



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**  
ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Avaliação da concentração de nitratos em  
águas subterrâneas. Estudo de possíveis  
fontes de contaminação**

**Fábio Jorge Maurício Borralho**

Orientação:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Honrado Pinto

**Mestrado em Análises Químicas Ambientais**

Dissertação

Évora, 2015

**Avaliação da concentração de nitratos em águas  
subterrâneas. Estudo de possíveis fontes de  
contaminação**

**Fábio Jorge Maurício Borralho**

**Dissertação apresentada na Universidade de Évora para obtenção do grau de  
Mestre em Análises Químicas Ambientais.**

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Pinto

Évora

2015

## Agradecimentos

À Professora Ana Paula Pinto pela orientação e disponibilidade demonstrados ao longo da realização deste trabalho, pelos conhecimentos científicos transmitidos, pelo apoio, incentivo e dedicação prestados sempre que necessário.

À Professora Elmina Lopes pela ajuda prestada e pela disponibilização do equipamento necessário à realização do trabalho.

Ao Eng. Luís Pauzinho agradeço o auxílio e acompanhamento prestado nas deslocações à Aldeia da Luz, pelos conhecimentos transmitidos e pela disponibilidade apresentada.

Ao Eng. Marco Machado o qual demonstrou sempre interesse em contar comigo para trabalhar em conjunto com a Águas do Centro Alentejo, S.E., e permitiu a realização deste trabalho.

Aos meus pais que sempre me apoiaram e incentivaram a fazer o melhor possível.

E á minha namorada pelo apoio, serenidade e otimismo que me ajudaram a ultrapassar momentos de maior stress.

## Resumo

Neste trabalho será avaliada a qualidade da água subterrânea recolhida em três furos na aldeia da Luz (Latitude: 38,344416, Longitude: -7,375216). A necessidade deste estudo está relacionada com o fato de terem sido detectadas concentrações anómalas de nitratos em amostras de água. Assim, a área envolvente dos furos em estudo, foi monitorizada durante 10 meses com o objetivo de identificar possíveis fontes de contaminação. Os parâmetros, pH, condutividade e concentração de nitratos, foram também avaliados em amostras de água recolhidas durante o período de estudo.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a contaminação pontual apresentada nas amostras de água, pode ser facilmente resolvida com recurso a tratamento adequado.

A análise de metais e semimetais por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), em amostras de água seleccionadas, permitiu concluir que não existem concentrações acima do VMA para qualquer dos metais e semimetais estudados.

## **Assessment of the concentration of nitrates in groundwater. Study of possible sources of contamination**

### ***Abstract***

This paper will evaluate the quality of groundwater collected in three holes in the village of Luz (Latitude: 38.344416, Longitude: -7.375216). The need for this study is related to the fact that it was detected abnormal concentrations of nitrate in water samples. Thus, the area surrounding the holes in the study was monitored for 10 months in order to identify possible sources of contamination. The parameters pH, conductivity, and concentration of nitrates, were also evaluated in water samples collected during the study period.

The results showed that the contamination presented in the water samples can be easily resolved with proper treatment.

The metals and semimetals analysis by mass spectrometry coupled to inductively coupled plasma (ICP-MS) in selected samples of water, allowed to conclude that there isn't above the VMA concentrations for any of the metals and semimetals studied.

## Abreviaturas

ADCA- Águas do Centro Alentejo;

Ag- Prata;

AgCl- Cloreto de prata;

ANOVA- Análise de variância (*Analysis of variance*);

ATSDR- *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (Agência para registo de doenças e substâncias tóxicas);

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>3</sub>- Salicilato de Sódio

DL- Dose letal;

ICP- Acoplamento indutivo de plasma (*Inductively coupled plasma*);

IPMA- Instituto português do mar e atmosfera;

KCl- Cloreto de potássio;

KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O- Bitartarato de Sódio e Potássio

MS- Espectrometria de massa (*Mass spectrometry*);

NaNO<sub>3</sub>- Nitrato de sódio;

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Sulfato de Amónio

NK- Nitrato, sódio (*Nitrate, sodium*);

NP- Nitrato, fosfato (*Nitrate, phosphate*);

NPK- Nitrato, fosfato, sódio (*Nitrate, phosphate, sodium*);

PK- Fosfato, sódio (*Phosphate, sodium*);

PVC- Policloreto de vinila (*Polyvinyl chloride*);

PVTD- Poli(vinilimidazol-co-trifluoretilmetacrilato-co-divinilbenzeno)  
(*poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene)*);

UV ou UV-Vis- Ultravioleta-visível;

VMA- Valor máximo admitido;

VMR- Valor máximo recomendado;

WHO- Organização Mundial de Saúde (*World Health Organization*).

