



REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS: MODELAÇÃO DA ADSORÇÃO DE NUTRIENTES NO SOLO

Daniel RIBEIRO*, Gilberto MARTINS*, Ana C. RODRIGUES*, José CUNHA**, António G. BRITO*, Regina NOGUEIRA*

*Universidade do Minho, Centro de Engenharia Biológica, *Campus de Gualtar, 4710-057, Braga*

**Câmara Municipal de Vila Verde – Departamento de Ambiente, *4730-733 Vila Verde*

Palavras-chave: reutilização, adsorção, solos, modelação, nutrientes.

Resumo

O presente estudo incide na modelação da remoção de nutrientes presentes em águas residuais domésticas por adsorção no solo e na avaliação do risco de contaminação de aquíferos por parte destes. Nesse sentido, desenvolveu-se um modelo matemático e efectuou-se a determinação experimental dos parâmetros que caracterizam as isotérmicas de adsorção dos iões nitrato, fosfato e amónio. Os resultados experimentais indicaram que o solo tem principalmente carga iónica positiva, visto que os iões de carga contrária (tais como o nitrato e fosfato) foram os que principalmente adsorveram. Os resultados da simulação demonstraram que o fosfato é totalmente adsorvido e que a concentração de nitrato e amónio na água intersticial, após o período de um ano, é de 0.250 mg/L e 0.023 mg/L respectivamente, a 2 m de profundidade. Em relação ao exercício de simulação, estudou-se o efeito de uma sobrecarga de nutrientes assim como a possibilidade de ocorrer saturação da coluna de solo. No caso de ocorrer uma sobrecarga de nutrientes no solo proveniente da descarga de água residual com uma concentração até quatro vezes superior ao valor médio, verificou-se que a concentração do ião amónio foi a mais afectada, aumentando de 27 % a uma profundidade de 2 m e ao fim de um ano. Finalmente, os parâmetros das isotérmicas de adsorção (segundo os modelos de Freundlich e Langmuir) foram sujeitos a uma análise de sensibilidade, tendo-se comprovado que o modelo desenvolvido é extremamente sensível à constante α da isotérmica de Freundlich.

1 INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

Em geral, o destino final das águas residuais domésticas é o meio hídrico superficial, mas, no caso de pequenos aglomerados populacionais, o solo constitui o elemento receptor mais comum. Não obstante, reconhecendo-se que extensas áreas de Portugal são, periodicamente, sujeitas a um stress hídrico significativo, a valorização das águas residuais na rega florestal (i.e. infiltração lenta no solo), é sempre interessante, desde que se garanta um risco reduzido de contaminação dos aquíferos.

A mobilidade dos nutrientes no solo está associada ao escoamento da água nos poros do solo, proveniente de fontes antropogénicas (e.g. a água residual) ou da precipitação. O transporte de nutrientes depende, entre outros factores, do teor de água no solo, da concentração do nutriente, da temperatura e de características do solo que influenciam a tortuosidade do percurso e a adsorção (VARENNE, 2003; FESCH *et al*, 1997). Nesse quadro, a avaliação de risco de contaminação de solos e massas de água subterrâneas pode ser efectuada, antecipadamente, por meio de modelos matemáticos.

O presente estudo pretendeu contribuir para avaliar o risco de contaminação de águas subterrâneas em resultado da utilização de águas residuais para rega florestal, sistema designado por *filtro verde*. Para esse efeito, desenvolveu-se um modelo matemático na plataforma AQUASIM (REICHERT, 1994; REICHERT, 1998; RODRIGUES *et al*, 2006a; RODRIGUES *et al*, 2006b), designado por SOMOFIQ1 (SOloMOdelaçãoFísico-Química, vs1), que permite gerar o perfil de concentração de vários nutrientes em função do tempo e da profundidade na coluna de solo. Efectuou-se a determinação experimental dos parâmetros que caracterizam as isotérmicas de adsorção dos iões nitrato, fosfato e amónio. As simulações realizadas contemplaram três cenários considerando o efeito da adsorção, sobrecarga de nutrientes no solo e saturação da coluna.

Por último, importa registar que este estudo se insere no projecto *Depuranat – Gestão sustentável de águas residuais em espaços rurais*, do programa INTERREG III B, co-financiado pela UE, e no âmbito do qual estão a ser testados sistemas de tratamento não convencionais, de baixo custo energético (<http://depuranat.itccanarias.org/>). Em Portugal, através de uma colaboração entre a Câmara Municipal de Vila Verde e a Universidade do Minho, esta experiência piloto está a ser conduzida no Lugar do Curral. Assim, para este aglomerado, com uma população estimada em 120 habitantes é descarregado um caudal de água residual de, aproximadamente, 4300 m³/ano, sujeito a pré-tratamento por arejamento, num terreno com uma área de 1090 m², destinado a valorização de biomassa vegetal. As espécies plantadas foram o Choupo-branco (*Populus Alba L.*), Choupo-negro (*Populus nigra*) e Freixo-comum (*Fraxinus excelsior L.*).

