tabela 8 Dados da sondagem ambiental realizada dentro da pluma de contaminação; concentração em $\mu\text{g/L}$	61
Tabela 9 Concentração do contaminante ao longo da pluma de contaminação.....	63
Tabela 10 Concentração do contaminante após 50 anos da retirada dos bidons.....	63

1 Introdução

A Lagoa da Sancha é uma zona húmida com uma forma elipsoidal alongada N-S, situada numa depressão interdunar, com uma área molhada de 0,12 km², tendo comprimento de 87,6 m e largura máxima de 20 m. A profundidade da coluna de água é, em média, de 1 m, variando com a estação do ano. No Verão pode variar entre 0 m e 0,5 m podendo desaparecer na totalidade e expor os sedimentos de fundo. No Inverno a profundidade do corpo aquoso varia entre 0,5 m e 1,5 m (Freitas *et al.*, 2014).

A Lagoa da Sancha está separada do oceano, mas episódios de galgamento (em eventos de temporal) ou aberturas ao mar podem introduzir água salgada no sistema, como aconteceu no inverno de 2014 (galgamentos) e em 1967 (abertura ao mar, de acordo com um pescador da Lagoa de Santo André) (Freitas *et al.*, 2014).

Segundo o Decreto Regulamentar nº 10/2000 de 22 de agosto e através da Diretiva n.º 79/409/CEE, a área da lagoa faz parte da lista de zonas de proteção especial integrando a Reserva Natural das Lagoas de Santo André e da Sancha.

Nos anos 2000, as características da água e dos sedimentos do fundo da Lagoa da Sancha começaram a sofrer alterações significativas com o acumular de elevadas concentrações de metais e redução drástica dos valores de pH.

O pH da água da Lagoa da Sancha diminuiu drasticamente, passou de 7, nas décadas de 70 e 80, para valores a rondar 2,5, depois dos anos 2000, atribuindo assim à lagoa características ácidas e contribuindo para a extinção do ecossistema presente.

De início pensava-se que estas alterações de pH teriam uma origem natural, devido à alternância de épocas húmidas e secas (que fariam secar por completo o espelho de água), ou ainda a presença de vegetação que favorecia a variação entre ambientes oxidantes e redutores. Todavia, após campanhas de campo realizadas por uma equipa do Departamento de Geologia da Universidade de Lisboa, foram encontrados alguns recipientes metálicos degradados e cheios de crude, numa depressão na bacia hidrográfica da Lagoa, localizada próximo da estrada regional Sto. André – Sines (Figuras 1 e 2). A partir desta descoberta, começou-se a levantar a suspeita de que a contaminação que se verificava na Lagoa da Sancha poderia ser de origem antrópica.

Após vários estudos realizados nos últimos anos, sobre as fontes e os processos de contaminação, na bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha (Cancela da Fonseca *et al.*,

1990; Almeida *et al.*, 2014; Freitas *et al.*, 2014; Cruces, 2015; Glória, 2016, entre outros), foi possível identificar a origem da contaminação como estando associada à presença de bidons metálicos cheios de crude e os processos que ocorreram para as alterações ambientais da massa de água na Lagoa da Sancha.



Figura 1 Recipientes degradados encontrados em uma depressão próximo à Lagoa da Sancha (Fonte: Jornal O PÚBLICO, consultado em 10-02-2021).



Figura 2 Recipientes degradados encontrados em uma depressão próximo à Lagoa da Sancha (Fonte: Jornal O PÚBLICO, consultado em 10-02-2021).

Nas últimas duas décadas, a modelação numérica tornou-se uma ferramenta cada vez mais importante para auxiliar na análise e compreensão de sistemas ambientais complexos. Nomeadamente, na interpretação dos dados e na previsão do destino de contaminantes, como no caso de hidrocarbonetos em águas subterrâneas (Langley *et al.*, 2003).

Ao longo dos últimos 20 anos houve aumento no interesse pela contaminação do meio ambiente por HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) devido às suas características de resistência à degradação microbiológica, além de que, vários desses compostos apresentam natureza tóxica, e vários HPA são considerados poluentes para o meio ambiente por afetarem o habitat da flora e fauna (Ferreira, 2010).

A dispersão de hidrocarbonetos, que atingem as águas subterrâneas, é governada por uma série de processos físicos, químicos e biológicos (Advecção, Dispersão, Atenuação). A consideração de todos esses processos pode ser necessária para fornecer uma avaliação abrangente da atenuação natural de compostos de hidrocarbonetos nas águas subterrâneas ou para o desenho de uma estratégia de remediação (Langley *et al.*, 2003), e isso só se consegue com o recurso a modelos numéricos que simulem os processos naturais.

2 Objetivos

Após a confirmação da ocorrência de contaminantes na Lagoa da Sancha por estudos prévios, nomeadamente a ocorrência de hidrocarbonetos, o presente trabalho, tem como objetivo principal avaliar a evolução da pluma de contaminação que chega a este corpo de água, e propor medidas de mitigação.

Tendo-se conhecimento da permanência da fonte de contaminação no local pretende-se, também, avaliar se o sistema da Lagoa da Sancha é auto depurativo, isto é, se têm ocorrido processos naturais que degradam a contaminação. Para isso, associada à recolha e análises de contaminantes em amostras de água e sedimentos da Lagoa, será feita a análise da evolução da concentração daqueles e da sua relação com a distância percorrida. São utilizadas ferramentas de modelação geoquímica, modelação numérica do fluxo subterrâneo e do transporte de massa na pluma contaminante.

Conhecidos o percurso dos contaminantes e conhecidos os processos de dispersão e retenção, este trabalho tem como objetivo final propor medidas de remediação e avaliar a recuperação natural do sistema, após a remoção da fonte contaminante.

3 Caracterização da área em estudo

3.1 Enquadramento Geográfico

A Lagoa da Sancha encontra-se localizada na costa SW de Portugal, a cerca de 7 km a N de Sines, numa área ambientalmente protegida. Pertence ao concelho de Grândola, no distrito de Setúbal, com o ponto central com as coordenadas geográficas 38°06'47" N e 08°47'49" W (Figura 3). A Lagoa está inserida no sistema dunar Tróia-Sines e faz parte da Reserva Natural das Lagoas de Santo André e da Sancha.

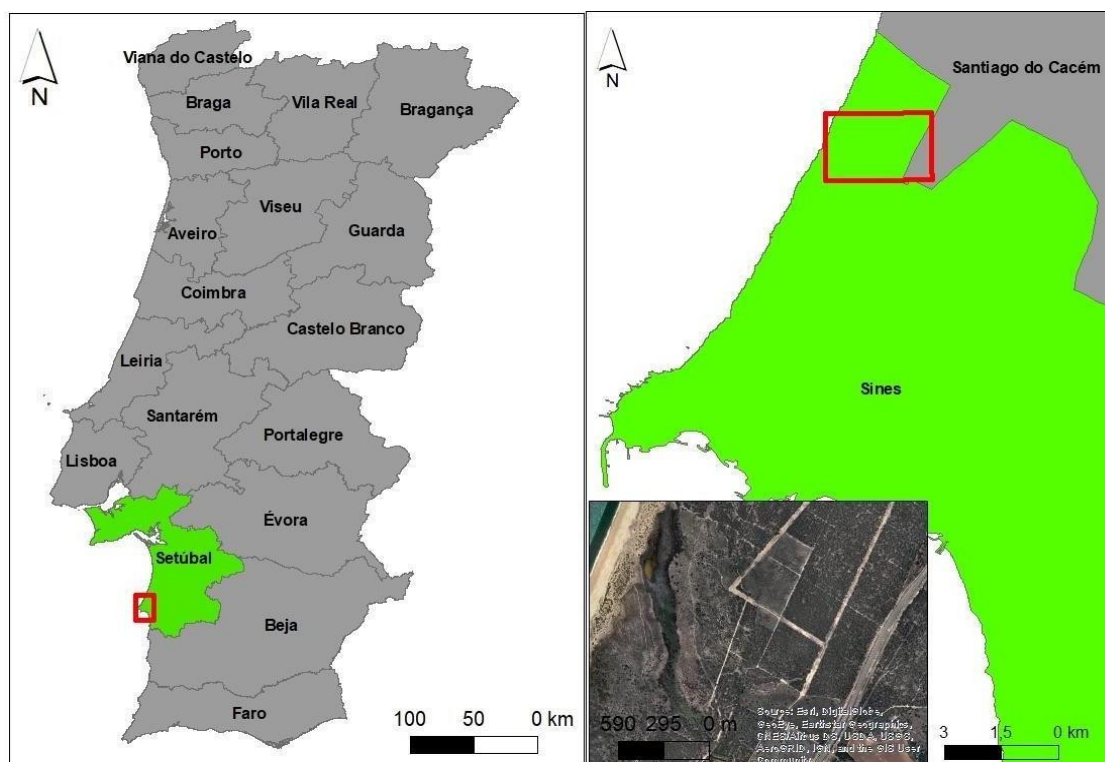


Figura 3 Localização da Lagoa da Sancha, em Portugal continental.

3.2 Enquadramento Geológico e Geomorfológico

O enquadramento geológico e geomorfológico do presente trabalho foi feito com base na Carta Geológica de Portugal, Folha nº 42-C (Santiago do Cacém) à escala 1:50.000 (Inverno *et al.*, 1993) (Figura 4).

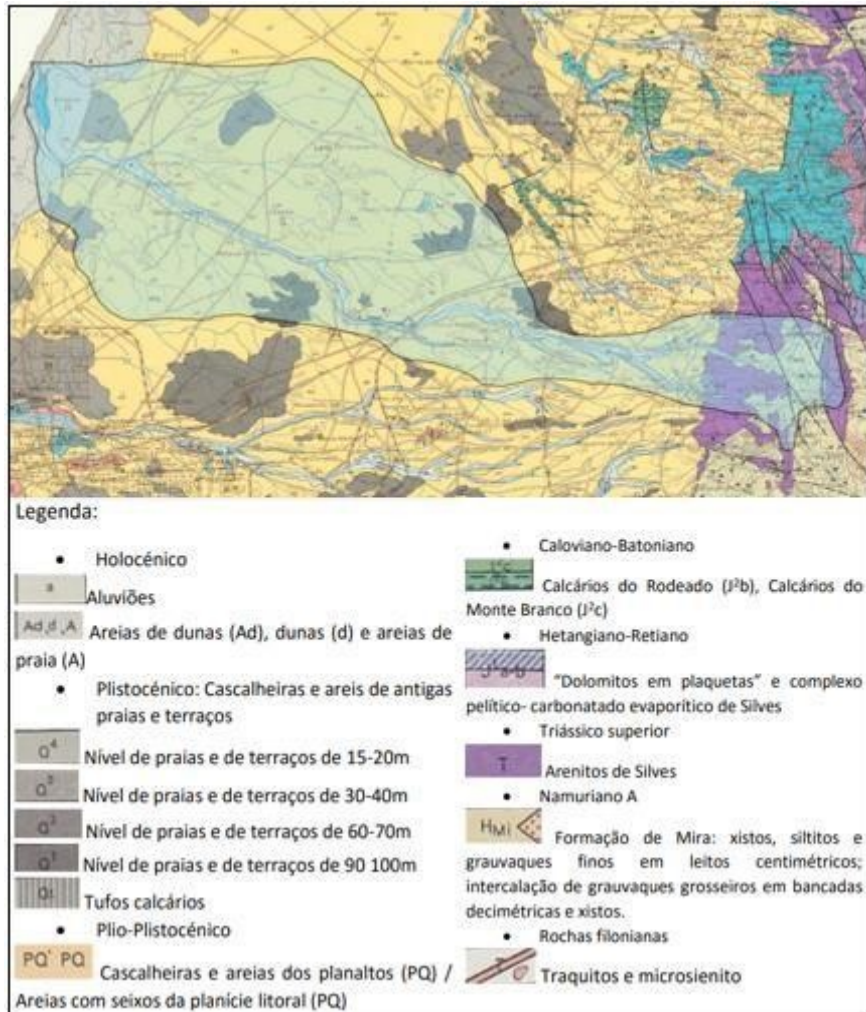


Figura 4 Delimitação da Bacia Hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre extrato da Folha nº.42-C (Santiago do Cacém) da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000 (Inverno et al., 1993).

A zona sobre a qual este estudo foi realizado corresponde à bacia meso-cenozoica de Sines, limitada a E pelos terrenos paleozoicos da Zona Sul Portuguesa. Esta região apresenta variabilidade litológica acentuada, com formações datadas desde o Carbónico até ao Quaternário (Lavaredas e Silva, 1998).

As formações paleozoicas a Este correspondem a rochas resultantes de metamorfismo regional da fácies dos xistos verdes, de idade carbónica. Estes grupos litológicos dividem-se nesta região em duas formações: a Formação de Mértola e a Formação de Mira (Lavaredas e Silva, 1998).

No extremo NE está representada a formação de Mértola, sendo uma formação turbidítica do tipo “Flysch”, constituída por grauvaques grosseiros cinzento-esverdeados,

em bancadas espessas, que alterna com xistos cinzentos a negros mais ou menos carbonosos (Oliveira *et al.*, 1979 in Lavaredas e Silva, 1998).

A formação de Mira corresponde igualmente a uma unidade turbidítica do tipo “Flysch”, é predominantemente constituída por grauvaques finos e siltitos cinzento-esverdeados, estes geralmente com tamanhos milimétricos a centimétricos, e xistos carbonosos (Inverno *et al.*, 1993).

No que respeita à bacia meso-cenozoica de Sines, numa fase inicial de *pré-rifting* entre os períodos Devónico (Femeniano) e Carbónico (Namuriano), deu-se a deposição dos grés de Silves em ambiente de planícies aluvionares. Seguiu-se o período entre o Triásico e o Jurássico Superior, com a deposição de sedimentos pelítico-carbonatados, típicos de ambiente evaporítico incipiente, em lagunas costeiras com fracas comunicações com o oceano ou mesmo isoladas do mar (Inverno *et al.*, 1993).

Segundo Inverno *et al.* (1993), o Complexo Pelítico-carbonatado de Silves corresponde a uma formação essencialmente constituída por pelitos e arenitos subordinados, apresentando níveis carbonatados constituídos por dolomitos em plaquetas e margas dolomíticas, atingindo este conjunto uma espessura de 80 m.

Numa fase de *rifting* no Jurássico, a partir da qual a bacia de Santiago do Cacém se estrutura como fossa tectónica instalada num graben, deu-se a emissão de magmas toleíticos, constituindo o complexo vulcano-sedimentar. Este apresenta três escoadas de basaltos, doleritos e tufos básicos, os quais alternam com margas dolomíticas e raros calcários oolíticos (Inverno *et al.*, 1993).

No Jurássico Inferior a influência marinha torna-se mais forte, ainda que em ambiente relativamente confinado, como mostra a presença de dolomitos. Os afloramentos do Jurássico inferior formam uma faixa quase contínua entre Melides e Santiago do Cacém. As bancadas, pouco inclinadas para Oeste–Noroeste, desenham uma estrutura monoclinal, frequentemente cortada por filões de rochas ígneas. Em termos litológicos a sequência é essencialmente constituída por dolomitos, margas dolomíticas e calcários oolíticos e calciclásticos dolomitizados (Lavaredas e Silva, 1998).

Acima deste conjunto existem calcários do Dogger, característicos de ambientes lagunares confinados, apresentando dimensões reduzidas (Lavaredas e Silva, 1998). Esta formação é constituída por calcários calciclásticos, oolíticos e microcristalinos,

apresentando ainda escassos dolomitos, em geral cavernosos, intercalados, com carácter descontínuo (Lavaredas e Silva, 1998). Apresenta continuidade litológica muito acentuada ao longo de toda a série, com espessura máxima de 300 m, e superfície carsificada fossilizada por uma espessura média de 100 m de terrenos cenozoicos (Lavaredas e Silva, 1998).

No final do Dogger volta a instalar-se uma fase eustática negativa, e com o processo do segundo *rifting* criaram-se condições para que a bacia entre de novo em subsidência. Numa fase mais avançada, quando a bacia já se encontra em ambiente de mar aberto, apresenta fácies com características pelágicas, por vezes contendo pequenos fragmentos de organismos recifais caracterizando episódios mais proximais (Lavaredas e Silva, 1998).

Formações do Miocénico afloram, no litoral ocidental, a NE de Sines, associadas à parte sul da bacia do Tejo e mais a SE pertencentes ao bordo ocidental da bacia de Alvalade (Inverno *et al.*, 1993 in Antunes *et al.*, 1986).

Os afloramentos a NE de Sines ocorrem em Abóbada e em Monte Feio, na margem norte da Ribeira de Moinhos. São constituídos por biocalcarenitos e arenitos finos, esbranquiçados, às vezes ricos de moluscos. Em Abóbada estas formações assentam sobre o Jurássico. Depósitos semelhantes são conhecidos em sondagens (Monte dos Breijinho, extremo NW da carta, entre -63 e -98,80 m; Monte da Sancha, SE da Lagoa de Stº André, entre -30 e -68,80 m) (Inverno *et al.*, 1993).

Os depósitos no Plio-Plistocénico distribuem-se por duas regiões distintas. Na metade ocidental Folha nº 42-C da Carta Geológica encontram-se areias com seixos da planície litoral; na parte oriental afloram, em locais dispersos, cascalheiras e areias de planalto (Inverno *et al.*, 1993).

As areias com seixos da planície litoral (formações PQ), são depósitos marinhos e continentais, sem fósseis na área cartografada, com distribuição N-S entre o litoral e o Paleozóico. A largura dos afloramentos diminui de Norte para Sul. Junto do mar estão cobertos por areias de dunas e por depósitos de antigas praias quaternárias. O contacto com o Paleozóico no bordo Este é feito, em parte, por falha; os depósitos são, igualmente, cobertos por antigas praias quaternárias, separadas umas das outras e mais abundantes para sul (Inverno *et al.*, 1993).