## Índice geral

Agradecimentos.....	II
Resumo .....	IV
<i>Abstract</i> .....	V
Abreviaturas .....	VI
Índice geral.....	VII
Índice de figuras .....	XII
Índice de tabelas.....	XIX
1. Objetivo .....	2
2. Introdução.....	3
2.1. Ciclo do Azoto .....	3
2.2. Fertilizantes .....	5
2.3. Legislação .....	7
2.4. Métodos de tratamento.....	7
2.5. Metais e semimetais .....	8
3. Caso de estudo.....	13
3.1. Descrição e litologia dos furos .....	14
3.1.1. RA1 .....	15
3.1.2. RA2 .....	16
3.1.3. RA3 .....	17
3.2. Albufeira do Alqueva.....	18
4. Parte experimental.....	20
4.1. Reagentes .....	20
4.2. Recolha e armazenamento de amostras .....	20
5. Procedimento experimental .....	22
5.1. Análise de concentração por eletroquímica .....	22
5.2. Análise de concentração de nitratos por espectrofotometria.....	22
5.3. Análise de concentração de metais por espectrometria de massa.....	23
5.4. Análise de pH .....	23

5.5.	Análise de condutividade .....	23
6.	Apresentação e discussão de resultados.....	24
6.1.	Estudo do terreno envolvente .....	24
6.1.1.	Área circundante RA1.....	25
6.1.2.	Área a Este do furo.....	27
6.1.3.	Estado da vinha.....	29
7.	Estudo da correlação entre precipitação e concentração de nitratos .....	31
8.	Concentração de nitratos por eléctrodo específico .....	32
8.1.	Setembro.....	32
8.1.1.	Furo RA1 .....	32
8.1.2.	Furo RA2.....	33
8.1.3.	Furo RA3.....	34
8.2.	Outubro .....	35
8.2.1.	Furo RA1 .....	35
8.2.2.	Furo RA2.....	35
8.2.3.	Furo RA3.....	36
8.3.	Novembro.....	37
8.3.1.	Furo RA1 .....	37
8.3.2.	Furo RA2.....	37
8.3.3.	Furo RA3.....	38
8.4.	Dezembro.....	39
8.4.1.	Furo RA1 .....	39
8.4.2.	Furo RA2.....	39
8.4.3.	Furo RA3.....	40
8.5.	Janeiro.....	40
8.5.1.	Furo RA1 .....	40
8.5.2.	Furo RA2.....	41
8.5.3.	Furo RA3.....	41
8.6.	Fevereiro .....	42



8.6.1.	Furo RA1 .....	42
8.6.2.	Furo RA2 .....	42
8.6.3.	Furo RA3 .....	43
8.7.	Março .....	43
8.7.1.	Furo RA1 .....	43
8.7.2.	Furo RA2 .....	44
8.7.3.	Furo RA3 .....	44
8.8.	Abril .....	45
8.8.1.	Furo RA1 .....	45
8.8.2.	Furo RA2 .....	45
8.8.3.	Furo RA3 .....	46
8.9.	Maio .....	47
8.9.1.	Furo RA1 .....	47
8.9.2.	Furo RA2 .....	47
8.9.3.	Furo RA3 .....	48
8.10.	Junho .....	48
8.10.1.	Furo RA1 .....	48
8.10.2.	Furo RA2 .....	49
8.10.3.	Furo RA3 .....	49
9.	Concentração de nitratos por espectrofotometria.....	51
10.	Estudo da correlação entre pH e concentração de nitratos .....	52
10.1.	Setembro 2014.....	52
10.2.	Outubro 2014 .....	52
10.3.	Novembro 2014.....	53
10.4.	Dezembro 2014.....	53
10.5.	Janeiro 2015 .....	54
10.6.	Fevereiro 2015.....	54
10.7.	Março 2015 .....	55
10.8.	Abril 2015.....	55