2 METODOLOGIA

2.1 Estudo da cinética de adsorção

A adsorção é o processo de transferência de constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), sendo as moléculas presentes na fase fluida atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atractivas não compensadas na superfície do adsorvente. Duas das mais utilizadas isotérmicas de adsorção são a de Langmuir e a de Freundlich (FIGUEIREDO, J., RIBEIRO, F. 1989). A isotérmica de Langmuir é descrita pela Equação 1.

$$S = \frac{S_{\max} \cdot C}{K + C} \quad (1)$$

onde C é concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L), S é a quantidade de adsorbato por massa de adsorvente (mg/kg), S_{\max} é a quantidade máxima de adsorbato por massa de adsorvente (mg/kg) e K (mg/m³) representa a concentração de adsorbato para a qual se atinge metade da capacidade máxima de adsorção ($S_{\max}/2$). A isotérmica de Freundlich é, por seu turno, descrita pela Equação 2:

$$S = K_F \cdot C^\alpha \quad (2)$$

sendo K_F a constante de Freundlich ((mg/kg)(m³/mg) ^{α}) e α a constante adimensional.

O comportamento típico da isotérmica de Langmuir está associado a sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvões activos e peneiros moleculares), em que o valor limite de adsorção corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida. Na isotérmica de Freundlich, a quantidade adsorvida tende para infinito, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos, podendo atingir um limite quando ocorre o fenómeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um

valor máximo finito, correspondente ao preenchimento dos capilares com adsorvido no estado líquido (FIGUEIREDO, J., RIBEIRO, F. 1989).

2.1.1 Determinação dos parâmetros das isotérmicas de adsorção

Os parâmetros cinéticos das isotérmicas de adsorção dos nutrientes ao solo foram determinados em ensaios laboratoriais realizados em batch e sem mistura, a 22 °C. O procedimento experimental foi o seguinte para o ião nitrato:

- Recolheram-se amostras de solo a, aproximadamente, 30 cm de profundidade. Posteriormente efectuou-se a sua esterilização a 120 °C durante 30 min e secagem a 55 °C;
- Preparam-se 4 séries idênticas de soluções com diferentes concentrações do ião nitrato (NO₃): 10 mg/L, 20 mg/L, 35 mg/L, 50 mg/L e 65 mg/L. A recipientes de 250 ml adicionaram-se 100 ml de cada solução e cerca de 7 g de solo;
- Ao longo do tempo efectuou-se a filtração (porosidade do filtro 0.4 μm) de cada série de soluções sendo a terceira série filtrada após um intervalo mínimo de 24 h (tempo a que se considera ter-se atingido o equilíbrio).

O mesmo procedimento foi executado para os iões fosfato e amónio, tendo-se utilizado a seguinte série de concentrações para ambos: 2 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L. As análises físico-químicas na fase líquida foram efectuadas conforme preceituado no *Standard Methods* (1989, 4500–N e 4500–P), utilizando espectrofotometria de UV/VIS. O material de vidro utilizado nos ensaios para o ião fosfato foi previamente lavado com uma solução de ácido nítrico (6.5 %) e posteriormente com água ultrapura.

2.2 Modelação e simulação matemática: bases e pressupostos

A plataforma usada para o desenvolvimento do modelo foi o programa AQUASIM, que inclui fenómenos de transporte (convecção), reacção e transferência de massa por difusão entre as zonas móveis e imóveis. A concentração de um determinado nutriente na zona móvel é descrita pela Equação 3. O primeiro termo representa a convecção do fluido, o segundo a dispersão e o terceiro a reacção (espécie química).

$$\frac{\partial C_{mob,i}}{\partial t} = -\frac{1}{A\theta} \frac{\partial}{\partial x} (QC_{mob,i}) + \frac{1}{A\theta} \frac{\partial}{\partial x} \left(A\theta E \frac{\partial C_{mob,i}}{\partial x} \right) + rC_{mob,i} \quad (3)$$

onde $C_{mob,i}$ é a concentração do nutriente i na fase móvel, t é o tempo, A é a área de secção transversal da coluna de solo, θ é a porosidade, E é o coeficiente de dispersão longitudinal e r é o termo de reacção.

O modelo matemático SOMOFIQ1 (SOloMOdelaçãoFísico-Química, vs1) gera perfis de concentração dos iões nitrato, fosfato e amónio em função do tempo e da profundidade na coluna de solo. O efeito da pluviosidade é contemplado no modelo, tendo-se obtido os valores da precipitação no posto udométrico 03G/03 – Portela do Vade. Os parâmetros que caracterizam a coluna de solo no modelo foram os seguintes: profundidade crítica da coluna de solo (o nível a que se considera o risco de contaminação do aquífero) de 2.00 m, porosidade de 0.39, massa específica de 2300 kg/m³ e coeficiente de dispersão de 0.015. Considerou-se também que o solo tem um perfil homogénio. A descarga diária de água residual (12 m³/d) foi efectuada apenas durante uma hora, sendo a concentração de nitrato de 50 mg/L e a de fosfato e amónio de 6 mg/L.

Os exercícios de simulação efectuados no presente estudo contemplaram três cenários:

Cenário 1: cenário de referência, adsorção de nutrientes no solo;
 Cenário 2: sobrecarga de nutrientes no solo;
 Cenário 3: situação extrema em que não se verifica a adsorção, ou seja, o caso em que coluna de solo satura. Esta simulação permite avaliar o período de tempo necessário para se atingir uma situação de risco significativo.