Os depósitos são constituídos, em geral por areias alaranjadas e avermelhadas com pequenos seixos de quartzo, lascas de xisto e fragmentos de arenitos avermelhados do Triásico. Por vezes ocorrem grandes calhaus rolados de quartzo e, localmente, argilitos, concreções carbonatadas e pisólitos ferruginosos (Inverno *et al.*, 1993).

No caso das Cascalheiras e areias de planalto (PQ'), estão representadas, por um conjunto de arenitos mais ou menos argilosos e por areias que se desenvolvem no bordo ocidental da bacia de Alvalade. Próximo do contacto com o soco existem depósitos de cascalheiras com quartzo anguloso (Inverno *et al.*, 1993).

Na parte NE do mapa os afloramentos plio-pleistocénicos são mais reduzidos, aumentando de frequência para sul. A NW do Monte do Chaparral, sobre os xistos alterados, aflora um nível de argilas castanho-avermelhadas com pisólitos gresosos e ferruginosos, cobertas por areias esbranquiçadas e acastanhadas (Inverno *et al.*, 1993).

Em alguns locais existem níveis de cascalheiras com elementos angulosos de quartzo. No prolongamento para sul do Vale de Madeiros, na superfície do terreno, existem, a 120 m de altitude, cascalheiras com alguns seixos de grandes dimensões, envoltos por areia argilosa amarelada e acastanhada com abundantes pisólitos e crostas ferruginosas. O Plistocénico é constituído por dunas consolidadas e cascalheiras, antigas praias e terraços (Inverno *et al.*, 1993).

Existem duas estruturas geomorfológicas na área de estudo (Feio 1952 *in* Cruces, 2015) (Figura 5):

- A planície litoral ocidental, a Oeste;
- As serras litorais, na zona central.

A planície litoral ocidental constitui uma faixa estreita, com largura variável entre 5 e 15 km, que se estende por mais de 100 km, desde a foz do Sado até Sagres. Na zona da Lagoa da Sancha, a planície litoral não ultrapassa 10 km de largura, descendo suavemente (declives de 0,5 a 1,5 %) desde as Serras Litorais até ao mar, com cotas que não ultrapassam 150 m (Feio, 1952 *in* Cruces, 2015). Trata-se de uma plataforma de abrasão marinha talhada em litologias paleozoicas, coberta por depósitos predominantemente plio-quadernários que raramente alcançam 20 m de espessura, dissecada apenas pelos principais cursos de água que a interrompem (Feio, 1984).

Na zona central, na área de influência das bacias hidrográficas do ambiente interdunar em estudo, a unidade geomorfológica das Serras Litorais é constituída pela serra de Grândola, com orientação sensivelmente N-S, que se apresenta alinhada com a serra do Cercal, localizada a Sul de Sines e limitada a Este pelos depósitos terciários da bacia do Sado e margina os sedimentos plio-quadernários da Planície Litoral.

Os relevos formados pela Serra de Grândola e pela Serra do Cercal constituem uma barreira física ao avanço do escoamento superficial, fazendo com que as linhas de água a Oeste drenem para o mar (Ferreira, 2006).

A Lagoa da Sancha está inserida no Arco Litoral Tróia-Sines, com a forma de um arco côncavo, alongado NW-SE. Este arco litoral é limitado a E por um cordão dunar com diferentes morfologias, que é interrompido por arribas (Ferreira, 2006).

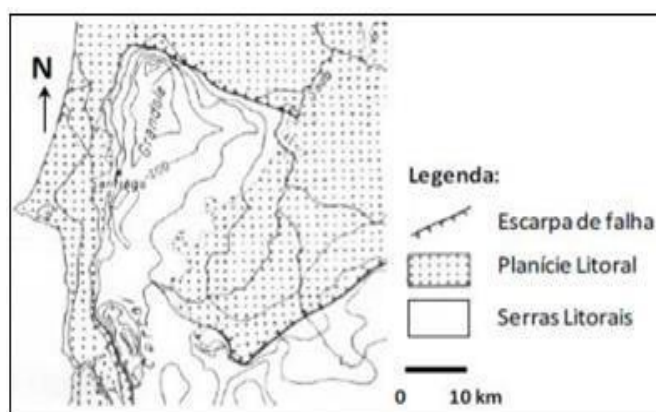


Figura 5 Mapa geomorfológico da área em estudo (Feio, 1952).

3.3 Enquadramento Hidrográfico e Hidrogeológico

3.3.1 Rede Hidrográfica

A Lagoa da Sancha é alimentada por uma rede de drenagem, que se desenvolve numa bacia hidrográfica com cerca de 35 km² e que se divide em três sub-bacias.

O principal curso de água é o Barranco dos Bêbados com os tributários Barranco do Seiceiro e Barranco da Velha (Figura 6). Estas linhas de água são consideradas temporárias, pois encontram-se secas em grande parte do ano, e apresentam-se bastante intervencionadas pelo homem.

A rede de drenagem apresenta um padrão dendrítico e tem, na maior parte do percurso, uma orientação NW-SE, infletindo para Norte junto ao litoral, onde todas as

linhas de água se encontram, antes de confluírem na depressão interdunar da Lagoa da Sancha (Cruces, 2015).

Segundo Ferreira (2006), os vales existentes não são muito profundos. É no substrato paleozoico e mesozoico que, devido à presença de rochas mais resistentes, existe maior declive e maior número de linhas de água. Já no cenozóico, existem menores cotas, menores declives, e menos linhas de água, mas estas adquirem maior comprimento.

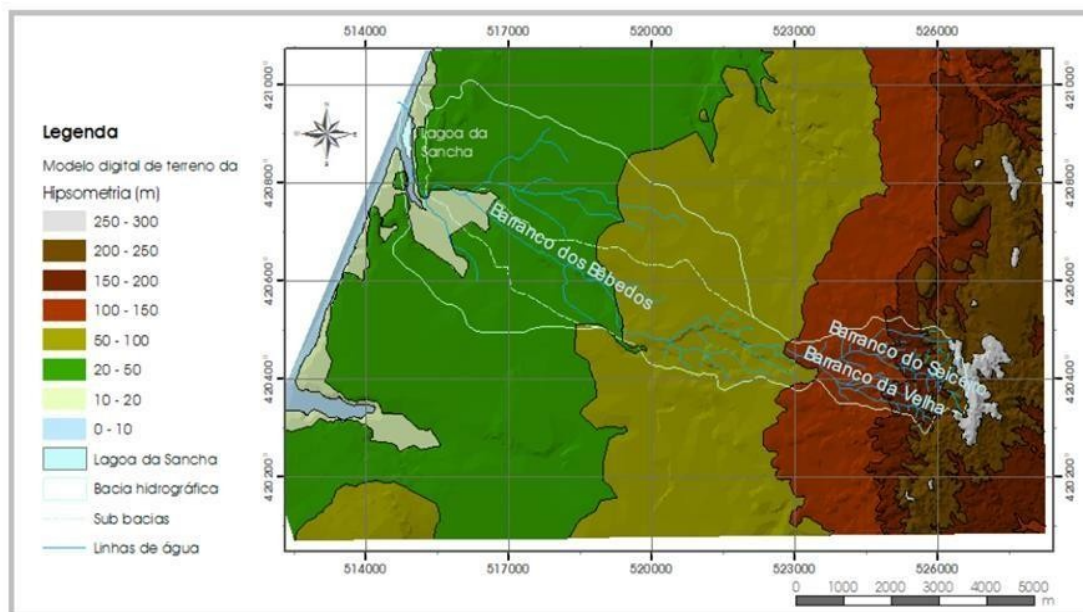


Figura 6 Bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha sobre o mapa hipsométrico (Ferreira, 2006).

3.3.2 Sistema Aquífero da região em estudo

Considera-se como sistema aquífero um domínio espacial, limitado em superfície e em profundidade, no qual existe um ou vários aquíferos, relacionados ou não entre si, mas que constitui uma unidade prática para a investigação ou exploração (Navarro *et al.*, 1989 *in* Almeida *et al.*, 2000).

Podemos definir um aquífero como sendo uma unidade geológica que contém água e que a pode ceder em quantidades economicamente aproveitáveis.

Segundo Rebouças (2002 *in* Mindrisz, 2006), podemos também definir um aquífero como uma formação geológica do subsolo, constituída por rochas permeáveis, que armazena água em seus poros. Assim uma litologia só será aquífera se, além de conter água em seus poros, permitir a transmissão da água ali armazenada (Rebouças, 2002 *in* Mindrisz, 2006).

No âmbito da Diretiva Quadro da Água (DQA, 2000) e da definição de Massas de Água Subterrânea Sines (INAG, 2009 *in* APA, 2012), este sistema aquífero passou a constituir uma unidade de gestão sob a designação de Massa de Água Subterrânea Sines. Esta massa de água apresenta risco de contaminação na parte Sul, junto a Sines e, para definição de medidas de recuperação que não se aplicassem a toda a massa de água subterrânea, foi dividida em Massa de Água Subterrânea Sines Zona Norte e Massa de Água Subterrânea Sines Zona Sul (APA, 2016; Figura 7). A Lagoa da Sancha encontra-se junto ao limite entre as duas zonas de massa de água subterrânea.

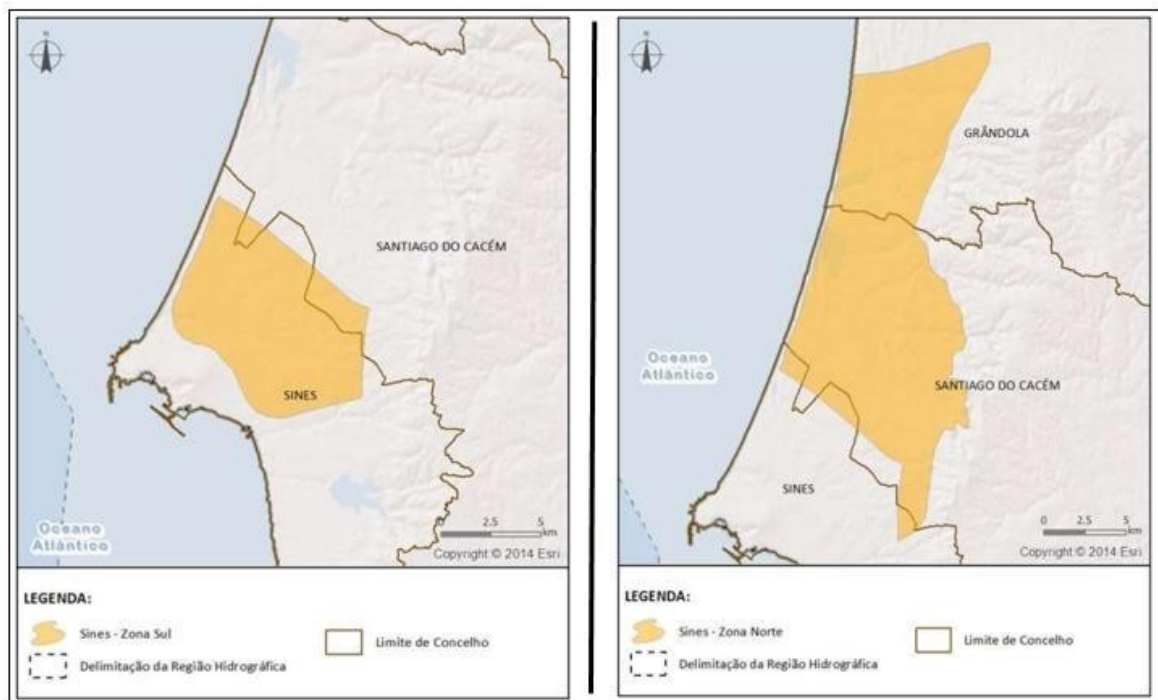


Figura 7 Representação da área aflorante das Massas de água subterrânea Sines Zona Sul (esquerda) e Sines Zona Norte (direita) (APA, 2016).

O Sistema Aquífero integrante da Massa de Água Sines é composto por um aquífero superficial multicamada, do Mio-Pliocénico, e outro aquífero mais profundo desenvolvido nos depósitos carbonatados do Jurássico, separados por camadas argilosas e margosas, em grande parte da sua extensão (Almeida *et al.*, 2000).

O aquífero superficial é do tipo poroso, tem comportamento livre (Figura 8 e 9), consoante a existência e extensão dos níveis argilosos. É menos produtivo e o caudal de exploração varia entre 5 e 10 L/s, sendo alimentado por infiltração direta (Lobo, 2008). Possui permeabilidade horizontal elevada, mas variável, dependendo da percentagem de argila e das interligações entre camadas mais permeáveis (Chambel *et al.*, 2010). Em

certos locais, este aquífero comporta-se como um aquífero multicamada heterogéneo e anisotrópico, podendo assim ser considerado com comportamento tendencialmente livre (Inverno *et al.*, 1993).

O aquífero mais profundo é do tipo confinado ou semi-confinado (Figura 8 e 9). É mais produtivo, permitindo caudais de exploração de 125 L/s, devido à litologia carbonatada e ao modelo de escoamento. A probabilidade de ocorrência de insucessos na realização dos furos é grande (Chambel *et al.*, 2010 *in* Botelho, 2015).

No aquífero inferior carbonatado (Jurássico Inferior) a água apresenta fácies hidroquímica carbonatada cálcica, enquanto a água do aquífero superior detrítico (Miocénico e Plio-Plistocénico) tem fácies cloretada sódica e cloretada mista (Almeida *et al.*, 2000).

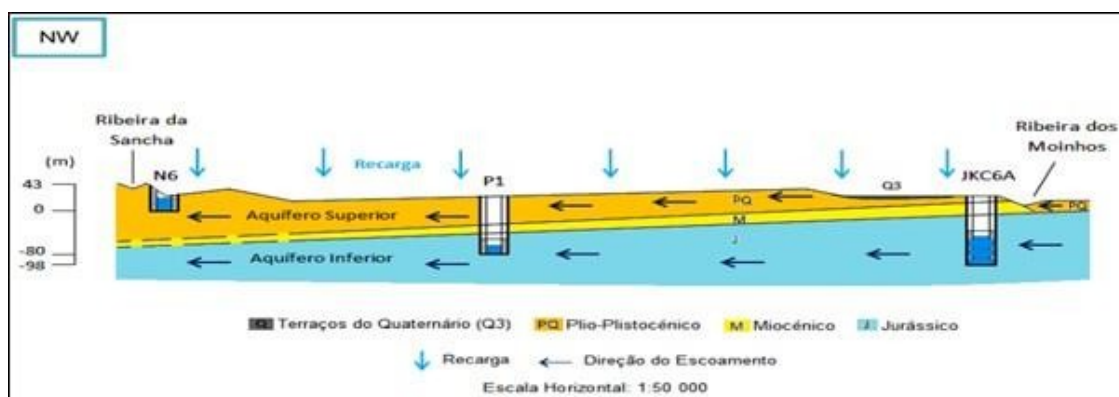


Figura 8 Perfil hidrogeológico interpretativo do sistema aquífero Sines, a Sul da bacia hidrográfica da Lagoa da Sancha, entre a Ribeira dos Moinhos e Serra da Grândola (Botelho, 2015).

Devido à elevada permeabilidade do aquífero superficial poroso e do aquífero cársico subjacente, o sistema aquífero detém características hidrogeológicas que lhe conferem uma grande suscetibilidade à contaminação. O aquífero superior, sendo livre e constituído por formações porosas, pode receber águas pluviais contaminadas e a conexão hidráulica com o aquífero profundo facilita a progressão da contaminação em profundidade (Botelho, 2015).

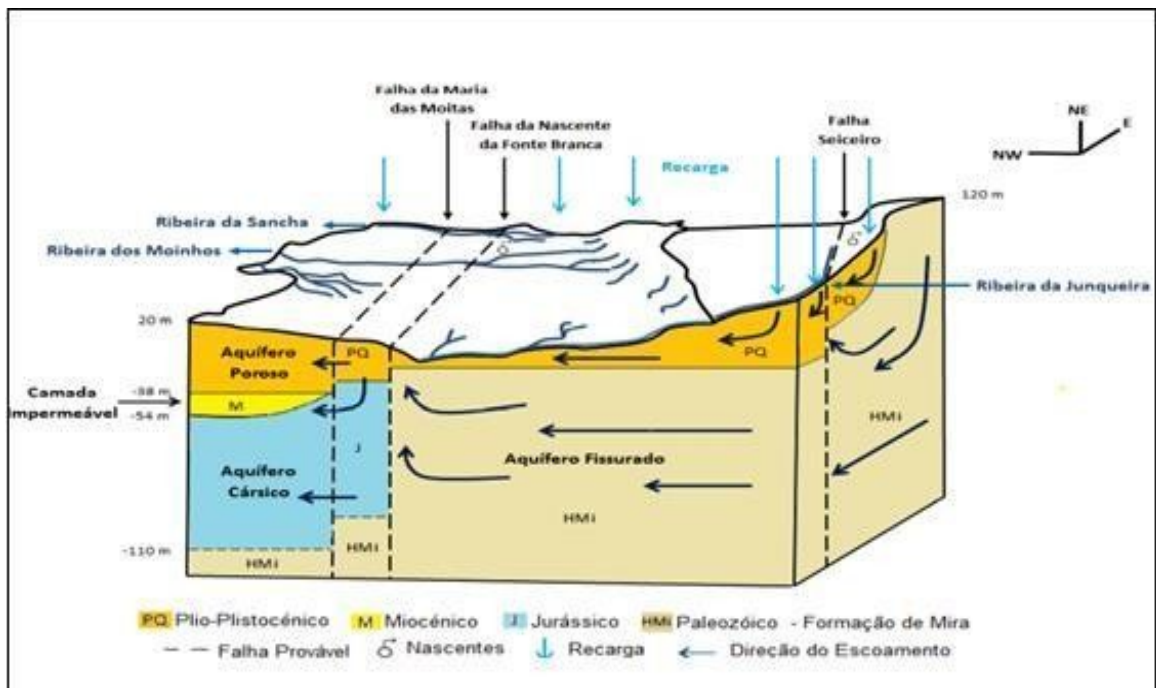


Figura 9 Modelo hidrogeológico conceptual, em 3D, do sistema aquífero Sines (Botelho, 2015).