10.9.	Maio 2015 .....	56
10.10.	Junho 2015 .....	56
11.	Estudo da correlação entre condutividade e concentração de nitratos .....	58
11.1.	Setembro 2014.....	58
11.2.	Outubro 2014 .....	59
11.3.	Novembro 2014.....	59
11.4.	Dezembro 2014.....	60
11.5.	Janeiro 2015 .....	60
11.6.	Fevereiro 2015.....	61
11.7.	Março 2015 .....	61
11.8.	Abril 2015.....	62
11.9.	Maio 2015 .....	62
11.10.	Junho 2015 .....	63
12.	Análise de metais.....	65
12.1.	Berílio.....	65
12.2.	Boro .....	66
12.3.	Vanádio.....	66
12.4.	Crómio .....	67
12.5.	Manganês .....	67
12.6.	Ferro .....	68
12.7.	Cobalto .....	68
12.8.	Níquel .....	69
12.9.	Cobre .....	69
12.10.	Zinco .....	70
12.11.	Arsénio.....	70
12.12.	Selénio .....	71
12.13.	Cádmio .....	71
12.14.	Bário .....	72
12.15.	Chumbo .....	72

13.	Métodos de tratamento de contaminação de nitrato .....	74
13.1.	Desnitrificação por troca iônica .....	74
13.2.	Desnitrificação biológica.....	75
13.3.	Redução eletroquímica .....	75
13.4.	Redução catalítica.....	76
13.5.	Escolha do sistema de tratamento apropriado de acordo com o panorama do furo RA176	
14.	Conclusões .....	78
15.	Bibliografia .....	79
Anexo A-	Calibração do eletrodo específico de nitratos .....	84
Anexo B-	Calibração do espectrómetro .....	85
Anexo C –	Calibração do espectrómetro de massa .....	87
Anexo D-	Terreno circundante dos furos RA2 e RA3.....	100
Anexo E-	Valores médios de precipitação.....	104
Anexo F-	Análise de variância para validação do método de análise eletroquímico por análise espectrofotométrica .....	109

## Índice de figuras

Figura 2.1- Representação do ciclo do azoto; imagem adaptada da agência ambiental dos Estados Unidos da América. ....	4
Figura 2.2- Caminho metabólico de transformação de nitrato em aminoácidos realizado pelas plantas (Masclaux-Daubresse <i>et al</i> , 2009).....	5
Figura 2.3- Representação das possíveis vias de contaminação de aquíferos; adaptado de <i>Industrial Chemistry</i> , 1990. ....	5
Figura 3.1- Localização geográfica da Aldeia da Luz, distrito de Mourão, conselho de ..... Évora, Portugal. (Google Maps, 25 de novembro de 2015).....	13
Figura 3.2- Imagem satélite dos três furos de abastecimento da Aldeia da Luz. Identifica-se a vermelho o RA1, a verde o RA2 e a azul o RA3 (Google Maps, 23 de Julho de 2015). ....	14
Figura 3.3- Esquema litológico do furo RA1.....	15
Figura 3.4- Esquema litológico do furo RA2.....	16
Figura 3.5- Esquema litológico do furo RA3.....	17
Figura 3.6- Localização geográfica da albufeira do Alqueva; imagem adaptada de Google Maps, 25 de novembro de 2015. ....	19
Figura 6.1- Imagem satélite abrangendo os três furos em estudo. Encontra-se assinalado a vermelho a área estudada para o furo RA1, a verde a área para o furo RA2 e a azul a área para o furo RA3. ....	24
Figura 6.2- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014). ..	25
Figura 6.3- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015). ..	25
Figura 6.4- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015). .....	26
Figura 6.5- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015). .....	26
Figura 6.6- Área imediatamente a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014). ....	27
Figura 6.7- Área a aproximadamente 100 m a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015).....	27
Figura 6.8- Área imediatamente a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015). ....	28

Figura 6.9- Área imediatamente a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015). .....	28
Figura 6.10- Área a aproximadamente 100 m a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014).....	29
Figura 6.11- Área a aproximadamente 100 m a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015).....	29
Figura 6.12- Área a aproximadamente 100 m a este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015).....	30
Figura 6.13- Área a aproximadamente 100 m a este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015).....	30
Figura 7.1- Gráfico relativo ao furo RA1 de comparação entre os valores de concentração de nitratos e de precipitação média dos 7 dias anteriores. A azul está representada a concentração de nitratos e a laranja a precipitação.....	31
Figura 8.1- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Setembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). ....	32
Figura 8.2- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Setembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). ....	33
Figura 8.3- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Setembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). ....	34
Figura 8.4- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Outubro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98).....	35
Figura 8.5- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Outubro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98).....	35
Figura 8.6- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Outubro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98).....	36
Figura 8.7- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Novembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). ....	37
Figura 8.8- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Novembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). ....	37
Figura 8.9- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Novembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). ....	38
Figura 8.10- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm \sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Dezembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). ....	39