Em síntese, o procedimento metodológico utilizado no presente trabalho está esquematizado na Figura 1.

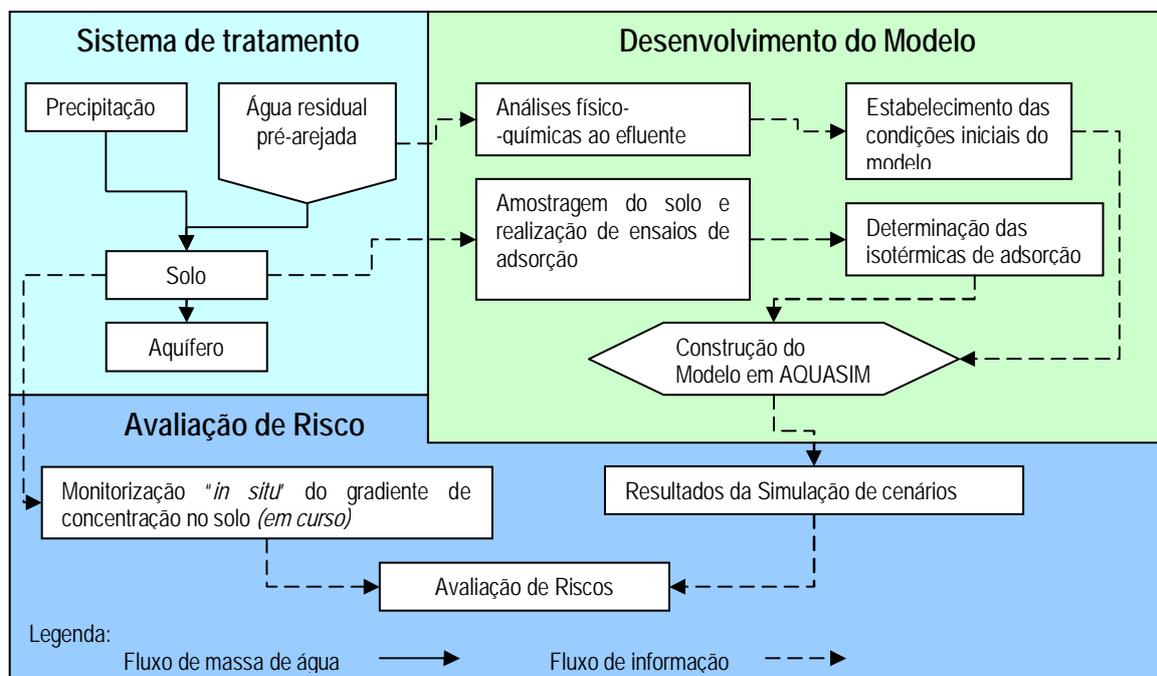


Figura 1 – Esquema metodológico geral.

3 RESULTADOS

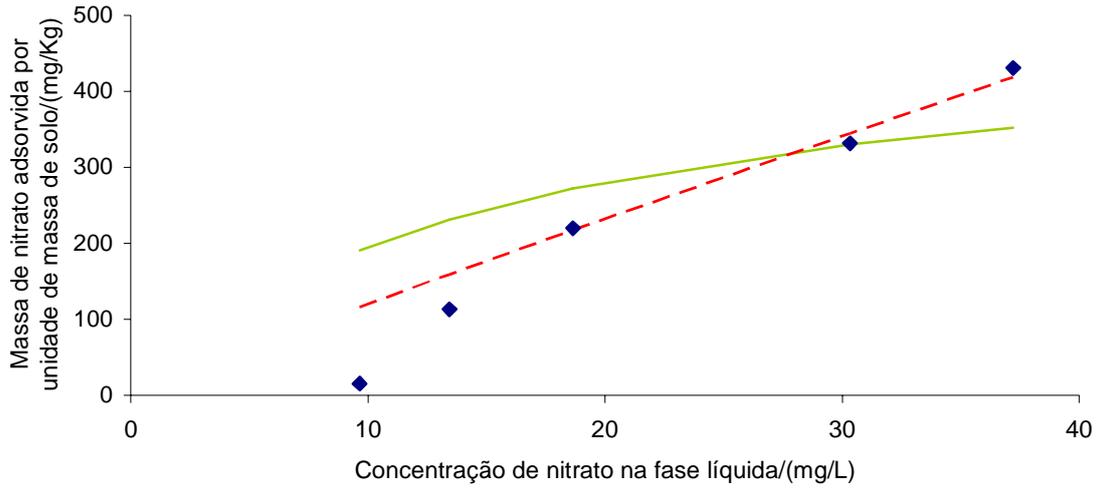
3.1 Isotérmicas de Adsorção

Os parâmetros das equações que descrevem as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich (Equações 1 e 2) foram determinados através do ajuste das respectivas equações linearizadas (Equações 4 e 5) aos resultados experimentais.