3.3.3 Qualidade da água subterrânea

As características de uma água natural, seja ela subterrânea ou superficial, refletem os meios por onde ela circula, assim como os produtos resultantes da atividade humana, devido à sua elevada capacidade de dissolução e reatividade. A composição físico-química de uma água subterrânea é então influenciada quer por fatores naturais, como a evaporação, oxidação, dissolução de solo, rocha, etc., quer por fatores antropogénicos, como as práticas agrícolas.

As águas subterrâneas estão relativamente mais bem protegidas dos agentes de contaminação. A vulnerabilidade à contaminação de um aquífero refere-se ao seu grau de proteção natural à contaminação, e depende das suas características intrínsecas, como sejam as litológicas e hidrogeológicas, entre outras, que condicionam o fluxo e o transporte dos contaminantes.

As águas deste sistema, quer as provenientes das formações carbonatadas, quer das formações detríticas, apresentam uma qualidade fraca, quer para abastecimento, quer para regadio; os parâmetros estabelecidos para consumo humano, são ultrapassados na maioria das análises (Almeida *et al.*, 2000).

3.4 Características do Hidrossoma da Lagoa da Sancha

A Lagoa da Sancha está separada do oceano por um sistema dunar, mas durante as épocas de temporal, com ondas de maior altura, ocorre entrada de água no sistema por galgamento oceânico do cordão dunar central. Esta entrada de água do mar faz-se através de dois corredores de galgamento existentes. Deste modo, as características físico-químicas do corpo aquoso devem refletir a mistura destas contribuições, controladas principalmente por fatores climáticos: a precipitação que promove a diminuição da salinidade/condutividade, enquanto a evaporação e os galgamentos oceânicos atuam no sentido de maximizar estes parâmetros (Glória, 2016).

A batimetria da lagoa pode ser observada na Figura 10, onde se registam variações do espelho de água ao longo do tempo.

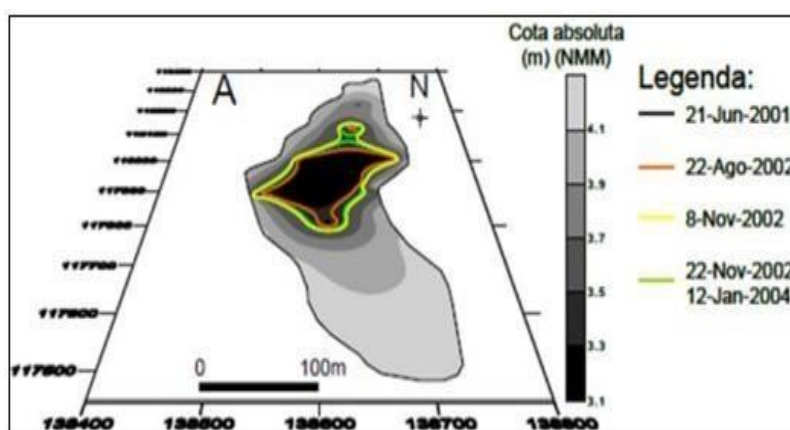


Figura 10 Batimetria da Lagoa da Sancha e perímetro do corpo aquoso estimado utilizando o software SURFER 8.0 (Cruces, 2015).

3.4.1 Composição da água da Lagoa

Estudos anteriores ao ano 2000 (Cancela da Fonseca *et al.*, 1990) caracterizavam a água da Lagoa da Sancha como uma água salobra, neutra a básica, semelhante a outras lagoas interdunares da costa alentejana. No entanto, ao longo das últimas duas décadas, vários são os estudiosos que tentam explicar transformações ocorridas na Lagoa da Sancha desde os anos 2000, nomeadamente pH muito baixo e a presença de elevadas concentrações de metais na água (Cruces, 2015).

Cancela Fonseca *et al.* (1990), Cruces (2015), Almeida *et al.* (2014) Freitas *et al.* (2014) e Glória (2016) avaliaram as características químicas do hidrossoma da Lagoa da Sancha, encontraram um corpo de água rico em cloretos, azoto amoniacal, ferro e sulfatos,

em comparação com a água que tinha como fonte a precipitação atmosférica e que foi recolhida na estação meteorológica de Monte Velho. As concentrações analisadas chegaram em média a 4 vezes mais cloretos e cerca de 30 vezes mais sulfatos.

O excesso de cloretos poderá ser explicado pela proximidade da lagoa ao mar. O azoto amoniacal é bastante solúvel em água, e o seu aumento poderia estar relacionado com a presença de matéria orgânica, quer de origem natural (vegetação e algas), quer antrópica, devido ao contributo de eventual drenagem de efluentes agrícolas.

Tabela 1 Análise da composição da água da Lagoa da Sancha feita por: Cruces (2012, 2013); Freitas et al. (2014, 2015); Glória (2016). Concentração em (µg/L).

ANÁLISES	ÁGUA	2012	2013	2014	2015	2016
METAIS	Arsénio	0,46	0,17	7,4	< 1	5,7
	Cobalto	56,6	44	1,6	28	25
	Cobre	17,5	11	1,1	6,6	8,4
	Níquel	83	61,8	40	45	40
	Chumbo	21	11,5	< 1	29	3,8
	Zinco	316	231	36	140	380
	Ferro	17150	15450	1000	20000	53600
	Manganês	1830	1610	< 0,4	< 0,4	2900
	Cádmio	0,35	0,22	-	-	0,872
	Alumínio	-	-	77	-	3000

No que diz respeito às elevadas concentrações de ferro presente na água e nos sedimentos a lagoa, tendo em conta a geologia da região, a sua origem natural apenas poderia ser explicada pela dissolução das rochas ígneas, localizadas na zona nordeste da bacia. No entanto, esta formação já existe há alguns milhões de anos e a lagoa apenas começou a ficar contaminada com ferro a partir do ano 2000, o que poderá indicar que a origem desta enorme quantidade de ferro possa ser antrópica (Almeida *et al.*, 2014).

Já a presença de sulfato na água poderá ter várias origens: natural, pois a maioria dos sulfatos é solúvel na água; antrópica, quer industrial ou de drenagem de fertilizantes agrícolas (o que é mais provável, pois é uma atividade bastante comum na região) (Almeida *et al.*, 2014).

Nas águas foram detados hidrocarbonetos, em especial naftaleno, que entre todos tem a maior concentração na zona dos bidons com cerca de 0,022 mg/L na água e não apresenta valores detectáveis na zona da lagoa.

3.4.2 Características dos sedimentos da Lagoa da Sancha

Segundo Cruces (2015), as análises realizadas às amostras de sedimentos recolhidas no fundo da lagoa exibem elevados teores em matéria orgânica, quartzo e alguns filossilicatos (moscovite e caulinite), óxidos de ferro e várias formas de sulfatos (gesso).

Estas análises evidenciam a presença de metais nas amostras de sedimento de fundos da Lagoa da Sancha. A classificação dos sedimentos de acordo com a Portaria nº 1450 de 2007 (DR nº 217, de 12 de novembro) permite considerar os materiais da Lagoa da Sancha como Classe 1 de acordo com os teores em As, Cd, Pb, Hg, Ni e Zn e Classe 2 de acordo com o conteúdo em Cr e Cu. Além dos metais, estão presentes nestes sedimentos: compostos aromáticos voláteis; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; compostos organohalogenados voláteis (diclorometano e bromofórmio, na ordem das poucas dezenas de µg/kg); hidrocarbonetos (fracção C16 - C21 e fracção C21 - C40, na ordem das poucas dezenas de mg/kg); enxofre total (na ordem dos 3 milhares de mg/kg), compostos orgânicos diversos (Figura 11) (Freitas *et al.*, 2014).

	TW3	SAN-2	BEB9	CLASSE I	CLASSE II	CLASSE III	CLASSE IV	CLASSE V
Arsénio	5,1	8,9	6,2	<20	20-50	50-100	100-500	>500
Cádmio	2	<0,2	<0,2	<1	1.3	3.5	5.10	>10
Crómio	52	50	21	<50	50-100	100-400	400-1000	>1000
Cobre	140	36	22	<35	35-150	150-300	300-500	>500
Metais								
Mercurio	10	0,09	<0,05	<0,5	0,5-1,5	1,5-3,0	3,0-10	>10
Chumbo	66	33	15	<50	50-150	150-500	500-1000	>1000
Níquel	160	23	23	<30	30-75	75-125	125-250	>250
Zinco	4900	58	40	<100	100-600	600-1500	1500-5000	>5000

Figura 11 Classificação de materiais de acordo com o grau de contaminação, de acordo com a Classificação de Dragados expressa na legislação portuguesa (Portaria nº 1450/2007) (Freitas *et al.*, 2014).

No caso da presença de naftaleto nos sedimentos, a concentração na zona dos bidons enterrados, Glória em 2016, mediu um valor de 220 mg/L e na zona da lagoa mediu uma concentração de 120 mg/L.

3.4.3 Contaminação da Lagoa da Sancha

Os resultados das análises reportadas à água e ao solo na fonte contaminante, mostra que de todos os hidrocarbonetos detetados como contribuição da fonte, o único que consegue chegar a lagoa é o Naftaleno. Os restantes compostos orgânicos identificados nas amostras junto à fonte contaminante (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e ftalenos) não foram encontrados na água e nos sedimentos do fundo da lagoa.

Para a explicação da presença de elevadas concentrações de metais e de enxofre na água da Lagoa, Glória (2016) defendeu que a oxidação dos hidrocarbonetos promove a redução da potencial oxidação da água. Deste modo, os metais dissolvidos mantêm-se no estado reduzido, que é a forma mais solúvel, sendo transportados a longas distâncias. Por exemplo, o Fe^{2+} é transportado pela água subterrânea até à Lagoa, onde emerge e é oxidado passando para Fe^{3+} , precipitando como óxido de ferro (Figura 12). O mesmo acontece ao enxofre, na forma reduzida (S^{2-} , HS^- ou H_2S), que ao chegar à Lagoa oxida passando a sulfato, baixando assim o pH da água e mantendo os elevados níveis de ferro já existentes na Lagoa.

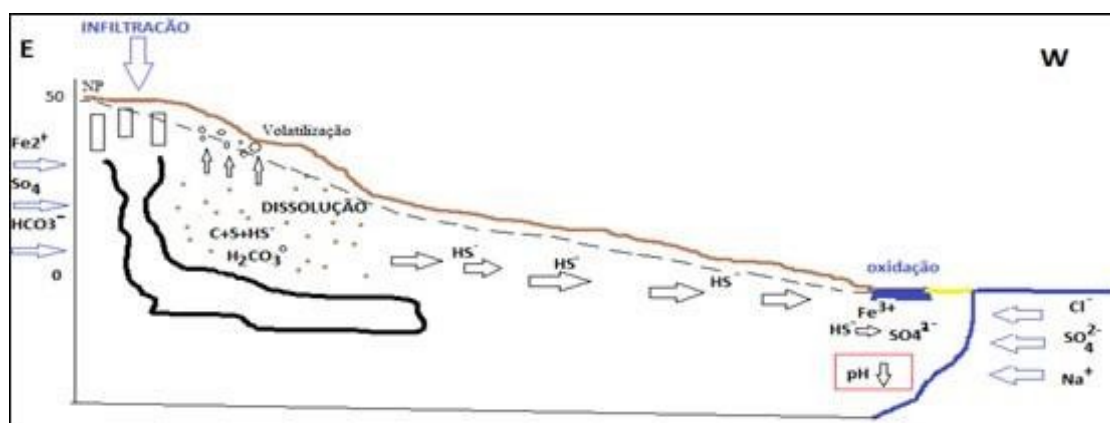


Figura 12 Transporte de contaminantes (Hidrocarbonetos) entre a fonte e a Lagoa da Sancha (Glória,2016).

Almeida *et al.* (2014), com o objetivo de explicarem os processos que conduziram à contaminação e o sentido do fluxo subterrâneo da massa de água que emerge na Lagoa da Sancha., utilizaram o programa *Processing Modflow* para modelar a direção do escoamento da água subterrânea e possíveis trajetos de poluentes. O modelo numérico construído é bastante simples e possui algumas limitações, pois os autores consideraram o sistema como tendo apenas um *layer*, ou seja, tiveram em consideração apenas o aquífero superficial. O modelo usa o transporte de partículas (programa

PMPATH, modelo de “particle tracking”) para definir o trajeto dos poluentes, não tendo em consideração as características do poluente transportado. Os resultados mostram que um contaminante injetado na zona em que se encontram os recipientes com crude podem chegar à Lagoa da Sancha, i.e., o foco de contaminação encontra-se situado dentro da zona de contribuição do aquífero para a lagoa (Figura 13).

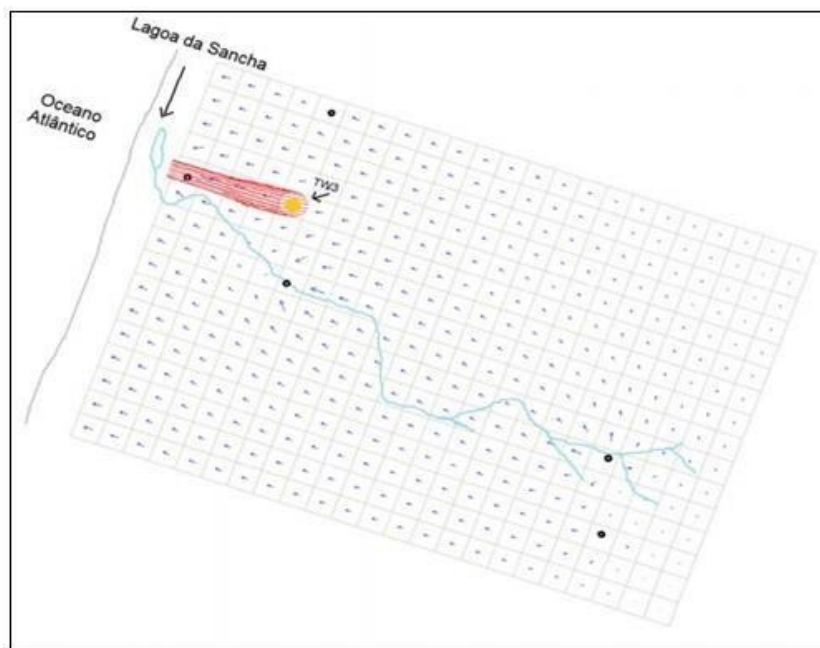


Figura 13 Representação da direção do fluxo subterrâneo no aquífero e possível trajeto de poluentes com fonte em bidons enterrados (Almeida et al., 2014).

4 Transporte e contaminação por hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos que apresentam um risco para o meio ambiente e para a saúde pública. A rejeição e a queima de combustíveis fósseis é um tema bastante debatido e atual, defendendo-se cada vez mais a utilização de energias limpas e a diminuição de emissões gasosas, precisamente pelas consequências devastadoras associadas ao meio ambiente e aos perigos para a saúde humana (Avidos, 2017).

As contaminações por hidrocarbonetos são frequentes, uma vez que o uso do petróleo é comum a quase todas as atividades antropogénicas, que se apresentam como a maior fonte de contaminação do meio ambiente (Avidos, 2017).

As contaminações ambientais são acompanhadas pela libertação de hidrocarbonetos para a atmosfera, cuja principal fonte é a queima de combustíveis fósseis. Das atividades antropogénicas, a queima destes combustíveis nos motores dos automóveis são as mais enfatizadas. Todavia, não são desprezíveis as libertações que acontecem durante a exploração de fontes de petróleo onde são geradas partículas extremamente finas e compostos orgânicos voláteis, como por exemplo o subgrupo BTEX (Avidos, 2017).

4.1 Origem dos Hidrocarbonetos

Diversas teorias tentam explicar a origem dos hidrocarbonetos. Atualmente, a mais aceite entre os geólogos é a de que a sua origem esteja relacionada com substâncias de natureza orgânica, que após a sua deposição e compactação, são sujeitas a ação do tempo, das bactérias, calor e pressão, dando assim origem aos hidrocarbonetos. Com base nesta teoria, o mesmo deverá ser encontrado com maior probabilidade nas áreas em que, no decorrer de diferentes eras geológicas, houve em simultâneo a acumulação de matéria orgânica e deposição de rochas sedimentares (Mindrisz, 2006).

O processo de formação dos hidrocarbonetos inicia-se com a sedimentação de matéria orgânica no solo, seguido de um processo designado por diagénese, que consiste na degradação bioquímica dos detritos por parte dos microrganismos (bactérias, fungos), que resulta numa fração insolúvel de matéria orgânica retida nas rochas denominada por querogénio (Petroleum Geoscience Technology, 2017 *in* Avidos, 2017).

Os requisitos para a formação dos hidrocarbonetos são a produção, a preservação e acumulação de matéria orgânica (Tissot & Welte 1984, *in* Avidos, 2017). Assim os locais mais comuns para a sua formação e conseqüentemente para a exploração petrolífera, são os oceanos, devido ao fitoplâncton que se estima responsável pela produção de cerca de 550 biliões de toneladas/ano de matéria orgânica (Petroleum Geoscience Technology, 2017 *in* Avidos, 2017).

Os hidrocarbonetos dividem-se em dois grupos que se distinguem pela estrutura molecular que apresentam: alifáticos e aromáticos. Os alifáticos apresentam uma estrutura mais simplificada e mais débil (Williams *et al.*, 2006 *in* Avidos, 2017) (linear ou cíclica).

Os hidrocarbonetos aromáticos, apresentam na sua estrutura molecular pelo menos um anel benzóico ou anel aromático. O benzeno é exemplo de um hidrocarboneto constituído por um único anel aromático, apresenta-se como um líquido incolor e inflamável e provém do petróleo ou do carvão (Williams *et al.*, 2006 in Avidos, 2017).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos podem ser identificados pela sigla BTEX, que representa o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos, compostos considerados como os hidrocarbonetos mais comuns nos derivados de petróleo e apresentam uma volatilidade superior aos restantes, característica que se poderá revelar preocupante devido à facilidade de transferência atmosférica para locais vizinhos (Avidos, 2017).