Figura 8.11- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Dezembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). 39

Figura 8.12- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Dezembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). 40

Figura 8.13- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Janeiro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). .... 40

Figura 8.14- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Janeiro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). .... 41

Figura 8.15- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Janeiro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). .... 41

Figura 8.16- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Fevereiro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).. 42

Figura 8.17- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Fevereiro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).. 42

Figura 8.18- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Fevereiro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).. 43

Figura 8.19- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Março. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 43

Figura 8.20- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Março. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 44

Figura 8.21- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Março. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 44

Figura 8.22- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Abril. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 45

Figura 8.23- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Abril. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 45

Figura 8.24- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Abril. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 46

Figura 8.25- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Maio. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 47

Figura 8.26- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Maio. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98). ..... 47

Figura 8.27- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm$ $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Maio. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). .....	48
Figura 8.28- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm$ $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de junho. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). .....	48
Figura 8.29- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm$ $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de junho. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). .....	49
Figura 8.30- Valores de concentração de nitratos (Média $\pm$ $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de junho. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL <sup>-1</sup> ) (Decreto-Lei n.o 236/98). .....	49
Figura 10.1- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de setembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9). .....	52
Figura 10.2- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de outubro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9). .....	52
Figura 10.3- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de novembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9). .....	53
Figura 10.4- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de dezembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9). .....	53
Figura 10.5- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de janeiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9). .....	54
Figura 10.6- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de fevereiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98). .....	54
Figura 10.7- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de março. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A	

escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98).....	55
Figura 10.8- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de junho. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98). .....	55
Figura 10.9- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de maio. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9). 56	
Figura 10.10- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de junho. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98).....	56
Figura 10.11- Gráfico relativo ao furo RA1 de comparação entre os valores de concentração de nitratos e de pH. A azul está representada a concentração de nitratos e a laranja o pH. ....	57
Figura 11.1- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de setembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu$ S/cm).....	58
Figura 11.2- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de outubro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu$ S/cm).....	59
Figura 11.3- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de novembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu$ S/cm).....	59
Figura 11.4- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de dezembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu$ S/cm).....	60
Figura 11.5- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de janeiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3	



respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	60
Figura 11.6- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de fevereiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	61
Figura 11.7- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de março. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	61
Figura 11.8- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de abril. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	62
Figura 11.9- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de maio. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	62
Figura 11.10- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de junho. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	63
Figura 11.11- Gráfico relativo ao furo RA1 de comparação entre os valores de concentração de nitratos e de condutividade. A azul está representada a concentração de nitratos e a laranja a condutividade.....	64
Figura 12.1- Concentrações para o berílio em modo “no gas” (VMA= Não estipulado). .....	65
Figura 12.2- Concentrações para o boro em modo “no gas” (VMR= 1 $\text{mgL}^{-1}$ ).....	66
Figura 12.3- Concentrações para o vanádio usando hélio (VMA= Não estipulado).....	66
Figura 12.4- Concentrações para o crómio usando hélio (VMA= 0,05 $\text{mgL}^{-1}$ ). ....	67
Figura 12.5- Concentrações para o manganês usando hélio (VMA= Não estipulado). 67	
Figura 12.6- Concentrações para o ferro em modo “no gas” (VMA= 2 $\text{mgL}^{-1}$ ).....	68
Figura 12.7- Concentrações para o cobalto usando hélio (VMA= Não estipulado).....	68