$$\frac{1}{S} = \frac{K}{S_{máx}} \frac{1}{C} + \frac{1}{S_{máx}} \quad (4)$$

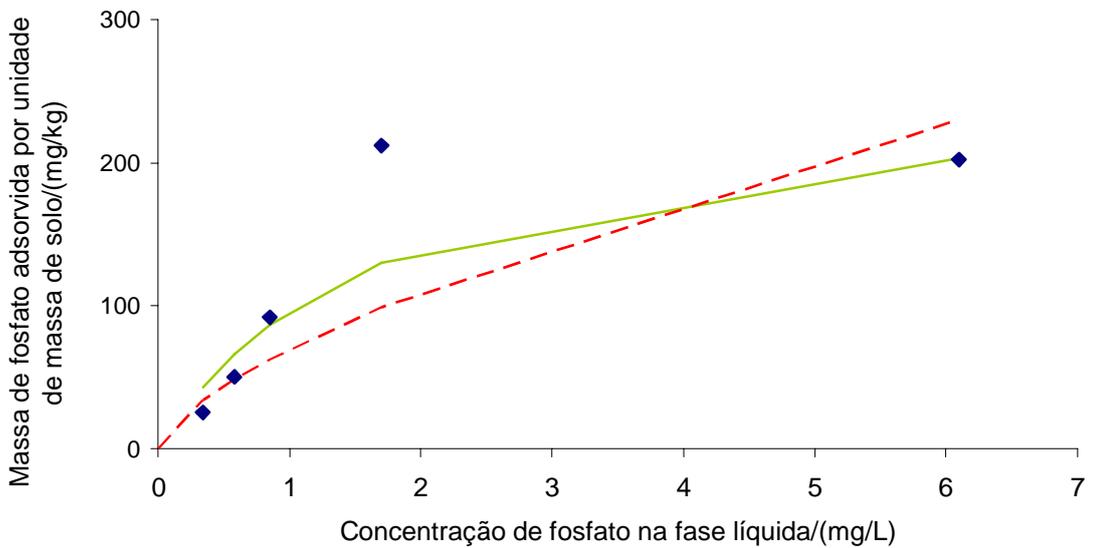
$$\log(S) = \alpha \log(C) + \log(K_F) \quad (5)$$

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados experimentais e as isotérmicas, para os iões nitrato, fosfato e amónio, respectivamente.



◆ Resultados experimentais — Isotérmica de Langmuir - - - Isotérmica de Freundlich

Figura 2 – Resultados experimentais e isotérmicas de adsorção para o ião nitrato.



◆ Resultados Experimentais — Isotérmica de Langmuir - - - Isotérmica de Freundlich

Figura 3 – Resultados experimentais e isotérmicas de adsorção para o ião fosfato.

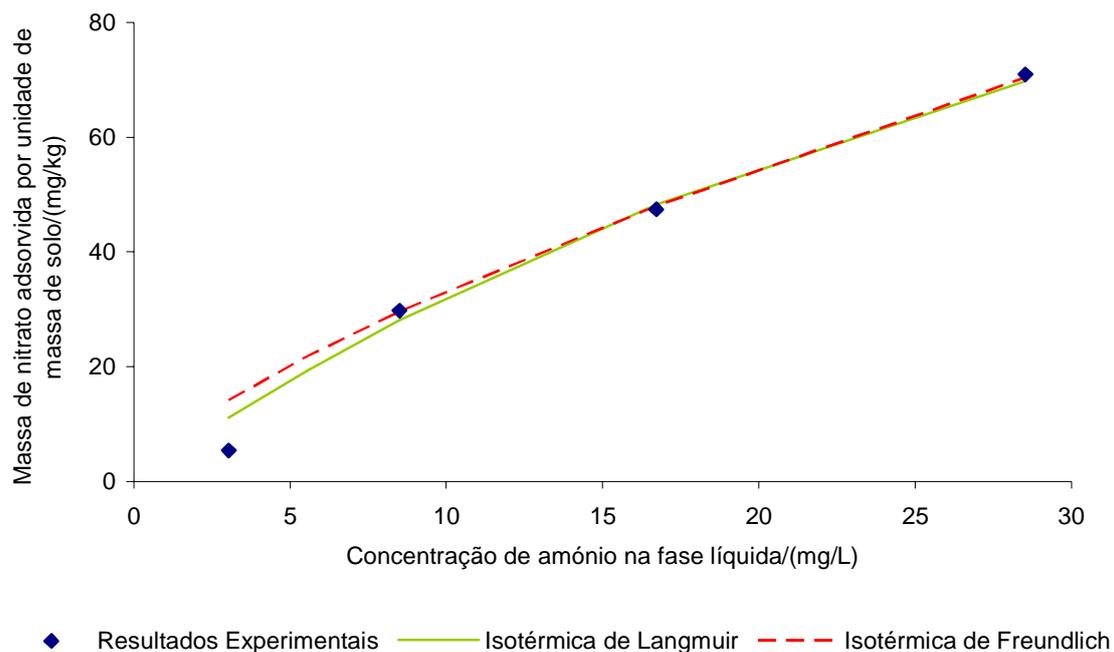


Figura 4 – Resultados experimentais e isotérmicas de adsorção para o ião amónio.

A Tabela 2 sumaria os valores dos parâmetros das isotérmicas de adsorção que melhor se ajustaram aos resultados experimentais: a isotérmica de Freundlich para o ião nitrato e a de Langmuir para os iões fosfato e amónio.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos por ajustes das isotérmicas de adsorção para os três compostos em estudo.