4.2 Processo de Contaminação dos Hidrocarbonetos no Solo

A contaminação do solo consiste na agregação dos hidrocarbonetos às suas partículas, que poderão afetar não só a área onde ocorreu a descarga, como também as populações vizinhas, pois estas partículas podem ser transportadas para outros locais através do processo de erosão, que consiste no transporte, lento, de partículas sólidas através de processos naturais como o vento e a chuva (Avidos, 2017).

Com a lixiviação, os hidrocarbonetos infiltram-se no solo e são transportados pela água subterrânea. A separação dos hidrocarbonetos em três componentes, volátil, dissolvida e imiscível faz com que o mecanismo de transporte seja diferente. Os componentes voláteis migram para a zona vadosa e são transportados pela água. Além disso, a oxidação da matéria orgânica (potenciada por microrganismos) promove a degradação dos hidrocarbonetos e, deste modo, nem todos mantêm a sua concentração na água subterrânea.

Na Figura 14, podemos observar as várias etapas dos comportamentos dos hidrocarbonetos, durante o processo de dispersão. Após entrarem em contacto com o solo, os hidrocarbonetos tendem a migrar para baixo por causa da influência das forças gravitacionais. Devido às diferentes composições e mecanismos de transporte dos hidrocarbonetos, podem separar-se em 5 fases contaminantes distintas (Forte *et al.*, 2007 in Glória, 2016):

- Vapor – a fase volátil tende a migrar para a zona não saturada e move-se através dos poros da formação (gás do solo), ou seja, ao migrar até o nível freático, a fase

gasosa dos hidrocarbonetos tende a ficar retida na zona não saturada, ocupando os poros não preenchidos por água; por sua vez a volatilização dos hidrocarbonetos presentes na fase livre, ao longo da sua deslocação no aquífero, dá origem a contaminação de extensas zonas do aquífero, por se acumularem na zona vadosa;

- Residual – corresponde à fase imiscível que fica retida devido à sua viscosidade e densidade (retida por ação da capilaridade), ou seja, quando atingem o nível freático, dependendo da sua densidade, uma parte flutua (fase imiscível livre ou móvel);
- Adsorvido – esta constitui a fase dos hidrocarbonetos que adere ou é adsorvida na superfície das partículas sólidas, incluindo a matéria orgânica;
- Dissolvido – fase solúvel dos hidrocarbonetos que é transportada como soluto na água; a velocidade de deslocação é diferente para as fases imiscíveis e solúveis; ao longo do tempo a pluma de contaminação vai progredindo através do aquífero para jusante a uma velocidade que depende da condutividade hidráulica do aquífero, das propriedades do contaminante e de processos naturais de depuração/desintegração;
- Fase livre – fase do hidrocarboneto que é transportada pela água, não se misturando com esta (hidrocarboneto líquido, móvel).

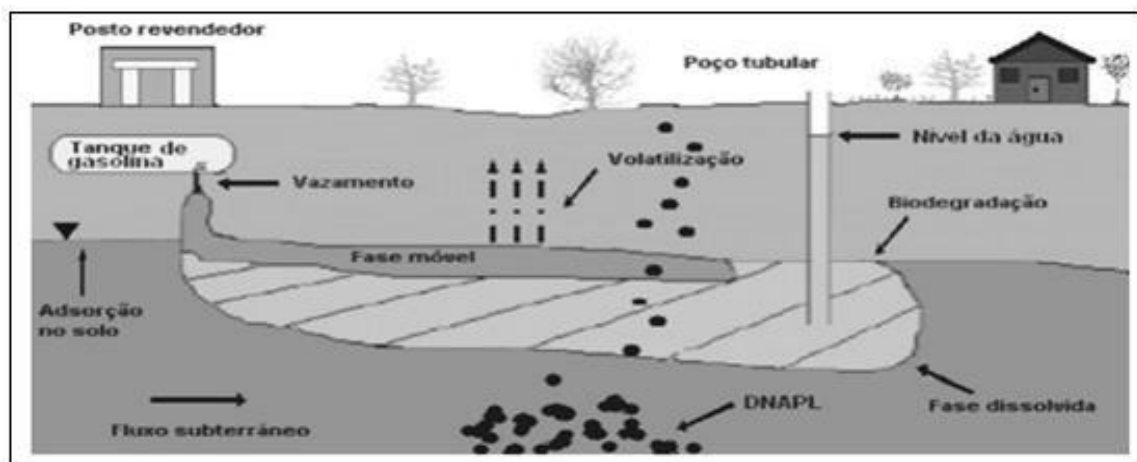


Figura 14 Esquema do transporte de hidrocarbonetos ao longo de uma pluma de contaminação (Forte et al., 2007, in Gloria, 2016).

Os principais processos físicos que controlam a migração de compostos orgânicos no solo são:

i) Advecção - Denomina-se por advecção, o transporte de contaminantes que ocorre devido ao processo de fluxo de água no solo. Com o deslocamento da água, os solutos presentes na mesma movimentam-se com uma velocidade que é igual à velocidade média da água e sem alterar a sua concentração na solução (Knop, 2007);

ii) Dispersão - É a combinação de dois mecanismos:

1- Difusão molecular: ocorre devido à presença de concentração do contaminante no domínio do fluxo. A substância tende a migrar das regiões de maior concentração para as de menor concentração. Este processo é independente da velocidade do fluido, porém é influenciado pela sua turbulência.

2 - Dispersão hidrodinâmica - diferença de velocidade de fluxo nos canais do solo causada pelas propriedades físicas do solo, fazendo com que a substância se disperse. É um processo de difícil quantificação.

iii) Atenuação - Processo de redução de contaminantes transportados por advecção, afetado por algumas reações tais como:

- Adsorção, quando as moléculas são atraídas para a superfície das partículas do solo, por forças químicas ou elétricas;
- Absorção, quando o contaminante (hidrocarbonetos) fica preso nos poros do solo, por forças capilares;
- Degradação do produto, principalmente por biodegradação (que é o fator de atenuação de poluição por hidrocarbonetos mais expressivo).

De acordo com (Baedecker *et al.*, 1993 *in* Delin 1998), quando existe migração de uma pluma de contaminação por hidrocarbonetos para o interior e ao longo de um aquífero, os diferentes componentes separam-se por zonas com características anóxicas distintas.

A contaminação de um aquífero por hidrocarbonetos provoca alterações geoquímicas nas águas subterrâneas, o que desenvolve uma série de processos físicos, químicos e biológicos, nas zonas saturada e não saturada. A zona saturada é dividida em cinco zonas (Figura 15):

- Zona 1: Consiste na zona de água subterrânea não contaminada, rica em oxigénio.
- Zona 2: Está situada por baixo da zona de "spray", possui baixas concentrações de oxigénio e altas concentrações de carbono orgânico e inorgânico dissolvido.
- Zona 3: Localizada logo abaixo da zona contaminada, caracterizada por uma pluma anóxica de água subterrânea, contendo altas concentrações de hidrocarbonetos e metais dissolvidos como o manganês (Mn^{2+}), ferro (Fe^{2+}). Estas concentrações elevadas dos metais dissolvidos aumentam com o tempo de permanência do contaminante, porque aparecem na forma reduzida e a pluma anóxica é caracterizada por reações de metanogénese (Baedecker *et al.*, 1993 in Delin 1998).
- Zona 4: Esta é uma zona de transição de condições anóxicas para condições oxigenadas, caracterizada por uma baixa concentração de hidrocarbonetos, resultado de processos de degradação aeróbia.
- Zona 5: Caracterizada por uma água subterrânea oxigenada, contém concentrações ligeiramente superiores de componentes dissolvidos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno).

Na zona saturada, os contaminantes encontram-se maioritariamente na subsuperfície. Já na zona não saturada alguns componentes deixam a subsuperfície através da volatilização e biodegradação; esta zona é dividida em três zonas:

- Zona 6: É caracterizada por concentrações de O_2 próximas às condições atmosféricas.
- Zona 7: Esta é uma zona de transição, caracterizada por baixas concentrações de oxigénio na ordem dos 10 % a 20 %; nesta zona as concentrações de hidrocarbonetos são inferiores a 1 ppm, já as concentrações de metano e dióxido de carbono são mais altas, na ordem dos 10 %.
- Zona 8: Com características anóxicas, situada imediatamente acima do contaminante, aqui as concentrações de metano e dióxido de carbono são maiores do que 10 % e a concentração de hidrocarbonetos também é superior a 1 ppm.

Segundo Glória (2016), a água subterrânea que chega à Lagoa da Sancha e que sofre forte oxidação, encontra-se na Zona 3 de Baedecker (Figura 15), caracterizada como uma zona anóxica, contendo elevada concentração de hidrocarbonetos e metais dissolvidos, tais como manganês, ferro e ainda metano.

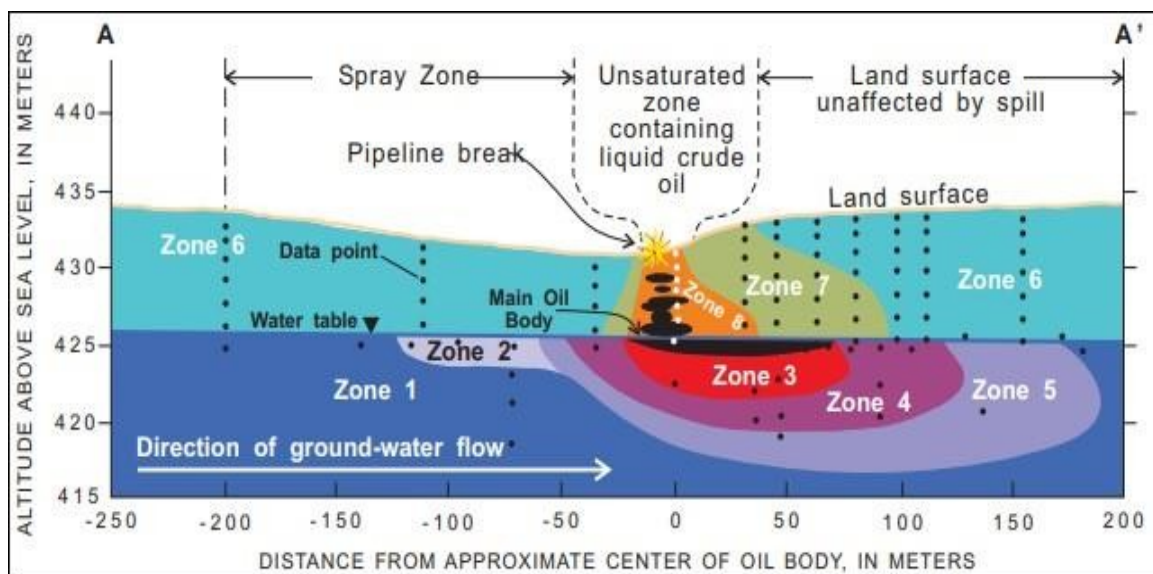


Figura 15 Zoneamento geoquímico numa pluma de contaminação por hidrocarbonetos num aquífero (USGS, 1998).

5 Materiais e métodos

5.1 Amostragem e métodos

Numa primeira fase da dissertação foi feita uma revisão bibliográfica dos vários trabalhos já realizados na área em estudo, a fim de melhor compreender o funcionamento do hidrossoma e dos processos que levaram às alterações da composição química da água e dos sedimentos da Lagoa da Sancha.

Na segunda fase, com o objetivo de comparar a contaminação na Lagoa da Sancha com dados existentes e identificar a sua evolução, realizou-se uma campanha de campo no dia 14 de dezembro de 2020, em que participaram também a Prof.^a Doutora Maria da Conceição Pombo de Freitas, a Prof.^a Doutora Maria do Rosário Carvalho e dois funcionários do ICNF (Instituto de Conservação da Natureza e Florestas). Foi percorrida toda a área de estudo e recolhida uma amostra de água da lagoa e outra de sedimento do fundo da lagoa, com as coordenadas 38° 01' 30,5" N e 08° 49' 58,4" W, à qual foi dada o nome de SCHA1 (água e sedimento).

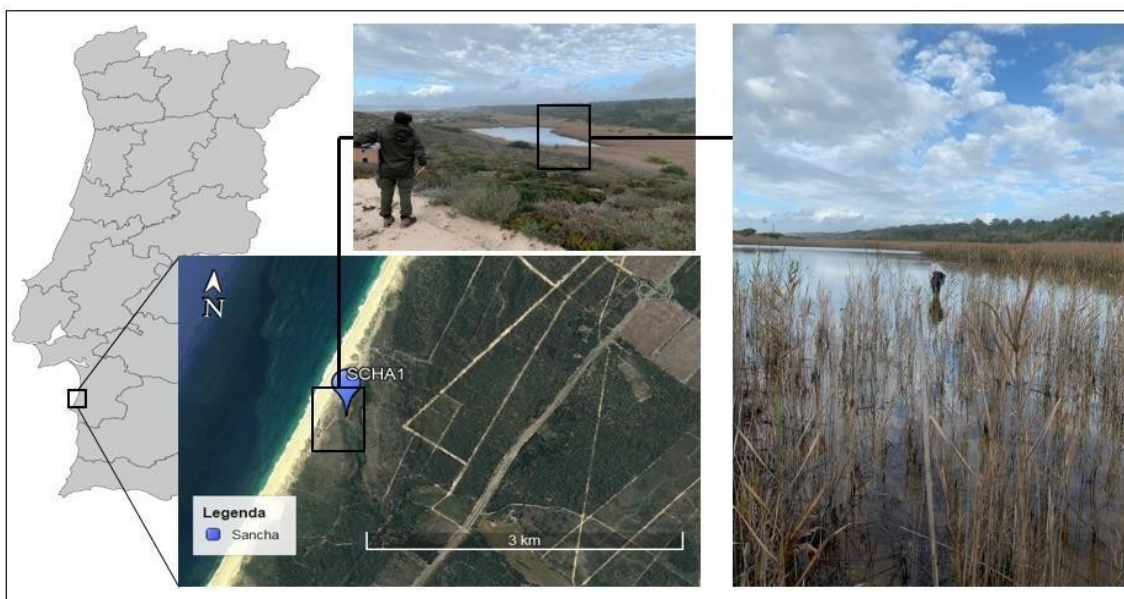


Figura 16 Localização do ponto de amostragem (2020) na Lagoa da Sancha.

Nesta campanha de campo, foram medidos alguns parâmetros da água *in situ*, pH, temperatura e condutividade elétrica, com sondas paramétricas e equipamentos da marca EUTECH (Figura 17). As amostras (água e solo) foram recolhidas por volta das 15 h, colocadas em frascos previamente preparados pelo laboratório analítico, seladas, refrigeradas e posteriormente enviadas para o laboratório SYNLAB, na Holanda.



Figura 17 Amostras de água e solo recolhidas na Lagoa da Sancha (campanha 2020).

O nível de água da lagoa encontrava-se elevado para a época do ano e a água apresentava uma coloração esverdeada. As amostras recolhidas foram objeto de análises a elementos químicos e compostos orgânicos e inorgânicos. Toda a informação sobre a metodologia utilizada para analisar a amostra pode ser encontrada no site <http://uk.alcontrol.com>.

Com o objetivo de se perceber a dispersão dos contaminantes entre o foco de contaminação e a lagoa, e a verdadeira dimensão da pluma de contaminação, foi feita a modelação numérica do fluxo subterrâneo no sistema aquífero e o transporte de massa, considerando as espécies ferro total, enxofre total e naftaleno.

Durante a construção do modelo numérico não foi possível proceder à recolha de amostras entre a fonte contaminante e a lagoa, para validação da concentração dos contaminantes ao longo da pluma. Para isso, era necessário executar sondagens para recolha e análise de sedimentos e água.

A execução de sondagens só foi possível após a conclusão do modelo numérico e de transporte de massa. Nos dias 31 de maio de 2021 e 1 de junho de 2021, com o auxílio da empresa Prosolos, foram executadas duas sondagens ambientais, em dois locais da contaminação (Figura 18) para validar a presença de contaminantes. As sondagens foram realizadas com trado mecânico, a 200 m e 1200 m respetivamente da fonte do contaminante em direção à lagoa, recolhidas amostras indeformadas às profundidades de 13,5 m aos 14,5 m e dos 14,5 m aos 15,5 m para análise em laboratório dos sedimentos recolhidos.

A observação, a olho nú, dos testemunhos de sondagem (Figuras 18 e 19) permitiu indentificar a presença de contaminação por hidrocarbonetos, pelo cheiro, coloração e textura. Depois de homogeneizadas e quarteadas, as amostras que foram enviadas para o mesmo laboratório, foram removidas do amostrador para determinação analítica de hidrocarbonetos, ferro e enxofre.



Figura 18 Localização das sondagens ambientais realizadas ao longo da pluma de contaminação; sondagem realizada a trado mecânico; amostrador com amostra indeformada.



Figura 19 Amostras recolhidas durante a furação a trado oco (amostras remexidas) e amostrador com as amostras indeformadas recolhidas entre 13,5-14,5 m e 14,5-15,5 m de profundidade.

5.1 Modelação numérica do fluxo subterrâneo

A simulação matemática é uma ferramenta muito útil para a previsão da evolução das concentrações dos poluentes, sendo capaz de traduzir as características de transporte e dispersão, contribuindo na definição de sistemas para a proteção de aquíferos (Duarte *et al.*, 1999).

A aplicação de modelos numéricos de fluxo de subterrâneo, como o Modflow (McDonald e Harbaugh, 1988), MT3DMS (Zheng (1992), HST3D (Kipp, 1986), FEMWATER (Yeh *et al.*, 1992)) ou FEFLOW (Diersch, 1997), entre outros, que incorporam informações sobre as propriedades hidrológicas e hidrogeológicas e que podem simular o fluxo das águas subterrâneas em um local, normalmente formam a base para simulações subsequentes de transporte de contaminantes (Langley *et al.*, 2003).

Para a construção do modelo de fluxo de água subterrânea no sistema aquífero de Sines, na zona da Lagoa da Sancha, foi utilizado o *software Processing Modflow* (McDonald e Harbaugh, 1988); é uma ferramenta que tem por base o algoritmo do programa Modflow (Parkhurst *et al.*, 1980), com o método numérico de resolução por diferenças finitas, a 2D e 3D.