Figura 12.8- Concentrações para o níquel usando hélio (VMA= Não estipulado). ....	69
Figura 12.9- Concentrações para o cobre usando hélio (VMR= 0,05 mgL <sup>-1</sup> ). ....	69
Figura 12.10- Concentrações para o zinco em usando hélio (VMA= 5 mgL <sup>-1</sup> ). ....	70
Figura 12.11- Concentrações para o arsénio em modo usando hélio (VMA= 0,05 mgL <sup>-1</sup> ). ....	70
Figura 12.12- Concentrações para o selénio usando hélio (VMA= 0,01 mgL <sup>-1</sup> ). ....	71
Figura 12.13- Concentrações para o cádmio usando hélio (VMA= 0,01 mgL <sup>-1</sup> ). ....	71
Figura 12.14- Concentrações para o bário usando hélio (VMA= 1 mgL <sup>-1</sup> ). ....	72
Figura 12.15- Concentrações para o chumbo usando hélio (VMA= 0,05 mgL <sup>-1</sup> ). ....	72
Figura 13.1- Equação da reação de conversão de amónia a nitrato realizado por bactérias anaeróbias. ....	75
Figura D1- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014). ....	100
Figura D2- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015). ....	100
Figura D3- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015). ....	101
Figura D4- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015). ....	101
Figura D5- Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014). ....	102
Figura D6- Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015). ....	102
Figura D7-. Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015). ....	103
Figura D8-. Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015). ....	103
Figura E1. Valores médios de precipitação para o mês de setembro de 2014. ....	104
Figura E2- Valores médios de precipitação para o mês de outubro de 2014. ....	104
Figura E3- Valores médios de precipitação para o mês de novembro de 2014. ....	105
Figura E4- Valores médios de precipitação para o mês de dezembro de 2014. ....	105
Figura E5- Valores médios de precipitação para o mês de janeiro de 2015. ....	106
Figura E6- Valores médios de precipitação para o mês de dezembro de 2015. ....	106
Figura E7- Valores médios de precipitação para o mês de março de 2015. ....	107
Figura E8- Valores médios de precipitação para o mês de abril de 2015. ....	107
Figura E9- Valores médios de precipitação para o mês de maio de 2015. ....	108
Figura E10- Valores médios de precipitação para o mês de junho de 2015. ....	108

## Índice de tabelas

Tabela 3.1- Descrição litológica do furo RA1. ....	15
Tabela 3.2- Descrição litológica do furo RA2. ....	17
Tabela 3.3- Descrição litológica do furo RA3. ....	18
Tabela 4.1- Lista dos reagentes utilizados no decorrer do estudo.....	20
Tabela 4.2- Datas das várias recolhas de amostras de água efectuadas.....	21
Tabela 9.1- Valores de concentração de nitratos (Média ± Desvio Padrão) obtidos por espectroscopia de ultravioleta-visível e por eletroquímica para estudo de análise de variância - ANOVA fator único (Microsoft® Excel, 2013).....	51
Tabela 10.1- Resultados dos testes estatísticos de correlação para os três furos (Microsoft® Excel, 2013).....	57
Tabela 11.1- Resultados dos testes estatísticos de correlação para os três furos (Microsoft® Excel, 2013).....	63
Tabela A1 – Valores de mV obtidos para o traçado da reta de calibração. ....	84
Tabela A2- Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões de nitrato. ....	84
Tabela B1 – Constituição dos padrões utilizados para calibração do espectrómetro. .	85
Tabela B2 – Valores de mV obtidos para o traçado da reta de calibração. ....	85
Tabela B3- Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões de nitrato. ....	86
Tabela C1 – Valores de concentração de berílio, boro e vanádio obtidos para o traçado da reta de calibração. ....	87
Tabela C2 – Valores de concentração de crómio, manganês e ferro obtidos para o traçado da reta de calibração.....	87
Tabela C3 – Valores de concentração de cobalto, níquel e cobre obtidos para o traçado da reta de calibração. ....	88
Tabela C4 – Valores de concentração de zinco, arsénio e selénio obtidos para o traçado da reta de calibração. ....	88
Tabela C5 – Valores de concentração de cádmio, bário e chumbo obtidos para o traçado da reta de calibração. ....	89
Tabela C6 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o berílio. ....	89

Tabela C7 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o boro. .....	90
Tabela C8 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o vanádio. .....	90
Tabela C9 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o crómio. .....	91
Tabela C10 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o manganês.....	92
Tabela C11 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o ferro. .....	92
Tabela C12 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cobalto. .....	93
Tabela C13 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o níquel. .....	93
Tabela C14 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cobre. .....	94
Tabela C15 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o zinco. .....	95
Tabela C16 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o arsénio.....	95
Tabela C17 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o selénio. .....	96
Tabela C18 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cádmio. .....	96
Tabela C19 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o bário. .....	97
Tabela C20 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cádmio. .....	98
Tabela C21 – Valores de limite de deteção e quantificação para os vários metais e semimetais. ....	99

Tabela F1-Tabela de análise de variância - ANOVA fator único e análise estatística das regressões (Microsoft® Excel, 2011). ..... 109

## 1. Objetivo

Este trabalho procurou avaliar a qualidade da água subterrânea recolhida em três furos na aldeia da Luz (Latitude: 38,344416, Longitude: -7,375216). Promoveu-se a investigação de possíveis fontes de contaminação com base na monitorização da concentração de nitratos ao longo de dez meses, tal como a análise do terreno envolvente. Procuraram-se identificar possíveis relações entre a concentração de nitratos e o valor de pH e condutividade das amostras de água. De forma a examinar a influência da precipitação sobre a concentração de nitratos realizou-se a monitorização desta ao longo do período em estudo. O estudo teve também como objetivo avaliar uma possível contaminação por metais e semimetais, devido ao perigo que estes apresentam à saúde pública quando presentes em concentrações acima do valor máximo admitido.