Compostos		Parâmetros			
		α	K_F (mg/kg)	$S_{m\acute{a}x}$ (mg/kg)	K (mg/L)
Nitrato	Freundlich	0,9482	0,0194	-	-
Fosfato	Langmuir	-	-	260	1.7
Amónio	Langmuir	-	-	187	48

A Figura 5 apresenta, em síntese, a isotérmica de adsorção que melhor se ajusta aos iões nitrato, fosfato e amónio, permitindo verificar-se qual destes irá adsorver preferencialmente ao solo. Estas foram as isotérmicas utilizadas no SOMOFIQ1.

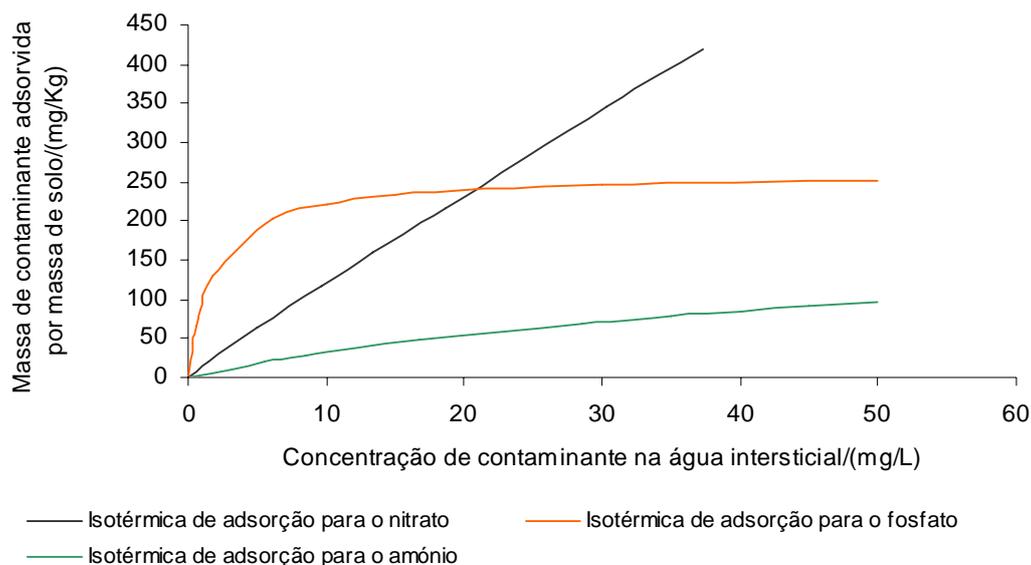


Figura 5 – Isotérmicas de adsorção utilizadas no modelo SOMOFIQ1, para os vários compostos em estudo.

3.2 Simulação com o modelo SOMOFIQ

3.2.1 Efeito da adsorção na concentração dos iões do nitrato, fosfato e amónio

No modelo SOMOFIQ1 utilizou-se a cinética de Freundlich, para descrever a adsorção do ião nitrato e a de Langmuir para descrever a adsorção dos iões fosfato e amónio. Os resultados das simulações efectuadas para o ião nitrato ao fim de 365 dias são apresentados na Figura 6, para o cenário 1 (cenário de referência, adsorção de nutrientes no solo) e na Figura 7, para o cenário 3 (saturação da coluna de solo com nutrientes). Resultados idênticos foram obtidos para os iões fosfato e amónio.

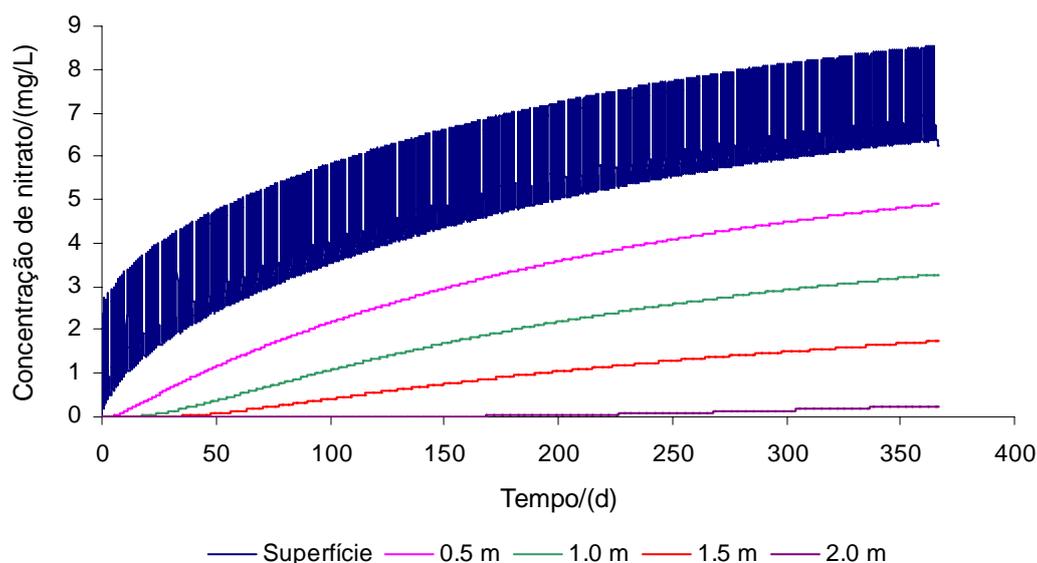


Figura 6 – Variação da concentração do nitrato na água intersticial a várias profundidades na coluna de solo – Cenário 1.