A circulação da água no solo rege-se pelas leis gerais da mecânica dos fluidos (conservação de massa, conservação da quantidade de movimento e conservação da energia). O escoamento subterrâneo pode ser descrito através de uma equação diferencial de segundo grau, derivada da equação de Darcy e associada à equação de conservação de massa.

A primeira etapa na construção de um modelo de fluxo de água subterrânea é o desenvolvimento de um modelo hidrológico e hidrogeológico conceptual. Nesta fase, todas as informações geológicas e hidrográficas disponíveis são reunidas e analisadas:

- A direção geral do fluxo das águas subterrâneas;
- Limites que podem ser usados como fronteiras no modelo numérico;
- A geometria dos aquíferos e as suas propriedades hidráulicas;
- As entradas e saídas de água no modelo considerado.

Para a construção do modelo fluxo, foi necessário fazer um levantamento sobre as propriedades do sistema aquífero que foram resumidas na Tabela 3.

Este levantamento foi realizado com base em dados e informações recolhidas sobre a área em estudo em diversos trabalhos bibliográficos e também através de observações feitas no campo. Após a recolha das informações, as mesmas foram trabalhadas no software ArcGis para representação espacial e posteriormente transportadas para o software *Processing Modflow*.

Modelos hidrogeológicos trabalham com uma de duas condições de fluxo possíveis: fluxo permanente ou estacionário (*steady-state flow*), no qual se considera que o nível piezométrico não se altera em qualquer ponto do modelo em função do tempo; e fluxo transitório (*transient flow*), que tem em consideração a ocorrência de variação do nível piezométrico ao longo do tempo.

Para modelar o escoamento subterrâneo na área em estudo foi criado um modelo de fluxo em regime permanente, de duas camadas (*layers*), tendo como base o modelo hidrogeológico de Botelho (2015), acima descrito e constituído por um aquífero superior, livre, formado essencialmente por areias, e um aquífero inferior semi-confinado, composto por materiais carbonatados.

A área modelada foi coberta por uma malha com células quadradas de 50 m de lado, 154 colunas e 95 linhas. A espessura dos aquíferos foi definida como 25 m para o aquífero livre e 50 m para o aquífero confinado. A topografia do modelo foi obtida através do MDT (Modelo Digital de Terreno) e transformada em *raster* com o número de células equivalente ao do modelo.

Tabela 2 Dados da geometria e características hidráulicas dos aquíferos, utilizados no modelo de fluxo da área em estudo; Botelho, (2015)⁽¹⁾; (Chambel et al., 2010)⁽²⁾

LAYER	Aquífero superior	Aquífero inferior
TIPO	Livre	Confinado com transmissividade variável
CONDUTIVIDADE HIDRAULICA H.	200 - 500 m / dia ⁽¹⁾	600 - 1000 m / dia ⁽¹⁾
CONDUTIVIDADE HIDRAULICA V.	20 - 50 m / dia ⁽¹⁾	60 - 100 m / dia ⁽¹⁾
RECARGA	0,569 m ³ / dia ⁽²⁾	4 m ³ / dia ⁽²⁾
POROSIDADE	Elevada 25 %	Baixa 15 %
CAUDAL DE EXTRAÇÃO	0	0,781 m ³ / dia cada furo
CEDÊNCIA ESPECÍFICA	Elevada 20 %	Baixa 10 %
LITOLOGIA	Arenoso	Carbonatado
ESPESSURA	25 m	50 m

5.1.1 Condições Iniciais (potencial hidráulico inicial)

As condições iniciais determinam a base para a construção do modelo, são os primeiros parâmetros a serem inseridos logo após as informações terem sido trabalhadas no software ArcGis.

O potencial hidráulico inicial foi definido utilizando-se o mapa piezométrico dos aquíferos, em formato *raster*. Para isso, foram utilizados dados de poços medidos por Glória em 2016 e de captações de água subterrânea monitorizadas pela APA (Agência Portuguesa do Ambiente) e disponíveis na plataforma [SNIRH](#). A superfície piezométrica foi obtida por interpolação utilizando-se ferramentas SIG (Figura 20).

A piezometria na área de estudo, varia entre o mínimo de 0 m a W onde o aquífero se encontra em contato com o mar, e um máximo de 37 m a E, na base das serras litorais, onde se pensa que os aquíferos podem receber a recarga lateral.

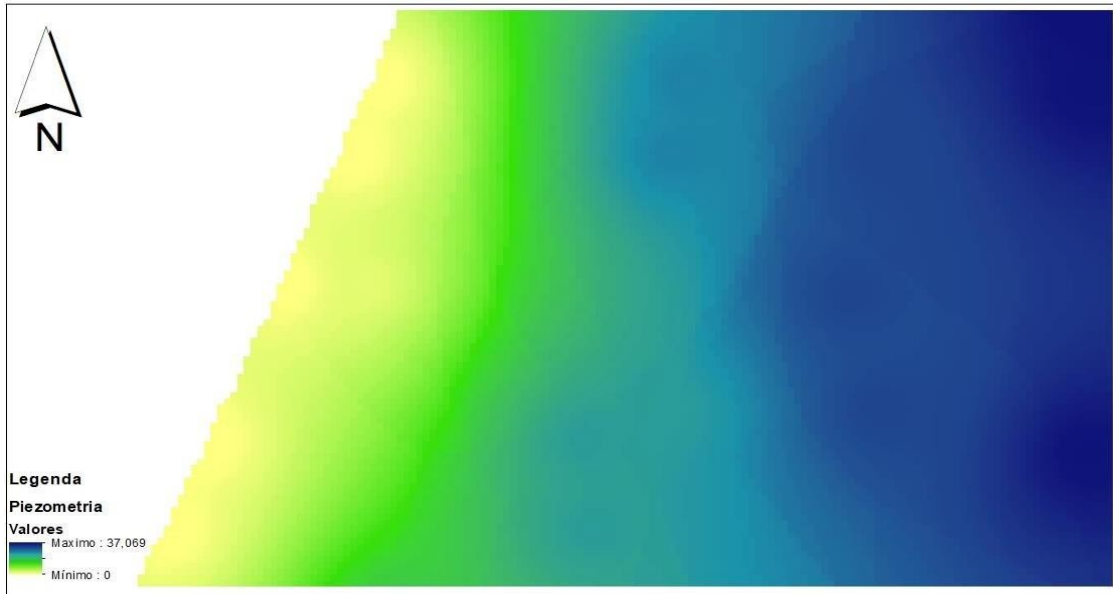


Figura 20 Linhas piezométricas com valores da área de estudo, utilizado como potencial hidráulico inicial no modelo de fluxo (0 m a 37 m).

5.1.2 Condições de Fronteira

As condições de fronteira representam barreiras físicas e hidráulicas que delimitam o modelo. As barreiras físicas são, por exemplo, limites geológicos e corpos de água superficiais, como rios ou lagos, enquanto as barreiras hidráulicas resultam de condições hidrogeológicas não visíveis, que se podem alterar com o tempo (Kresic, 2006). As fronteiras ajudam a perceber melhor o comportamento do fluxo subterrâneo, definindo assim no modelo as células ativas e as células inativas, para além das células de fluxo ou potencial hidráulico especificados.

As condições de fronteira são normalmente definidas como de três tipos: condição de Dirichlet (fronteira de potencial hidráulico especificado), condição de Neumann (fronteira de caudal especificado) e condição de Cauchy (condição de fluxo dependente do potencial hidráulico).

No modelo numérico construído foi usada fronteira Neumann, com potencial constante, na zona de contacto entre o aquífero e o mar, tendo sido atribuído um potencial à cota de 0 m. A entrada lateral (lado Este) de água foi simulada como recarga. A ribeira do Barranco dos Bêbados, linha de água principal da área, não foi considerada como fronteira de Cauchy por ser uma ribeira sazonal e só ter água em períodos de chuva muito intensa.

5.1.3 Parâmetros Hidráulicos

A modelação matemática do fluxo de água subterrânea permite não só simular condições complexas de fluxo, como quantificar o efeito da variação dos parâmetros hidráulicos (Da Cruz, 2003), que são aqueles que verdadeiramente determinam as características do modelo. É em função da condutividade hidráulica, porosidade, transmissividade, cedência específica e coeficiente de armazenamento, que através de equações algébricas, é possível calcular o nível piezométrico em cada célula do modelo e assim representar o fluxo. Os parâmetros hidráulicos utilizados no modelo foram retirados da bibliografia, nomeadamente Botelho (2015), Chambel *et al.*, (2010), Roseiro (2002) e Mindrisz (2006).

5.1.4 Entradas e saídas de água no modelo

A entrada de água no modelo, ou seja, a recarga total, teve por base o modelo conceptual hidrogeológico dos aquíferos: recarga direta por infiltração da precipitação no topo da camada (*layer*) 1; recarga lateral na fronteira Este da camada (*layer*) 2, por cedência específica das rochas mais antigas. A principal saída de água do modelo é a descarga litoral dos aquíferos, ao longo de toda a costa, sendo representada a potencial contante de 0 m. Na área modelada são poucas as captações de água subterrânea, por furo ou poço, a maioria localizada no vale do Barranco dos Bêbados. Estas captações extraem pequenos caudais e por pouco tempo, para uso doméstico e rega de pequenas hortas.

5.1.5 Calibração do modelo

Depois da construção do modelo de fluxo utilizando o software *Processing Modflow*, de forma a minimizar os erros e a obterem-se potenciais hidráulicos mais próximos à realidade, foi necessário efetuar a calibração do modelo. Existem duas formas de se fazer esta calibração: i) por tentativa e erro, onde se alteram os valores dos parâmetros hidráulicos até que o modelo fique próximo ao real; ii) através de calibração automática ou modelação inversa. Neste estudo optou-se pela calibração automática, tendo sido utilizado o programa PEST, inserido no *Processing Modflow*, que através de cálculos estatísticos permite encontrar os melhores valores para os parâmetros do modelo, em função das condições iniciais, condições de fronteira e parâmetros previamente definidos.

5.2 Modelação numérica do transporte de massa

O programa MT3DMS, incorporado no *Processing Modflow*, permite modelar o transporte de massa em aquíferos (Langley *et al.*, 2003), i.e., com base em equações de advecção, dispersão e reações químicas, permite calcular a evolução espacial de uma determinada espécie química, ao longo de vários intervalos de tempo.

Para definir as condições de fluxo necessárias para simular o transporte de contaminantes na água subterrânea, o MT3DMS importa automaticamente os parâmetros hidráulicos e os ficheiros de fluxo calculados pelo Modflow. No entanto, para se dar início à construção do modelo devem inserir-se os parâmetros, em cada camada do modelo:

- Condições de fronteira e concentrações iniciais de massa;
- Parâmetros do transporte dos contaminantes (advecção, dispersão/ difusão e adsorção);
- Concentração do contaminante na fonte.

Para simular o transporte de contaminantes entre a fonte e a Lagoa da Sancha, foi preciso primeiro decidir que elementos presentes na fonte e na água da lagoa seriam modelados. Escolheram-se os elementos mais importantes para o nosso caso de estudo. Escolhemos o enxofre, o ferro e um composto orgânico, o naftaleno.

5.2.1 Condições de fronteira e concentração inicial de massa

No modelo de transporte de massa foram consideradas duas condições de fronteira:

- a concentração constante na fonte de contaminação para se simularem diferentes períodos de injeção (verão, inverno ou remoção do contaminante), usando a ferramenta *time-variant specified concentration*;
- entrada constante de ferro e enxofre em toda fronteira Este do modelo, de forma a manter a concentração destes elementos sempre igual à concentração regional no aquífero (valor médio analisado na água subterrânea), já que a água de recarga (precipitação) não contém estes elementos dissolvidos e provoca diluição.

Como concentrações iniciais dos contaminantes nos aquíferos foram assumidos valores médios obtidos por Glória (2016) para a água subterrânea sem contaminação;

concentração inicial de 8,3 mg/L para o enxofre; 0,2 mg/L para o ferro; concentração inicial de 0 mg/L para o naftaleno.

5.2.2 Parâmetros do transporte dos contaminantes

Os parâmetros porosidade e densidade aparente do material do aquífero, necessários para modelar o transporte de contaminantes, foram recolhidos por consulta bibliográfica, para a camada superior, por ser constituída principalmente por materiais detríticos como as areias, foi estimada uma porosidade de 25 %. Para a camada inferior, por ser constituída essencialmente por materiais carbonatados, estimou-se uma porosidade de 15 %. O mesmo procedimento foi utilizado para se estimarem os valores da densidade aparente, onde foi estimada uma densidade aparente de 20 %, para o aquífero inferior e uma densidade aparente de 10 % para o aquífero superior.

Como o transporte de massa de um contaminante é dependente da velocidade de fluxo da água subterrânea e da concentração do contaminante, sendo a advecção o principal mecanismo responsável por esse transporte de partículas, ajustam-se os parâmetros de advecção, bastando alterar o máximo número de partículas para 500000, de forma a existir margem suficiente para correr o programa e podermos ter uma abrangência maior no modelo.

À medida que nos vamos afastando da fonte de contaminação, a concentração do contaminante diminui; o mecanismo responsável por esta diminuição é a dispersão, que ocorre tanto no plano transversal, como no plano longitudinal.

A dispersividade longitudinal é aquela que segue a direção do fluxo da água subterrânea, sendo assim naturalmente um valor sempre maior que a transversal. A dispersão transversal está relacionada com os obstáculos que o contaminante encontra ao longo do seu transporte. Neste trabalho assumimos o valor usado por Roseiro (2002), no qual a autora considera, para a formação arenosa da campina de Faro, um valor para a dispersividade longitudinal de 20 m e para a dispersividade transversal um valor de 2 m.

5.2.3 Concentração do contaminante na fonte

A concentração do contaminante na fonte e a sua infiltração (injeção) condicionam também a extensão da pluma de contaminação, das concentrações ao longo do tempo e do espaço, conseqüentemente, a aplicação de medidas de remediação.

Não se conhecendo as concentrações iniciais dos contaminantes na água subterrânea junto à fonte de contaminação, foi necessário estimar valores de modo a simular as condições iniciais do transporte de massa.

Para calcular as concentrações dos contaminantes introduzidos nos aquífero livre (*layer 1*) foi utilizado o programa PHREEQC (Parkhurst *et al.*, 1980).

Tendo em consideração o modelo conceptual proposto por Glória (2016), foi utilizada uma análise de água subterrânea típica do aquífero livre (Glória, 2016) e simuladas reações de mistura com água do mar e processos de oxidação. Estes processos ocorrem quando a água subterrânea emerge na zona da lagoa, sofre mistura periódica com água salgada (períodos de galgamento oceânico) e está em contacto com a atmosfera.

5.2.4 Variáveis do tempo de transporte

O modelo de transporte foi executado em regime transitório, permitindo simular diferentes condições em diferentes intervalos temporais. Depois de se calcularem as diferentes concentrações (ferro e enxofre) a serem introduzidas no aquífero na fonte de contaminante, o seu transporte foi simulado com o MT3DMS, usando a ferramenta *time-variant specified concentration*. Foi simulado o transporte de massa para 4 intervalos de tempo. No primeiro, foi considerado um intervalo de tempo para 1 dia (sem contaminante, semelhante a regime permanente), já o segundo intervalo corresponde a 1 ano (de injeção de contaminante), e para 25 anos no terceiro intervalo.

Por fim, com todo o conjunto de dados, pretendeu-se verificar se o sistema existente na Lagoa da Sancha é auto depurativo, ou seja, se o sistema tem a capacidade de se auto regenerar. Para isso, foi utilizado o quarto intervalo de tempo na modelação, onde foi considerada a remoção total do contaminante e um período de limpeza natural do sistema de 50 anos.

Para terminar o nosso projeto, são propostas medidas que visam mitigar os efeitos e que possibilitem a recuperação do hidrossoma na Lagoa da Sancha.

6 Resultados e Discussões

6.1 Concentração em metais e hidrocarbonetos

Os resultados analíticos da amostra de água recolhida na Lagoa da Sancha em 2020 estão representados nas Tabelas 3, 4 e 5.

Uma vez que foram detetadas nas campanhas de campo de 2015 e 2016 por Glória, (2016) valores muito elevados de alguns metais na água e no solo da Lagoa da Sancha, a campanha de 2020 foi usada como comparação (Tabela 3), para se analisar se os níveis de concentração destes metais aumentaram ou diminuíram. Quando se comparar valores das diferentes campanhas há que ter em consideração o período do ano, a ocorrência de precipitação antes da amostragem e os galgamentos oceânicos que possam ter ocorrido. No que diz respeito à amostragem realizada por Glória (2016) sabe-se que decorreu em período seco, enquanto que a amostragem de 2020 foi precedida de um grande período de chuva, que pode ter contribuído para a diluição da água da lagoa.

Durante a campanha de 2020, a água da lagoa apresentou pH de 3,33 à temperatura de 17,9 °C, condutividade elétrica de 3039 $\mu\text{S}/\text{cm}$, total de sólidos dissolvidos de 3,156 ppm. O pH registado é ligeiramente superior ao observado por Glória (2016), pH = 2,78, provavelmente devido ao efeito de diluição provocado pela ocorrência de chuvas intensas nas duas semanas anteriores à amostragem já referidas anteriormente, ou algum galgamento oceânico (embora pequeno).

Na água da lagoa foram determinadas em 2020 concentrações muito elevadas de alumínio (83 mg/L), ferro (33 mg/L), zinco (0,69 mg/L), níquel (0,37 mg/L) e cobalto (0,24 mg/L). Por se tratar de uma lagoa natural, localizada numa área de reserva ambiental onde não existe praticamente atividade humana, não seriam de esperar concentrações tão elevadas destes elementos.

Tabela 3 Análise das Quantidades de Metais na água e no solo em 2016 e 2020; concentrações em mg/L.