## 2. Introdução

O crescimento da população é um fenómeno que tem vindo a fazer-se notar no último século e prevê-se que irá continuar no século seguinte, esta tendência leva à necessidade de aumentar a capacidade de produção de recursos essenciais, especialmente alimentos e água potável. A produção intensiva agrícola e animal tem exercido um elevado stress sobre os ecossistemas e levado à poluição dos sistemas naturais (J.W. Showers et al, 2008). Para corresponder à procura de alimentos os produtores têm recorrido a agentes químicos e biológicos para combater pragas, acelerar o crescimento e melhorar características dos seus produtos, a utilização excessiva destes produtos atinge irremediavelmente os sistemas naturais, essencialmente o solo e a água. O aumento da população urbana provoca também a produção de maiores desperdícios, especialmente ao nível da canalização, estes são muitas vezes direcionados quer para lixeiras quer para cursos de água (F.T. Wakida et al, 2005).

Os nitratos apresentam uma ameaça à saúde pública quando presentes em excesso em fontes de água para consumo. A metahemoglobulina apresenta-se como a principal doença associada ao consumo de água contaminada. Esta doença caracteriza-se pela presença acima do normal de meta-hemoglobina que possui  $\text{Fe}^{3+}$  no grupo hemo em vez de  $\text{Fe}^{2+}$ , diminuindo assim a capacidade de absorção de oxigénio no sangue. É então por isso essencial estudar a sua presença em águas para consumo, especialmente quando se encontram em zonas de alto risco, como em zonas agrícolas e industriais.

### 2.1. Ciclo do Azoto

Um dos contaminantes que mais tem chamado à atenção é o nitrato (J.N. Galloway *et al*, 2013). O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é um ião formado naturalmente através do ciclo do azoto (Figura 2.1) pela nitrificação bacteriana de nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) presentes no solo.

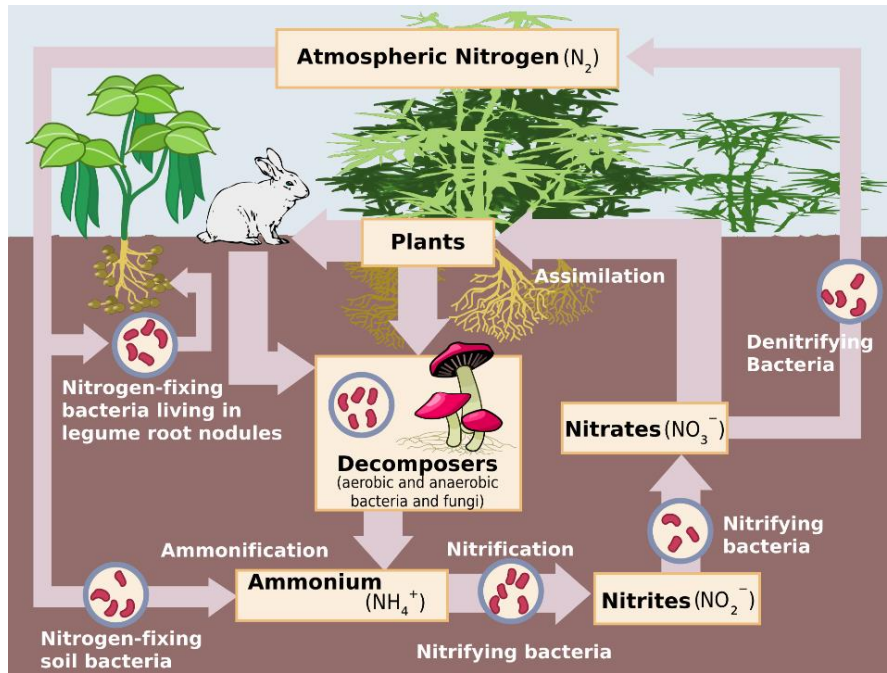


Figura 2.1- Representação do ciclo do azoto; imagem adaptada da agência ambiental dos Estados Unidos da América.