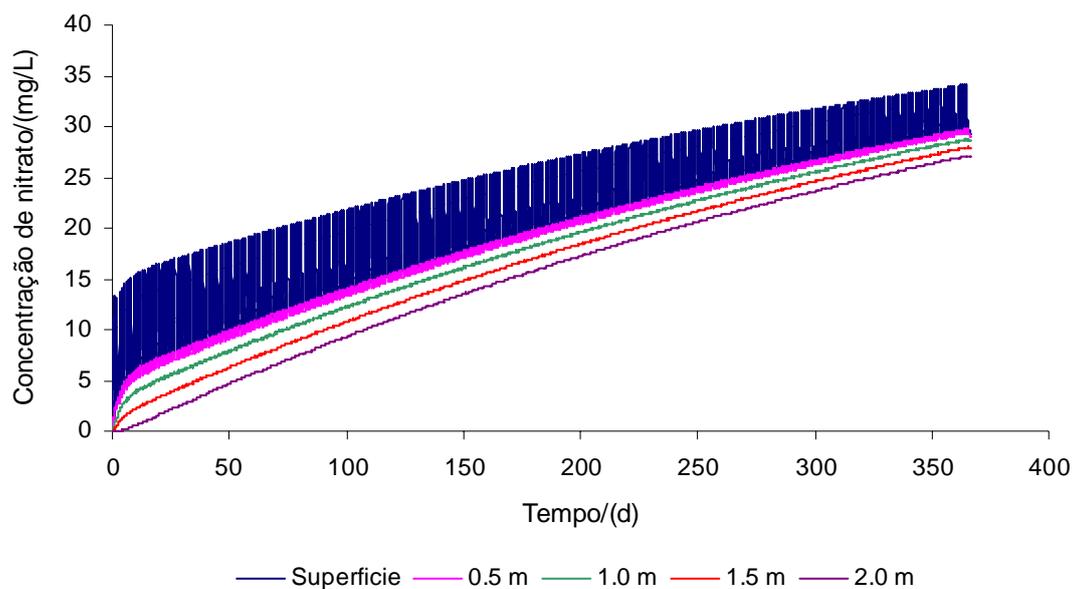


Figura 7 – Variação da concentração do nitrato na água intersticial a várias profundidades na coluna de solo – Cenário 3.

A Tabela 2 sumaria as concentrações dos iões nitrato, fosfato e amónio obtidas por simulação, a 2 m de profundidade, para os cenários 1 e 3.

Tabela 2 – Resultados de simulação, após um período de descarga de 365 dias, para a concentração dos iões nitrato, fosfato e amónio (2.00 m de profundidade).

	Concentração/(mg/L)	
	Cenário 1	Cenário 3
Nitrato	0.250	27.140
Fosfato	0.000	1.181
Amónio	0.023	1.181

3.2.2 Avaliação de risco de descargas extremas de águas residuais no solo

Com o objectivo de avaliar o tipo de resposta do solo a uma eventual sobrecarga de nutrientes, simulou-se uma descarga de água residual em dois períodos distintos, sem e com precipitação (Figura 8), com uma concentração quatro vezes superior ao valor médio durante 15 dias (Cenário 2).

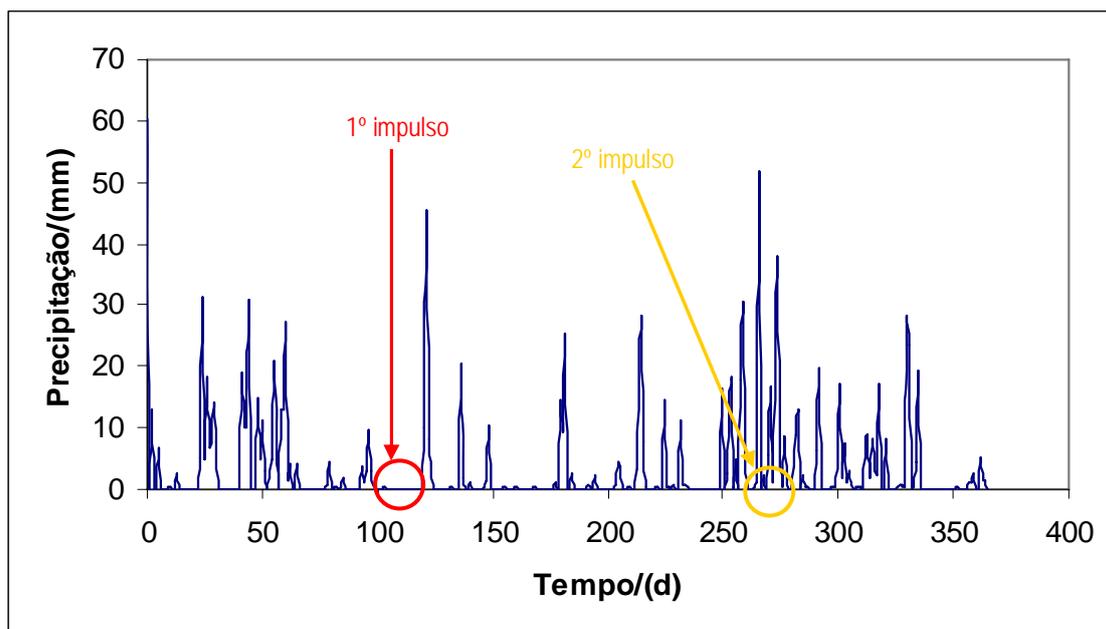


Figura 8 – Precipitação em função do tempo e períodos de sobrecarga de nutrientes (tempo seco e tempo húmido).