NA ÁGUA	LAGOA 2016	LAGOA 2020	BARRIS	NO SOLO	LAGOA 2016	LAGOA 2020	BARRIS
METAIS				METAIS			
ARSÊNIO	0,0057	0,004	0,0074	ARSÊNIO	0,0052	0,019	0,0051
BÁRIO	0,034	0,0082	0,034	BÁRIO	0,18	0,048	0,12
BERÍLIO	0,0015	0,018	<0,001	BERÍLIO	0,00039	0,00048	<0,0002
CÁDMIO	0,000872	0,0012	<0,0004	CÁDMIO	0,0026	<0,0002	0,002
CRÓMIO	0,0035	0,026	0,003	CRÓMIO	0,057	0,046	0,052
COBALTO	0,025	0,24	0,0016	COBALTO	0,023	0,0045	0,023
COBRE	0,0084	0,032	0,00011	COBRE	0,22	0,037	0,14
MERCÚRIO	<0,00005	<0,00005	<0,00005	MERCÚRIO	0,019	0,00011	0,01
CHUMBO	0,0038	0,011	<0,001	CHUMBO	0,062	0,06	0,066
MOLIBDÉNIO	<1	<0,001	0,041	MOLIBDÉNIO	0,0058	0,0059	0,0054
NÍQUEL	0,04	0,37	0,040	NÍQUEL	0,0039	0,017	0,16
SELÉNIO	0,0071	0,003	0,0018	SELÉNIO	0,0014	0,0015	0,0013
VANÁDIO	<1	<0,002	0,22	VANÁDIO	0,0011	0,1	0,44
ZINCO	0,38	0,69	0,036	ZINCO	0,0034	0,048	0,0049
ALUMÍNIO	3	83	77	ALUMÍNIO	-	22	25
FERRO	53,6	33	1000	FERRO	-	110	23
MANGANÊS	2,	-	-	MANGANÊS	-	-	-
ESTRÔNCIO	0,872	-	-	ESTRÔNCIO	-	-	-
ENXOFRE	-	-	260	ENXOFRE	-	-	9,3
SILÍCIO	-	0,02	-	SILÍCIO	-	0,02	-
ESTANHO	-	<0,003	-	ESTANHO	-	0,0021	-
ANTIMÓNIO	-	<0,005	-	ANTIMÓNIO	-	0,0025	-

As concentrações de hidrocarbonetos encontradas na água da lagoa em 2020, são semelhantes às das campanhas de 2015/2016. Na tabela, também se pode verificar uma quantidade de Enxofre total acima da média, tanto no solo como na água da lagoa; esta quantidade elevada explica-se pela influência e proximidade da água do mar, bem como pelo transporte realizado desde a área contaminada.

Tabela 4 Análise de outros elementos na água em 2016 e 2020; concentrações em mg/L.

ANÁLISES		NA ÁGUA	LAGOA 2016	LAGOA 2020	BARRIS
COMPOSTOS VOLÁTEIS	AROMÁTICOS	Benzeno	<0,0002	<0,0002	<0,001
		Tolueno	<0,0002	<0,0002	<0,001
		Etilbenzeno	<0,0002	<0,0002	<0,001
		O-Xileno	<0,0002	<0,0002	<0,001
		Para e Meta Xileno	<0,0002	<0,0002	<0,001
		Estireno	<0,0002	<0,0002	<0,001
		Naftaleno	<0,001	<0,001	0,022
FENÓIS	2,4+2,5 dimetilfenol	<0,001	<0,0011	<0,001	
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS					
	Antraceno	<0,001	<0,001	0,0043	
	Fenantreno	<0,001	<0,001	0,0036	
	Fluoranteno	<0,001	<0,001	0,003	
	Benzo(a)antraceno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Criseno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Benzo(a)pireno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Benzo(ghi)perileno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Benzo(k)fluoranteno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Indeno(1,2,3-xd)pireno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Acenaftileno	<0,001	<0,001	0,0088	
	Acenafteno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Fluoreno	<0,001	<0,001	0,0032	
	Pireno	<0,001	<0,001	0,003	
	Benzo(b)Fluoranteno	<0,001	<0,001	<0,001	
	Dibenzeno(a,h)antraceno	<0,001	<0,001	<0,001	
COMPOSTOS ORGANOHALOGENADOS VOLÁTEIS					
	Clorofórmio	<0,0002	<0,0002	<0,001	
	Bromoclorometano		<0,0005		
	Bromodiclorometano	<0,0005	<0,0005	<0,001	
	Bromofórmio	-	<0,0005	-	
	Bromometano	-	<0,0025	-	
	Cloroetano	-	<0,005	-	
	Clorometano	-	<0,0025	-	
HIDROCARBONETOS					
	Fração C10-C12	<0,01	<0,01	0,18	
	Fração C12-C16	<0,01	<0,01	0,78	
	Fração C16-C21	<0,01	<0,01	0,3	
	Fração C21-C40	<0,01	<0,01	0,085	
	Hidrocarbonetos Totais C10-C40	<0,05	<0,05	1,3	
	Hidrocarbonetos Totais C15-C40	<0,06	<0,06	-	
	Óleos Minerais (C6-40)	-	-	-	
ANÁLISES QUÍMICAS DIVERSAS					
	Enxofre Total		789	430	-

Tabela 5 Análise de outros elementos no solo em 2016 e 2020; concentrações em mg/L.

ANÁLISES		NO SOLO	LAGOA 2016	LAGOA 2020	BARRIS
COMPOSTOS VOLÁTEIS	AROMÁTICOS	Benzeno	<0,5	<0,027	2,6
		Tolueno	<0,75	<0,04	4,3
		Etilbenzeno	<0,5	<0,027	2,4
		O-Xileno	<0,5	<0,04	5,1
		Para e Meta Xileno	<1	<0,02	9,2
		Estireno	<0,5	<0,027	1,2
		Naftaleno	120	<0,05	220
FENÓIS		Xilenos	-	<0,06	-
		2,4+2,5 dimetilfenol	<3,6	<0,14	-
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS	AROMÁTICOS	Antraceno	47	<0,1	34
		Fenantreno	110	<0,1	320
		Fluoranteno	40	<0,1	64
		Benzo(a)antraceno	23	<0,1	24
		Criseno	27	<0,1	22
		Benzo(a)pireno	16	<0,1	11
		Benzo(ghi)perileno	<7,1	<0,2	7,8
		Benzo(k)fluoranteno	8,5	<0,1	7
		Indeno(1,2,3-xd)pireno	5,8	<0,13	8,2
		Acenaftileno	98	<0,12	54
		Acenafteno	17	<0,12	160
		Fluoreno	66	<0,1	230
		Pireno	79	<0,1	110
		Benzo(b)Fluoranteno	6,8	<0,1	6,3
		Dibenzeno(a,h)antraceno	<8,1	<0,2	6,4
COMPOSTOS ORGANOHALOGENADOS VOLÁTEIS		Clorofórmio	-	<0,04	-
		Bromoclorometano	-	<0,02	-
		Bromodiclorometano	-	<0,027	-
		Bromofórmio	-	<0,02	-
		Bromometano	-	<0,05	-
		Cloroetano	-	<0,2	-
		Clorometano	-	<0,05	-
HIDROCARBONETOS		Fração C10-C12	1,1	<0,01	0,011
		Fração C12-C16	4,6	<0,005	0,034
		Fração C16-C21	11	<0,005	0,023
		Fração C21-C40	42	<0,005	0,041
		Hidrocarbonetos Totais C10-C40	59	<0,05	0,11
		Hidrocarbonetos Totais C15-C40	-	-	-
		Óleos Minerais (C6-40)	59	<0,05	0,11
ANÁLISES QUÍMICAS DIVERSAS			-	-	-
		Enxofre Total	-	10	-

6.2 Modelação numérica de fluxo subterrâneo.

A calibração do modelo numérico foi realizada permitindo variar os parâmetros de recarga e a condutividade hidráulica horizontal. Apesar de só existirem quatro pontos onde é possível calibrar o nível piezométrico, a calibração do modelo de fluxo mostrou que os resultados simulados não se afastam muito dos valores reais, tendo em consideração que não há uma grande diferença entre os valores medidos e os valores calibrados (mais ainda forem tidas em consideração alterações associadas à variação de recarga durante ano hidrológico), os quais apresentam uma correlação linear, com $R^2 = 0,73$.

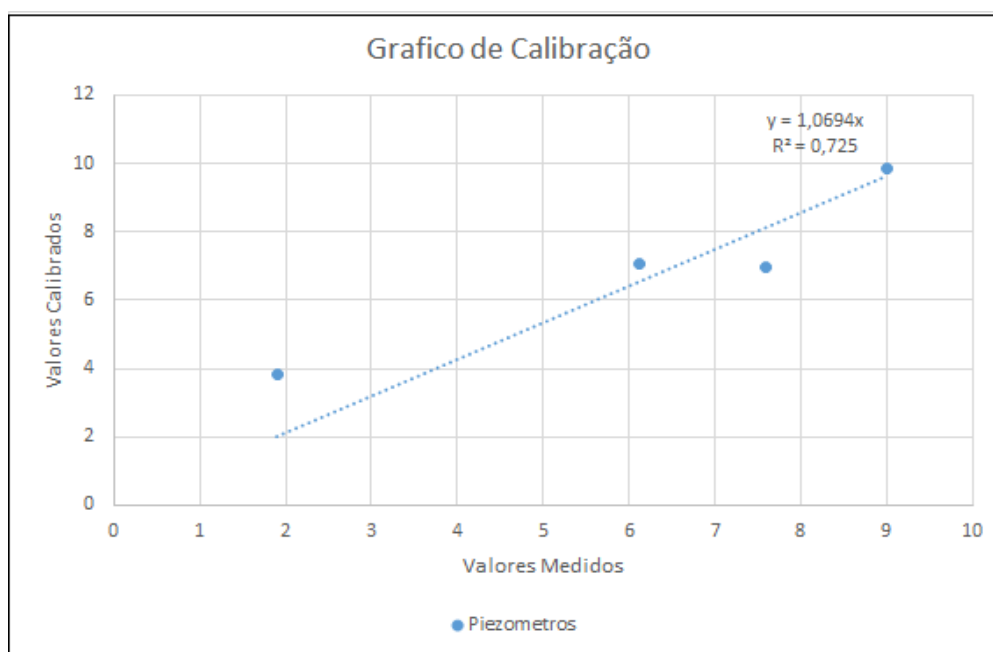


Figura 21 Representação das cotas piezométricas reais e simuladas (com calibração) com o modelo de fluxo.

O resultado da modelação numérica do fluxo, permitiu comprovar o sentido E-W do fluxo da água subterrânea e que a descarga do sistema aquífero é feita em direção ao mar, em ambas as camadas do modelo, aquífero livre (Figura 22) e aquífero confinado (Figura 23).



Figura 22 Piezometria do aquífero livre, superior, obtida por modelação numérica do fluxo subterrâneo.

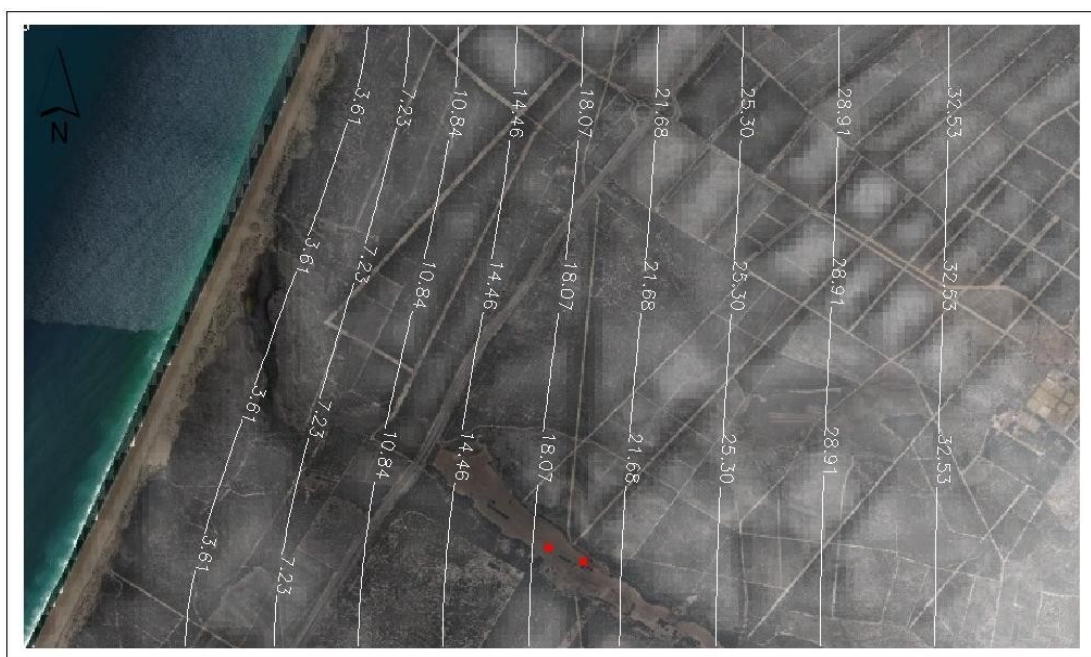


Figura 23 Piezometria do aquífero semi-confinado, inferior, obtida por modelação numérica do fluxo subterrâneo.

6.3 Resultados da modelação numérica de transporte de massa

6.3.1 Cálculo da concentração de ferro e enxofre na água subterrânea contaminada

A modelação geoquímica da concentração de ferro e enxofre, na lagoa e na fonte, foi realizada assumindo que os principais processos geoquímicos que ocorrem na água da lagoa são: 1) a água subterrânea recebe o contaminante na fonte, segue em direção à lagoa, onde emerge; 2) aí sofre oxidação com o ar atmosférico e mistura com água do mar (por galgamento ou aerossóis).

Para a composição da água subterrânea regional (não contaminada) e para a água da lagoa foram utilizadas análises físico-químicas de Glória (2016) expressas na Tabela 6.

O primeiro processo simulado foi a mistura da água subterrânea com a água do mar, para se estimar a fração de água do mar misturada na água da lagoa. Tendo em consideração a concentração do ião cloreto, a fração de água do mar (cloreto de 20.000 mg/L e pH de 8,22) misturada é de 12 %.

A simulação da quantidade de contaminante dissolvido na água subterrânea foi realizada adicionando quantidades de ferro e enxofre tais que as concentrações finais na água fossem iguais às da água da lagoa, mas considerando também a mistura de 48 % de água do mar e quantidade variável de O₂ (para simular a oxidação da água). A simulação terminou quando o pH da água e as concentrações de ferro e enxofre atingiram, em simultâneo, valores semelhantes aos da água da lagoa.

A Tabela 7 e a Figura 24 mostram os resultados das simulações realizadas para o enxofre, considerando as espécies de enxofre reduzido, sulfato e o S total. À medida que se vai adicionando enxofre na água subterrânea, a quantidade de SO₄ também vai aumentando, o que por consequência causa uma diminuição do pH. Quando terminamos este processo, com o pH da água já muito baixo, o enxofre encontra-se sob a forma de H₂S, HS⁻ e S⁻² (na Tabela 7 e Figura 24 representadas como S⁻²). Quando adicionamos a água do mar ao sistema, aumenta a quantidade de SO₄ na água lagoa e o pH sob ligeiramente, mas dá-se a oxidação das formas reduzidas de enxofre que fazem baixar de novo os valores do pH da água (Tabela 6 e Figura 24).

O resultado final da modelação dos processos de contaminação, mistura e oxidação, tendo em consideração o elemento S mostra que, para que a água final tenha a

composição semelhante à da água da Lagoa é necessário adicionar na fonte de contaminação, 456 mg/L de S.

Tabela 6 Concentração das espécies de enxofre dissolvidas e pH na água subterrânea regional (água inicial), água com contaminação de enxofre (adição), mistura com água do mar e oxidação, obtidas com o PHREEQCI (em mg/L).

	S(-2)	SO4	CL ⁻	S TOTAL	PH
ÁGUA SUBTERRÂNEA REGIONAL	0	25	49,35	8,3	7,50
ADIÇÃO DE ENXOFRE (S)	336	361,1	49,35	456,3	2,27
ADIÇÃO DE ENXOFRE ÁGUA DO MAR	295,7	641,6	2415	510	2,37
PROCESSO DE OXIDAÇÃO	290	661	2415	510	2,35

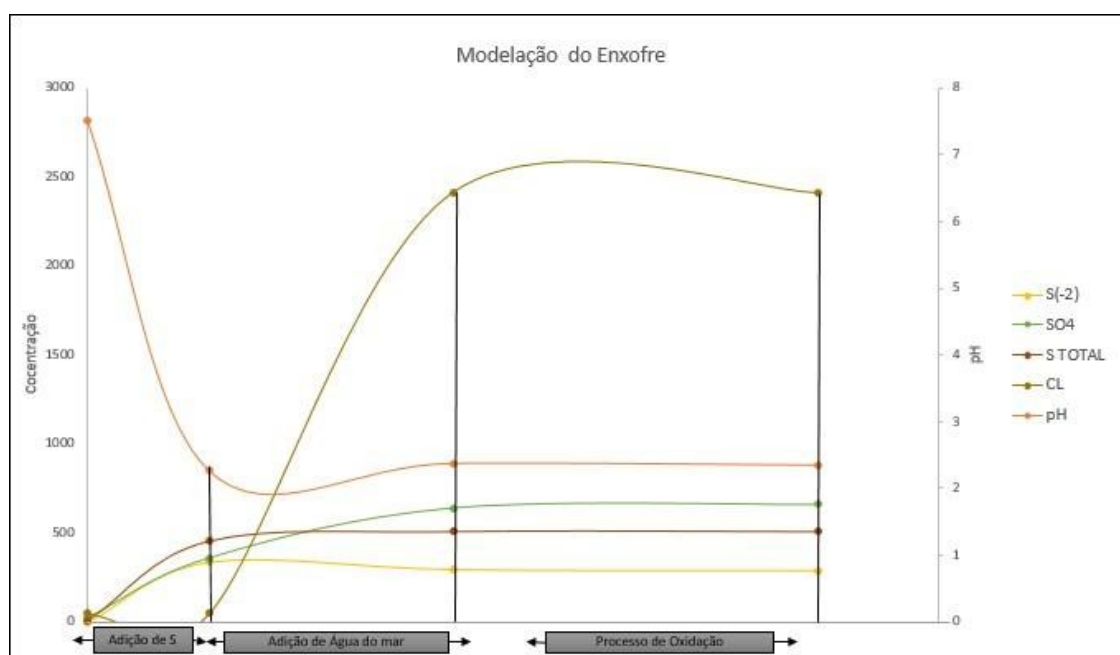


Figura 24 Variação da concentração das espécies de enxofre dissolvidas e pH na água com adição de enxofre, mistura com água do mar e oxidação, obtidas com o PHREEQCI (em mg/L).