A absorção de azoto por parte das plantas é dependente do ambiente onde estão inseridas, por norma plantas adaptadas a pH baixos e solos maioritariamente redutores, como em florestas e ambientes gélidos, tendem a utilizar amónia e/ou aminoácidos como fonte de azoto, enquanto que plantas presentes em solos de pH elevado e solos menos redutores preferem o nitrato (Maathuis, 2009). As plantas absorvem nitrato maioritariamente com o objetivo de produzir aminoácidos, este processo tem início na absorção de nitrato através das raízes e conseqüente transporte para as folhas, aqui o nitrato é reduzido a amónia onde vai ser assimilada na produção de aminoácidos, estes são por fim transportados para o floema, onde poderão dar origem a outros aminoácidos (Masclaux-Daubresse *et al*, 2009). (Figura 2.2).



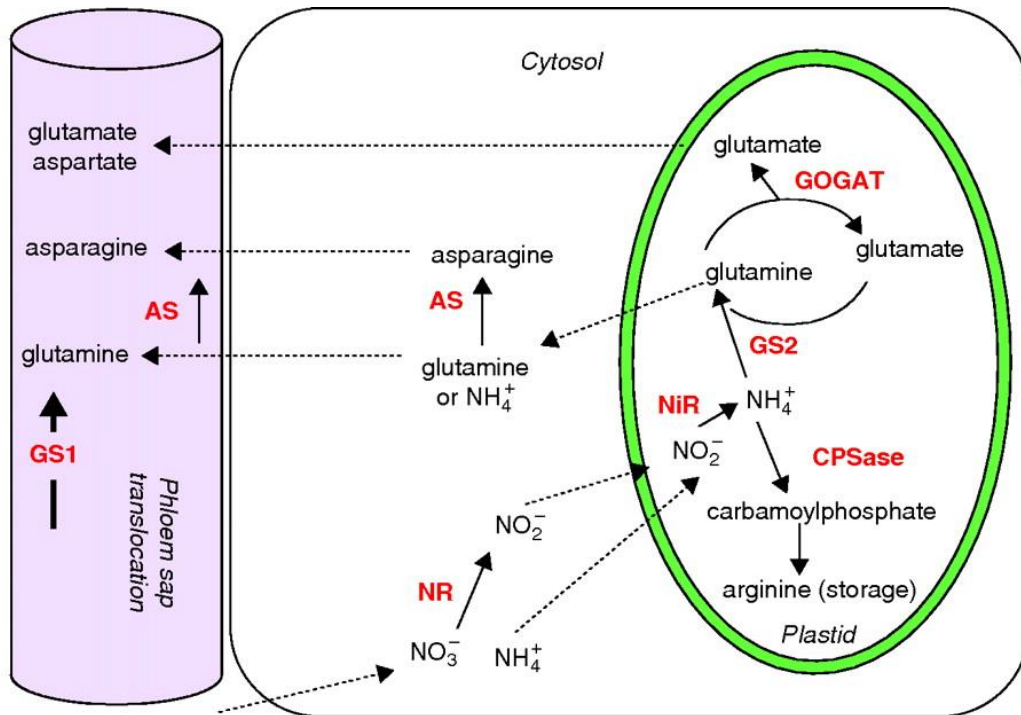


Figura 2.2- Caminho metabólico de transformação de nitrato em aminoácidos realizado pelas plantas (Masclaux-Daubresse *et al*, 2009).

## 2.2. Fertilizantes

Apesar de o nitrato existir naturalmente nos solos existe a possibilidade de este ser inserido de forma artificial, havendo duas vias pelas quais os nitratos são inseridos no solo, pela aplicação de fertilizantes e/ou dejetos animais nas plantações e pela rotura e arraste do conteúdo de fossas sépticas (Figura 2.1).

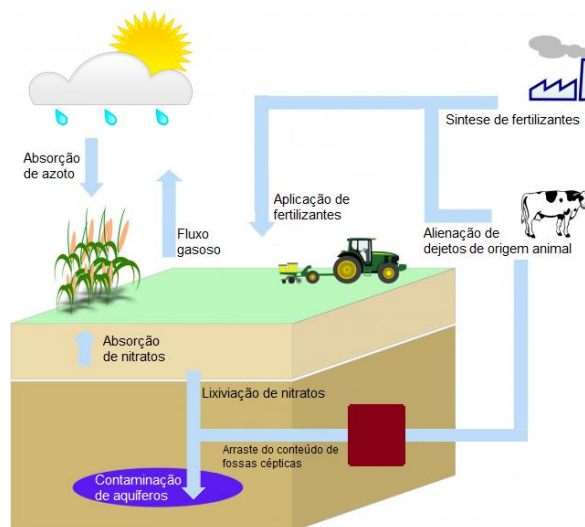


Figura 2.3- Representação das possíveis vias de contaminação de aquíferos; adaptado de *Industrial Chemistry*, 1990.