A Tabela 3 mostra as concentrações simuladas para cada ião à profundidade de 2 m, após 365 dias, e a respectiva variação da concentração relativamente aos valores simulados no cenário 1 (cenário de referência).

Tabela 3 – Concentrações simuladas dos iões nos cenários 1 e 2 e respectiva variação.

	Concentração/(mg/L)		Varição/%
	Cenário 2 (C2)	Cenário 1 (C1)	[(C2/C1)-1]·100
Nitrato	0.420	0.250	25
Fosfato	0.000	0.000	0
Amónio	0.152	0.120	27

3.3 Análise de sensibilidade.

No intuito de contribuir para identificar os parâmetros das isotérmicas que mais afectam as concentrações simuladas, efectuou-se uma análise de sensibilidade. No caso da isotérmica de Langmuir, e utilizando o ião fosfato como exemplo, os resultados simulados indicaram que diminuindo K em 50 % ($K = 0.85$ mg/L) e mantendo constante $S_{máx}$, a concentração de fosfato diminui 31 %. Por outro lado, incrementando K em 50 % (2.55 mg/L) verificou-se que há uma diminuição de 23 % na concentração do fosfato. Para a análise de sensibilidade do parâmetro $S_{máx}$, efectuou-se uma simulação mantendo K constante (1.7 mg/L) e reduzindo $S_{máx}$ em 50 % ($S_{máx} = 130$ mg/kg), tendo-se verificado que esta variação induz uma resposta linear na concentração do fosfato.

No caso da isotérmica de Freundlich e relativamente ao parâmetros K_F verifica-se que para um aumento deste em 50 % ($K_F = 0,0291$), e mantendo α constante, a concentração do nitrato sofreria uma diminuição de 67%. Por outro lado, uma diminuição de K_F para um valor 50 % inferior ao original ($K_F = 0.0097$), os resultados de simulação indicam que haverá um aumento de 254 % na concentração do nitrato. No que diz respeito ao parâmetro α , provocou-se um aumento deste em 5 % ($\alpha = 1$), mantendo K_F constante. Nestas condições, os resultados simulados indicam que a concentração de nitrato diminui 57%. Ainda mantendo K_F constante, fez-se também uma diminuição de 37 % no valor de

α ($\alpha=0.6$). Neste caso, os resultados da simulação indicam que a concentração de nitrato passou de 0.250 mg/L para 12.380 mg/L, o que representa um aumento de 4852 % na concentração deste ião. A Tabela 4 apresenta a variação na concentração simulada em função da variação dos parâmetros das isotérmicas.

Tabela 4 – Variação dos parâmetros das isotérmicas e consequente variação na concentração

	Coefficientes	Variação	Resposta da concentração
Langmuir	$S_{m\acute{a}x}$	-	-
		- 50 %	+ 50 %
	K	+ 50 %	+ 23 %
Freundlich	α	- 50 %	- 31 %
		+ 5.5 %	- 57 %
	K_F	- 36,7%	+ 4 850%
		+ 50 %	- 67 %
		- 50%	+ 254 %

4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo indicaram que haverá uma adsorção preferencial de fosfato para valores inferiores 20 mg/L e que, para valores superiores, será o nitrato que mais adsorverá à matriz do solo. A adsorção preferencial de aniões poderá estar associada a grandes quantidades de óxidos de ferro presentes no solo (*solo ferralítico*). O amónio mostra ter o menor potencial de adsorção, facto que se presume resultar da carga positiva que apresenta, indicando que o perfil de solo testado teria uma fraca capacidade de troca catiónica. Em hipótese, o facto do fosfato adsorver preferencialmente em relação ao nitrato pode dever-se à carga iónica dos compostos e ao tipo de adsorção que estes apresentam: o fosfato é um ião trivalente negativo pelo que será mais rapidamente adsorvido em relação ao nitrato, um ião monovalente. Além disso, os óxidos de ferro são minerais que apresentam grande afinidade para a adsorção do fosfato, facto que justificaria a preferencial adsorção deste nutriente; caso fosse provada a existência dos referidos óxidos no solo em estudo. (RHOTON, F., BIGHAM, J., 2005).

Verifica-se que o fosfato adsorve segundo uma isotérmica de Langmuir o que, se considerarmos o princípio teórico a que está associado esta isotérmica, sugeriria a formação de uma monocamada e a obtenção de um valor máximo de adsorção (FIGUEIREDO, J., RIBEIRO, F. 1989). Pelo contrário, o nitrato formaria várias camadas de adsorção, provavelmente por ter menor carga negativa do que o fosfato, o que diminuiria o efeito de repulsão devido a cargas idênticas. Além disso, o nitrato é uma molécula de menor raio iónico relativamente ao fosfato, o que poderá permitir uma melhor distribuição das moléculas. Assim, a quantidade de fosfato adsorvida atingirá um estado de saturação, enquanto que o nitrato continuará a adsorver camada após camada, pelo que se verificará maior quantidade de nitrato adsorvido do que fosfato.