A mobilidade dos metais pesados é fortemente influenciada pelo pH, condições redox e pela presença de substâncias que podem formar complexos com metais. Quando o potencial redox é baixo, a solubilidade dos metais pesados é geralmente elevada, como consequência da reduzida estabilidade dos complexos do metal. O potencial redox é

importante para os metais cujos vários estados de oxidação têm diferentes solubilidades, tal como o Fe (Roseiro, 2002).

Os óxidos hidratados de Fe, Mn e Al têm uma grande capacidade de adsorção dos metais pesados. O conteúdo de Fe e Al no solo constitui um fator essencial, devido ao facto de muitas reações de adsorção ocorrerem à superfície dos óxidos e hidróxidos destes dois elementos. Já os hidróxidos de Fe e Mn controlam a fixação de Co, Ni, Cu e Zn nos solos (Roseiro, 2002).

No caso dos cloretos, o aumento da sua concentração ocorre apenas com a introdução da água do mar no sistema, não tendo eles assim grande influência para as alterações de pH que se verificam na lagoa. A quantidade de metais pesados presentes na Lagoa da Sancha, está também diretamente ligada às alterações de pH que ocorrem na água da lagoa. A quantidade de metais e o baixo pH conferem à lagoa características equivalentes a uma água de mina.

A Tabela 7 e a Figura 25 mostram os resultados das simulações realizadas para o ferro. À medida que se vai adicionando ferro na água subterrânea o pH vai diminuindo. Quando se adiciona a água do mar ao sistema o pH sobe para valores superiores a 9, mas quando se dá a oxidação o pH da água baixa drasticamente para valores da ordem de 2. Isto deve-se à precipitação de Fe^{3+} sob a forma de óxidos de ferro, juntamente com outros metais, contribuindo assim também para a diminuição do pH da água da Lagoa.

O resultado final da modelação dos processos de contaminação, mistura e oxidação, tendo em consideração o elemento Fe mostra que, para que a água final tenha a composição semelhante à da água da Lagoa é necessário adicionar, na fonte de contaminação, 431 mg/L de Fe.

Tabela 7 Concentração das espécies do ferro total e pH na água subterrânea regional (água inicial), água com contaminação de ferro (adição), mistura com água do mar e oxidação, obtidas com o PHREEQC; concentração em (mg/L).

	FERRO DISSOLVIDO	FERRO PRECIPITADO	PH
ÁGUA SUBTERRÂNEA REGIONAL	0,003	0,027	7,5
ADIÇÃO DE FERRO (FE)	431	2,49312E-08	5,52
ADIÇÃO DE ÁGUA DO MAR	224	207	9,42
PROCESSO DE OXIDAÇÃO	3,362	217	2,08

Os períodos de seca que ocorrem na lagoa fornecem as condições ideais para a precipitação dos metais transportados através da água subterrânea. À medida que o ferro é precipitado na lagoa, proporciona a redução do pH. Na Figura 25 estão representados os processos que ocorrem no interior da lagoa e que contribuem para a diminuição do pH.

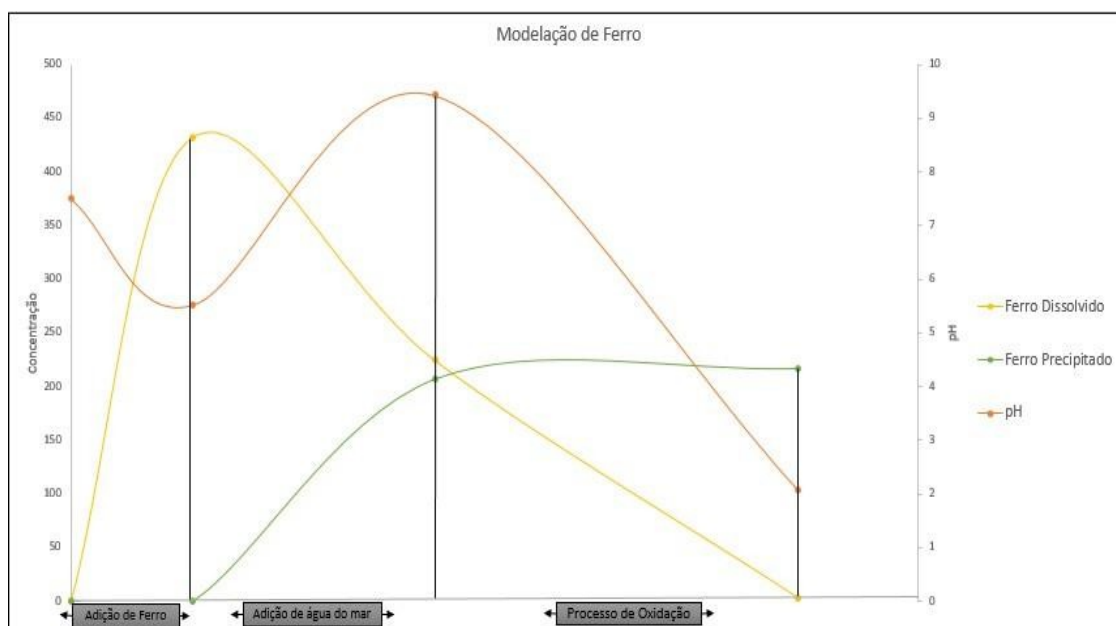


Figura 25 Resultados da modelação do ferro no software Phreeqc.

6.3.2 Modelação do transporte de enxofre

A modelação do transporte de massa utilizando a ferramenta MT3DMS serviu para comprovar que praticamente todo o contaminante depositado na região dos bidons, é transportado pela água subterrânea em direção à lagoa. Apesar de a maior parte do contaminante se restringir à zona saturada, a pluma de contaminação estende-se para além da área da lagoa (Figura 26).

Para que a água subterrânea chegue à zona da lagoa com 456 mg/L de S dissolvido (antes de mistura com água do mar e oxidação), é necessário que seja introduzido no aquífero, na região dos bidons enterrados 1850 mg/L de S. Na Figura 27 estão representadas as isolinhas de concentração do enxofre total, resultantes da modelação do transporte deste elemento desde a fonte contaminante ao mar, para os aquíferos superior e inferior.

Por ser do tipo confinado e estar protegido, a quantidade de contaminante que chega ao aquífero inferior é relativamente menor se compararmos ao aquífero superior. Dos 1850 mg/L que são injetados através da fonte contaminante, cerca de 770 mg/L infiltram-se e são transportados por via do aquífero inferior.

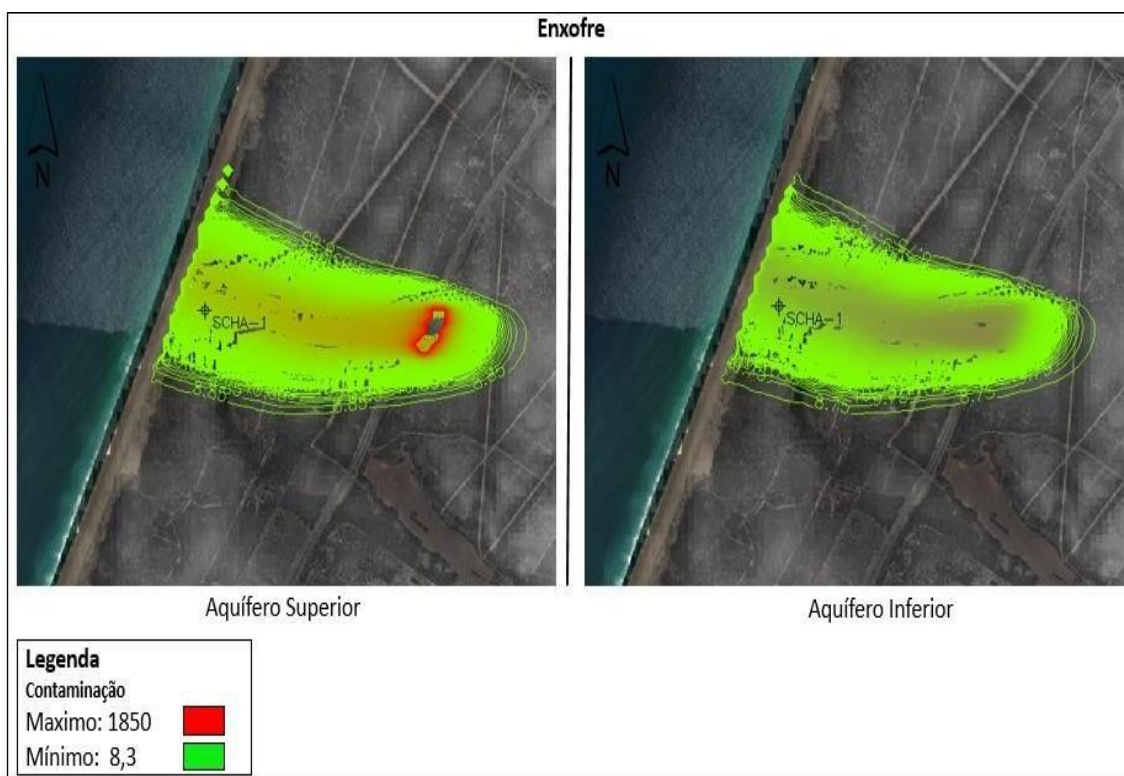


Figura 26 Isolinhas de concentração de enxofre na água subterrânea, obtidas por modelação de transporte de massa com o software MT3DMS; concentração em mg/L

6.3.3 Modelação do transporte do naftaleno

O naftaleno é um hidrocarboneto policíclico aromático, presente na composição química dos derivados de petróleo, especialmente na gasolina e no diesel, e as suas características químicas são: massa molar de 128 g/mol, fórmula molecular C₁₀H₈, ponto de fusão 80,35 °C, ponto de ebulição 218 °C, densidade de 1,16 g/mL⁻¹ e solubilidade em água de 3,17.104 mg/L. O naftaleno é uma molécula hidrofóbica, constituída por dois anéis aromáticos (Do Carmo, 2012). O naftaleno, por ser menos solúvel, é menos móvel. Para a sua modelação, foi usada uma concentração inicial na fonte contaminante de 0,022 mg/L, que foi a quantidade encontrada por Glória (2016) quando analisou a água em contacto com o crude na região dos recipientes enterrados.

Por ser um elemento leve e volátil, o naftaleno desloca-se até à Lagoa da Sancha através do aquífero superior.



Figura 28 Isolinhas de concentração de naftaleno na água subterrânea, obtidas por modelação de transporte de massa com o software MT3DMS; concentração em mg/L.

6.4 Resultados analíticos dos sedimentos das sondagens

As análises realizadas às amostras de sedimento recolhidas nas sondagens ambientais estão expressas na Tabela 8. O resultado comprova a existência de contaminação em ambas as sondagens dentro do perímetro da pluma de contaminação (a 200 e a 1200 m da fonte contaminante). A presença do contaminante é naturalmente maior junto à fonte, diminui com aproximação à lagoa.

Embora a observação macroscópica dos testemunhos tenha comprovado a presença de hidrocarbonetos (cor escura, viscosidade, cheiro, oleosidade no tacto), nas amostras homogeneizadas os hidrocarbonetos estão em concentração inferior ao limite de deteção do método usado para a análise (50 µg/L).

Como forma de validar a modelação realizada, fez-se uma comparação nos mesmos pontos da pluma de contaminação, entre os dados dos resultados analíticos dos sedimentos de sondagem e os dados dos resultados obtidos através da modelação do transporte de massa.

Tal como a pluma de contaminação do ferro (Figura 29), a concentração dos elementos analisados é maior junto da fonte contaminante e diminui em direção à lagoa. A concentração também é maior no aquífero superior em relação ao inferior.

Tabela 8 Dados da sondagem ambiental realizada dentro da pluma de contaminação; concentração em µg/L.

ELEMENTOS	AMOSTRAS 1/1	AMOSTRAS 1/2	AMOSTRAS 2/1	AMOSTRAS 2/2	SIMULAÇÃO MODFLOW 1	SIMULAÇÃO MODFLOW 2
ENXOFRE	<50	<50	<50	<50	812 mg/L	530 mg/L
FERRO	4300	1900	920	1100	783 mg/L	520 mg/L
NAFTALENO	<50	<50	<50	<50	4,37E-02 mg/L	0,0283296 mg/L

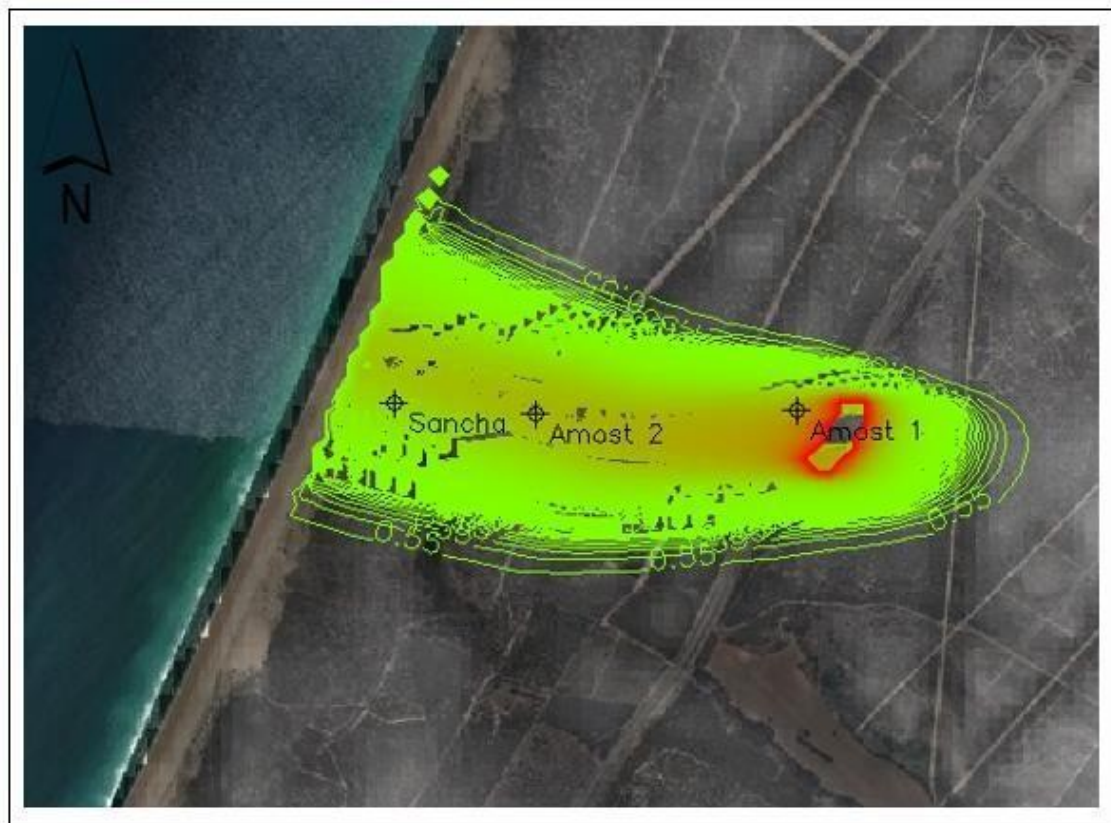


Figura 29 Localização das sondagens ambientais onde foram recolhidas amostras de sedimento, cujos resultados estão expressos na Tabela 8, sobre imagem da pluma de contaminação do ferro.

Nesta análise (Tabela 8), os valores de enxofre encontram-se abaixo do limite de deteção, provavelmente devido ao método utilizado para a realização da análise em laboratório. Por outro lado, uma análise diferente, realizada por Glória (2016) na fonte de contaminação em amostras de solo contendo crude, revelaram valores muito elevados deste elemento, na ordem dos 9,300 mg/L, além da elevada presença deste elemento na lagoa na ordem dos 789 mg/L, como indicativo para a presença deste elemento dentro da pluma de contaminação.

7 Medidas para mitigar o problema da contaminação na lagoa da Sancha

Identificado e caracterizado o problema da contaminação na Lagoa da Sancha, levantam-se outras questões, nomeadamente que técnicas devem ser utilizadas para o processo de remediação da área contaminada.

O primeiro passo para resolver o problema da contaminação na Lagoa da Sancha, consiste na remoção dos bidons enterrados, parando assim o processo de injeção do contaminante no solo.

Através do software MT3DMS, foi realizada uma simulação de transporte de massa que permite verificar os efeitos que a remoção dos bidons enterrados teria no sistema ao fim de 50 anos.

No caso do enxofre as concentrações reduzem em cerca de 89,2 % da contaminação (Tabela 9, Figura 30). No caso do ferro, as concentrações do contaminante reduziram cerca de 90,6% e praticamente desapareceriam da zona dos bidons (Figura 31). Em relação ao naftaleno, após o período de 50 anos da retirada dos bidons, não foi detetada qualquer concentração deste elemento nos bidons enterrados ou na região da lagoa(Tabela 10).

Tabela 9 Concentração do contaminante ao longo da pluma de contaminação.