No caso das simulações e tendo por base o modelo SOMOFIQ, os resultados indicam que no cenário 1, a concentração de nitrato na água intersticial será de 0.25 mg/L (valor presumivelmente atingido após um ano de operação - Figura 6). Esta concentração é cerca de 100 vezes inferior ao que é obtido no cenário 3, em que a concentração de nitrato é de 27 mg/L (Figura 7). Ainda relativamente ao cenário 3, os resultados mostram que a concentração de nitrato na água intersticial da coluna será

igual em todos os níveis, até 2.00 m de profundidade, para um tempo de operação superior a um ano. Isto significa que, após se ter atingido a saturação da coluna de solo (momento em que deixa de haver adsorção), será possível continuar com a descarga de água no solo por um ano para que a concentração do nitrato seja igual em todos os níveis da coluna, desde a superfície até à profundidade crítica. Neste cenário, verifica-se o mesmo efeito, para os iões do fosfato e amónio.

Por outro lado, no que respeita aos resultados obtidos para o cenário 2, apresentados na Tabela 3, verifica-se que capacidade do solo absorver impulsos de concentração é muito razoável. O efeito faz-se sentir mais intensamente para o amónio com um aumento de 27% na concentração relativamente ao cenário de referência (cenário 1), a 2 m de profundidade. No entanto, este resultado era teoricamente esperado visto que este é o nutriente que menos adsorve ao solo como verificado experimentalmente. O nitrato sofre também um aumento de 25% sobre a concentração simulada no cenário de referência. Embora esta variação seja numericamente semelhante à verificada para a concentração de amónio, deve referir-se que a concentração deste à entrada do solo é cerca de 8 vezes inferior à concentração do nitrato. Relativamente ao fosfato, não se registam alterações na concentração, a 2 m de profundidade. Este facto indica que, nas condições aplicadas, o solo absorve totalmente os impulsos de concentração para o fosfato o que, conforme referido, se encontra em conformidade com os testes efectuados para determinação dos parâmetros das isotérmicas de adsorção deste nutriente.

5 CONCLUSÕES

O tipo de sistemas designado por *filtro verde* constitui uma alternativa a ponderar para o tratamento terciário de águas residuais urbanas, sendo que a capacidade de adsorção dos compostos por parte do solo torna interessante este tipo de processo. Com efeito, após um ano de descarga, a concentração de nitrato é de 0.250 mg/L, a concentração de fosfato é de 0.000 mg/L e a concentração de amónio é de 0.023 mg/L.

Verificou-se que o sistema amortece, de forma satisfatória, possíveis impulsos de concentração dos nutrientes, o que minimiza o risco de contaminação do aquífero. Em relação ao fosfato, o impulso de concentração é totalmente amortecido na coluna de solo. Relativamente aos restantes nutrientes, ocorre um aumento de 25 % na concentração de nitrato e um aumento de 27 % na concentração do amónio em relação ao cenário de referência, a 2 m de profundidade.

Deve ainda referir-se que, tendo-se efectuado uma análise de sensibilidade aos parâmetros das isotérmicas de adsorção determinadas experimentalmente, verificou-se que o modelo é bastante sensível aos parâmetros da isotérmica de Freundlich, particularmente para α , constante exponencial desta isotérmica.

6 BIBLIOGRAFIA

BOTELHO, J. (1999) – “Caracterização e constituição do solo”. Fund. Calouste Gulbenkian, 6ª Edição.

FESCH, C., SIMON, W., HADERLEIN, S., REICHERT, P., SCHWARZENBACH, R. (1998). “Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 373–407.

FIGUEIREDO, J., RIBEIRO, F. (1989). “Catálise heterogénea”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

REICHERT, P. (1994). "AQUASIM - A tool for simulation and data analysis of aquatic systems", *Water Sci. Tech.*, 30(2), 21-30.

REICHERT, P. (1998). "AQUASIM 2.0 – User Manual", Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland.

RHOTON, F. E., BIGHAM, J. M. (2005). "Phosphate Adsorption by Ferrihydrite-Amended Soils", *J. Environ. Qual.* 34:890–896.

RODRIGUES, A., PACHECO, D., RIBEIRO, D., BRUNS, S., NOGUEIRA, R., COUTINHO, R., BRITO, A.,(a). (2006). "Modelling as a tool to assess phosphorus exchange between sediments and water in eutrophic lakes". In *Modelling, identification and control*, 6-8 Feb., Lanzarote (aceite).

RODRIGUES, A., MARTINS, G., RIBEIRO, D., NOGUEIRA, R., MONTEIRO, P., BRITO, A., (b) (2006). "Modelação da qualidade da água do rio Ferreira: Avaliação preliminar de riscos ambientais". 8º Congresso da Água, APRH. (aceite)

VARENNES, A. – *Produtividade dos Solos e Ambiente*, Escolar Editora, Lisboa, 2003.