COM CONTAMINAÇÃO					
PONTOS	Fonte contaminante	Piezo 1	Piezo 2	Piezo 3	Lagoa
ENXOFRE	1850	763	607	521	456
FERRO	1900	737	585	493	431
NAFTALENO	0,22	<1	<1	<1	<1

Tabela 10 Concentração do contaminante após 50 anos da retirada dos bidons

50 ANOS SEM CONTAMINAÇÃO					
PONTOS	Fonte contaminante	Piezo 1	Piezo 2	Piezo 3	Lagoa
ENXOFRE	190	76	60	52	8,3
FERRO	177	73	58	49	0,2
NAFTALENO	0	0	0	0	0

Existem algumas ações que podem ser feitas a curto prazo para resolver ou minimizar os efeitos da contaminação. Estas ações visam recuperar o sistema utilizando um conjunto de métodos que, isolados ou combinados entre si, permitem acelerar o processo de remediação na Lagoa da Sancha.

O processo de remediação de aquíferos é uma tarefa complexa, dispendiosa e na maioria das vezes, custosa, sendo esta complexidade, determinada pela mistura de processos, biológicos e geoquímicos, envolvidos a partir do momento em que o contaminante penetra no subsolo (Coutinho e Gomes, 2007).

As principais tecnologias de remediação de águas subterrâneas e solos são: Barreira hidráulica; *Pump-and-treat*; Extração multifásica; Oxidação química; Extração de vapores do solo; *Air sparging*; *Air stripping*; Biopilhas; *Soil flushing*; *Bioventing*; Atenuação natural; *Biosparging*; Dessorção Térmica e Fitorremediação (Coutinho e Gomes, 2007).

Além da remoção dos bidons, entre todas as tecnologias para a resolução do problema da contaminação na Lagoa da Sancha, as mais aconselháveis seriam: Barreira hidráulica; Biorremediação e *Pump-and-treat*.

Barreira hidráulica constitui-se em uma técnica que vem sendo utilizada em diversos países na remediação de plumas de contaminação em aquíferos subterrâneos. O princípio dessa tecnologia consiste na colocação de um material reativo no subsolo, onde uma pluma de água subterrânea contaminada flui por esse material, promovendo reações que atenuam a carga de contaminante (Tavares, 2013).

Já o uso de micro-organismos como ferramenta para a remediação de ambientes contaminados é chamado de biorremediação (Pereira e Freitas, 2012).

Biorremediação é um processo no qual organismos vivos, normalmente plantas, microorganismos ou suas enzimas, são utilizados tecnologicamente para remover ou reduzir poluentes no ambiente (Pereira e Freitas, 2012).

A tecnologia *Pump and Treat*, refere-se ao processo físico de extração de águas contaminadas da zona saturada, através de poços de extração, e seu tratamento acima do solo (*on-site*), podendo também ser transportado para um sistema fora do sítio (*off-site*), utilizando diversas tecnologias com o objetivo de atingir o nível de descontaminação desejável (Tavares, 2013).

Para se ter uma maior eficiência neste método, é necessário um bom conhecimento hidrogeológico da área e da extensão da pluma contaminada. Se as condições hidrogeológicas forem favoráveis, pode-se melhorar a eficiência do sistema, reinjetando no aquífero a água subterrânea contaminada, após o tratamento, já que o superbombeamento pode alterar o gradiente hidráulico do aquífero em tratamento (Tavares, 2013).

Antes de definir a tecnologia de remediação da área contaminada, é necessário levantar uma série de dados químicos, físicos e biológicos sobre os contaminantes/resíduos e o ambiente de subsuperfície (Kulkamp, 2003).

Para a definição de uma tecnologia de tratamento de resíduos, é necessária a caracterização desses resíduos, identificando os tipos de substâncias contaminantes presentes e suas propriedades físicas e químicas (Kulkamp, 2003).

No caso da remediação de locais impactados, além da caracterização física, biológica e química dos contaminantes, é necessário conhecer as propriedades do solo/subsolo, além de definir a extensão e a diversidade da contaminação em subsuperfície (Kulkamp, 2003).

A recarga na fonte de contaminação é um dos principais fatores para a determinação da extensão da contaminação e conseqüentemente para a avaliação das medidas a serem utilizadas no processo de remediação, sendo assim de extrema importância a remoção dos bidons enterrados.

Estas informações são importantes para conhecer o comportamento do contaminante em subsuperfície, são também imprescindíveis na escolha da tecnologia de remediação mais apropriada (Kulkamp, 2003).

8 Recomendações

O estudo aqui apresentado não resolve o problema da contaminação na Lagoa da Sancha, mas serve de contribuição para a resolução de um problema que tem se arrastado ao longo dos anos.

O primeiro passo para o processo de reabilitação da lagoa, passa pela remoção da fonte de contaminação, i.e., dos bidons enterrados. Apesar da remoção da fonte de contaminação, a curto e médio prazo vão continuar a chegar contaminantes à Lagoa da Sancha, sendo conveniente monitorizar o hidrossoma.

Recomendamos também, que se façam recolhas periódicas de amostras, através da instalação de piezómetros na zona saturada onde se encontram os bidons enterrados e na zona não saturada mais próximo à lagoa, para que se possa perceber a evolução e o comportamento da pluma de contaminação.

Neste sentido recomendamos a execução de 3 piezómetros, alinhados com a direção da pluma de contaminação, um na proximidade da fonte de contaminação, o segundo numa zona intermédia entre a fonte e a lagoa, o terceiro piezómetro a ser próximo a lagoa, tal como representado na Figura 32.



Figura 32 Proposta de localização de pontos de monitorização (piezómetros) da evolução da pluma de contaminação.

9 Considerações Finais e Conclusões

Após a confirmação da existência de contaminação por hidrocarbonetos na Lagoa da Sancha, um novo estudo foi realizado em toda sua extensão com o objetivo de se conhecer o trajeto e avaliar a evolução da pluma de contaminação.

A comparação de dados analíticos históricos da água e dos sedimentos da Lagoa mostra que não houve uma variação muito significativa na maior parte das concentrações dos metais, tendo em consideração as diferentes condições climáticas em que as amostragens decorreram, às quais estão associados eventos como precipitação, evaporação, galgamentos oceânicos, aerossóis.

Observou-se redução da concentração de enxofre na água da lagoa, desde 2016. Glória (2016) reportou 789 mg/L de S total na água da lagoa e em 2020 foram analisados 430 mg/L. Através da modelação efetuada pelo software PHREEQC foi possível estimar que cerca de 448 mg/L de enxofre são injetados como contaminante.

No caso do ferro, houve também uma redução na concentração deste elemento na água. Glória (2016) mediu 53,6 mg/L e, em 2020, foram detetados 33 mg/L. Através da modelação efetuada pelo software PHREEQC estimou-se que cerca de 431 mg/L de ferro são introduzidas, como contaminação, na água do aquífero superficial.

Os metais chegam à lagoa dissolvidos na água subterrânea sob a forma reduzida, provavelmente em consequência dos processos de oxidação da matéria orgânica (contaminante) presente. A mistura da água subterrânea, que emerge na zona da lagoa, com água de precipitação, água do mar, e a oxidação atmosférica, são os principais processos responsáveis por estas variações nas concentrações e pela composição da água da lagoa.

A modelação numérica do fluxo subterrâneo e do transporte de massa realizada com os softwares Processing Modflow e MT3DMS permitiram estimar as concentrações de ferro, do enxofre e do naftaleno na pluma de contaminação em direção à lagoa, quer no aquífero superior, livre, quer no aquífero inferior.

A modelação numérica mostra que a contaminação proveniente dos bidons enterrados terá demorado cerca de 25 anos a chegar à lagoa e que grande parte desta, chegou à lagoa por via do aquífero superior, pois a quantidade do contaminante que se infiltra até ao aquífero inferior chega à lagoa em quantidades muito reduzidas.

A recuperação da qualidade da água e sedimentos do fundo da Lagoa da Sancha só poderá ocorrer após a remoção da fonte contaminante do local. A simulação da recuperação da qualidade do aquífero, isto é a evolução das concentrações dos contaminantes na pluma, mostrou que esta só ocorrerá naturalmente ao fim de um período de 50 anos.

Nesta simulação, observa-se uma redução significativa nas concentrações de enxofre e de ferro. Em relação ao naftaleno, após este período não foram detetadas quaisquer concentrações do mesmo, seja na lagoa ou na região dos bidons enterrados.

Esta simulação permitiu-nos perceber que a longo prazo, o sistema aquífero/lagoa é auto depurativo, ou seja, o sistema tem a capacidade de eliminar toda a contaminação proveniente dos bidons enterrados.

10 Bibliografia

Almeida, A., Glória, CD., Leite, D., Carvalho, M. (2014) - Alterações físico-químicas do ambiente hídrico em consequência da contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos: O caso de estudo da Lagoa da Sancha. Lisboa: Projeto para obtenção de licenciatura em Geologia Aplicada e do Ambiente, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, pp 4, 5,6 10, 15, 32.

Almeida, C., Mendonça, J. J. L., Jesus, M. R., Gomes, A. J., (2000) - Sistemas aquíferos de Portugal continental. Centro de Geologia e Instituto da Água. Universidade de Lisboa.

APA (2012) - Plano de Gestão da Região Hidrográfica (Sado-Mira) PGRH6. Agência Portuguesa do Ambiente, Disponível em [Agência Portuguesa do Ambiente \(apambiente.pt\)](http://apambiente.pt) (Janeiro 2021).

APA (2016) - Plano de Gestão da Região Hidrográfica (Sado-Mira) PGRH6. Agência Portuguesa do Ambiente, Disponível em [Agência Portuguesa do Ambiente \(apambiente.pt\)](http://apambiente.pt) (Janeiro 2021).

Avidos, J. D. A. (2017). Implementação e Validação de um Método Analítico para a Determinação do Índice de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (TPH) em águas residuais por Cromatografia Gasosa. Porto: Dissertação, Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, pp 8-9.

Botelho, S. R.S. (2015) - Modelo Hidrogeológico e Rede de Monitorização da Água Subterrânea na Zona Industrial e Logística de Sines (ZILS), FCT, Lisboa: Dissertação, Mestrado em Engenharia Geológica (Georrecursos), pp 51-54.

Cancela da Fonseca, L., Costa, M. A., Magalhães F., Cristo M. (1990) - The benthic macroinvertebrate community of Lagoa da Sancha: a coastal lagoon in SW Portugal. Limneica, Universidade do Algarve, pp 38-50

Coutinho, R. C. P., Gomes, C. C. (2007) - Técnicas para a remediação de aquíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis, Artigo, Fortaleza, pp 2, 6.

Cruces, A. G. (2015) - Caracterização de ambientes de transição do SW Alentejano a distintas escalas temporais. Lisboa: Dissertação, Doutoramento em Geologia, FCUL,

Lisboa, pp 102, 103, 106, 956.

Chambel, A., Monteiro, J. P., Nunes, L. M., Duque, J., Martins, R., Silva, D. & Coelho, R. (2010) - Avaliação Técnica dos Níveis de Contaminação Existentes e Ações Corretivas a Implementar (Contaminação de Águas Subterrâneas por Hidrocarbonetos no Sistema Aquífero de Sines e Zona Portuária de Sines). Relatório Final. Volume I-IV. Administração da região hidrográfica do Alentejo, I.P, pp 89

Da Cruz, P. K. S. G. (2003) - Simulação do transporte e reabilitação de contaminações de hidrocarbonetos em solos, FEUP, Dissertação, Mestrado em Engenharia do Ambiente, pp 100, 101.

Delin, G.N., Essaid, H.I., Cozzarelli, I.M., Lahvis M.H., and Bekins, B.A., (1998) - Ground Water Contamination by Crude Oil near Bemidji, Minnesota. Minnesota: U.G. Geological Survey (USGS), pp 4.

Diersch H-JG (1997) - Interactive, Graphics-based Finite-Element Simulation System FEFLOW for Modelling Groundwater Flow. Contaminant Mass and Heat Transport Processes. User's Manual Version 4.6. WASY. Institute for Water Resources Planning and System Research Ltd., Berlin.

Do Carmo, A. I. (2012) - Sorção e transporte reativo do Naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, Universidade Federal de Pernambuco, Tese de Doutoramento, Ciências - Aplicação de Radioisótopos/ Física do solo, pp 33.

DQA, (2000) - Directiva Quadro da Água, consultado em (<https://www.apambiente.pt/dqa/index.html>).

DUARTE, A. A. L. S. *et al.*, (1999) - Aplicação de Modelos Matemáticos ao Estudo da Dispersão Longitudinal no Rio Mondego. Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa, Coimbra

Feio, M. (1952) - A evolução do relevo do Baixo-Alentejo e Algarve, estudo de geomorfologia. Lisboa: Instituto para a Alta Cultura, Centro de Estudos Geográficos, p.186.

Feio, M. (1984) - Geomorfologia, Capítulo 1, Notícia explicativa da folha nº 7 - Oliveira, J. T. (coord), Carta Geológica de Portugal, escala: 1/200 000. Lisboa: Serviços

Geológicos de Portugal, pp77.

Ferreira, T. M. A. (2006) - Evolução Paleoambiental da Lagoa da Sancha (Litoral SW português) com base no estudo sedimentológico e de diatomáceas (Bacillariophyceae), FCUL: Dissertação, Mestrado em Geologia Aplicada, FCUL, pp 13-66.

Ferreira, M. B. (2010) - Estudo paramétrico do transporte e remediação de HPA em solo com o programa MODFLOW. Rio de Janeiro: Dissertação, Mestrado em Engenharia Civil, pp 22, 42.

Freitas, M. C, Carvalho, M. R., Andrade, C., Cruces, A. (2014) - Qualidade dos solos e águas na região da Lagoa da Sancha. Relatório Interno, FCUL, 2014, pp 1- 6.

Glória, C. F. C. (2016) - Alterações físico-químicas do ambiente hídrico em consequência da contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos: O caso de estudo da Lagoa da Sancha, FCUL: Dissertação, Mestrado em Geologia Aplicada.

G.N. Delin, H.I. Essaid, I.M. Cozzarelli, M.H. Lahvis, and B.A. Bekins, (1998). Ground Water Contamination by Crude Oil near Bemidji, Minnesota. Woodale Minnesota. U.G. Geological Survey (USGS), 4 pp.

Inverno, C. M. C., Manuppela, G., Zbyszewski, G., Ribeiro, M. L. (1993) - Notícia Explicativa da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000, folha 42-C Santiago do Cacém: Serviços Geológicos de Portugal, pp 75.

Jornal O Público (2012) - Continuam a surgir aterros ilegais de hidrocarbonetos na região de Sines. Disponível em: <https://www.publico.pt/2012/05/22/jornal/continuam-a-surgir-aterros-ilegais-de-hidrocarbonetos-na-regiao-de-sines-24582322> , consultado em 10-02-2021.

Kipp KL, Jr (1986) - HST3D A Computer Code for Simulation of Heat and Solute Transport in 3D GroundWater Flow Systems. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 86-4095.

Kresic, N. (2006) - Hydrogeology and groundwater Modeling. CRC Press, 2nd Edition, Boca Raton, F, p. 807.

Knop, A. (2007) - Movimento de contaminantes no solo: Dissertação, Doutoramento em

Geotecnia e Meio Ambiente.

Kulkamp, M. S. (2003) - Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol. Santa Catarina: Dissertação, Pós Graduação em Engenharia ambiental, pp 6-30.

Langley A., Gilbey M., Kennedy B. (2003) - Modelling the Fate of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater.

Lavaredas, J. M., Silva, M. O. (1998) - Contribuição para o conhecimento Hidrogeológico do sistema aquífero de Sines. Lisboa: Estudo de caso, pp 17.

Lobo, M. C. (2008) - Plano de Urbanização da Zona Industrial e Logística de Sines. Sines: Relatório da proposta.

McDonald JM, Harbaugh AW (1988) - A Modular 3D Finite Difference Ground-Water Flow Model. Technical report, U.S. Geological Survey techniques of Water-Resources Investigations.

Mindrisz, A. C. (2006) - Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no Município de Santo André, São Paulo: uma contribuição à Gestão Ambiental. São Paulo: Tese, Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, São Paulo, pp 41.

Monteiro, J. P., Chambel, A., Martins, J. (2007) - Conceptual and Numerical Flow Model of the Sines Aquifer System (Alentejo, south Portugal). International Groundwater symposium. International Association of hydraulic engineering and research (IAHR). Instanbal – Turkey, p 38.

Oliveira, J. T., Horn, M., Pappoth, E. (1979) - Preliminary note on the stratigraphic of the Baixo Alentejo Flysh Group, Carboniferous of southern Portugal and on paleogeographic development compared to corresponding units in Northwest Germany. Comunicações dos Serviços geológicos de Portugal, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, Tomo 65, pp151-168.

Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (1999) - User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, Batch-Reaction, one-dimensional transport, and inverse Geochemical Calculations. Colorado: Water-resources investigations report pp 99-4259.

Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (2013) - “Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations”. Colorado: Techniques and Methods pp 6-43.

Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., Plummer, L. N. (1980) - PHREEQE – A computer program for geochemical calculations”. Virginia: U.S. Geological Survey, Water-resources investigations report pp 80-96.

Pereira, A. R. B., Freitas, D. A. F., (2012) – Uso de microorganismos para a biorremediação de ambientes impactados. Artigo científico. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. pp 998.

Rebouças, A. C. (2002) - A política nacional de recursos hídricos e as águas subterrâneas. Águas Subterrâneas nº 16, pp 1-13.

Roseiro, C.M.D. (2002) - Poluição causada pelo tráfego rodoviário nos solos e nas águas subterrâneas; um caso de estudo na EN10 – Recta do Cabo. Lisboa: Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada, FCUL.

Tavares, S. R. L. (2013) – Remediação de solos e águas contaminadas, Conceitos Básicos & Fundamentos. pp 63, 64, 72, 73.

Yeh GT, Sharp-Hansen S, Lester B, Strobl R, Scarbrough J (1992) - 3D FEMWATER/3DLEWASTE: Numerical Codes for Delineating Wellhead Protection Areas in Agricultural Regions Based on the Assimilative Capacity. Environmental Protection Agency, GA.

ZHENG, C., (1990) - MT3D, A Modular Three-Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reaction of Contaminants in Groundwater Systems, S.S. Papadopoulos & Associates, Inc., Rockville, Maryland, USA.