A produção de fertilizantes industriais tem como base a síntese de amónia ( $\text{NH}_3$ ) com recurso a azoto atmosférico, neste processo o azoto é inserido num recipiente e colocado a reagir com um gás (normalmente metano) e vapor de água, em seguida procede-se à remoção do oxigénio pela incineração do metano deixando apenas azoto, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e hidrogénio (H). O dióxido de carbono é removido e inserido no recipiente uma carga elétrica que vai promover a reação entre o azoto e o hidrogénio, resultando na síntese da amónia. A amónia é então armazenada em tanques onde uma fração vai reagir, na presença de um catalisador, com o ar atmosférico promovendo a formação de óxido de nitrato (NO), este vai ser colocado a reagir com água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e formar ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Por fim o ácido nítrico reage com a fração de amónia restante e origina nitrato de amónia ( $(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$ ) (Rao, N. S., 1993).

Os fertilizantes industriais dividem-se em dois tipos, os fertilizantes simples, que possuem apenas um tipo de macronutriente, e os fertilizantes compostos, que possuem uma mistura de dois a três macronutrientes. Os fertilizantes compostos possuem por norma dois dos três macronutrientes das plantas, dividindo-se em: fertilizantes NPK, que possuem nitrato, fosfato e sódio, fertilizantes NP, que possuem nitrato e fosfato, fertilizantes NK, que possuem nitrato e sódio, e por fim os fertilizantes PK, que possuem fosfato e sódio.

O uso abusivo de fertilizantes levou à necessidade da elaboração da Diretiva “Nitratos” da União Europeia, esta tem como objetivo “proteger a qualidade das águas em toda a Europa, através da adoção de medidas destinadas a impedir que os nitratos de origem agrícola poluam as águas subterrâneas e de superfície, e a promover a adoção de boas práticas agrícolas” (Diretiva “Nitratos”, 2010). Esta diretiva obriga todos os estados membros a monitorizarem os níveis de nitratos das suas águas, sendo que o relatório da Comissão revelou que cerca de 15% das estações monitorizadas apresentaram concentrações acima dos  $50\text{mgL}^{-1}$  nos últimos 10 anos. De acordo com os resultados obtidos, aquíferos mais profundos tendem a ser mais limpos, sendo que a maioria das águas contaminadas encontram-se entre 5 a 15 metros de profundidade. A diretiva restringe também a utilização de fertilizantes azotados, limitando a aplicação de azoto a 170 kg por hectare e por ano.

Como referido anteriormente o principal constituinte dos fertilizantes azotados é o nitrato de amónia, este composto é também utilizado como agente oxidante em explosivos, pelo que a sua presença nos solos pode levar a alterações do seu nível de pH e conseqüentemente dos aquíferos que estejam sujeitos a contaminações, é por isso que alterações repentinas nos níveis de pH pode ser um indicador de contaminação.

Apesar de, tanto os fertilizantes industriais como os de origem biológica promoverem a sobrecarga dos solos, não promovem por si só a contaminação de aquíferos. A saturação destes no solo leva a que não sejam absorvidos na totalidade pelas plantas e permaneçam inalterados, isto promove a sua lixiviação pelas águas da chuva e rega e posterior infiltração nos aquíferos. É por isso importante estudar a influência que a precipitação tem sobre a contaminação de aquíferos, visto ser um dos principais vetores de transporte de nitratos no solo.

### 2.3. Legislação

A OMS (Organização mundial de saúde) decretou um valor máximo recomendado (VMR) de  $25 \text{ mgL}^{-1}$  e de  $50 \text{ mgL}^{-1}$  como valor máximo admitido (VMA), estes valores foram idealizados de forma a evitar casos de metahemoglobinemia em recém-nascidos (Fewtrell, 2004). A legislação portuguesa adotou os mesmos valores para gerir a qualidade da sua água.

O nitrato apresenta um DL50 (dose necessário para matar 50% do total da população exposta) para animais de pequeno porte de 1600 a 9000 mg por kg de peso, enquanto que para animais de grande porte o DL50 é de 450 mg por kg de peso (Speijers *et al.*, 1989). Efeitos a curto prazo foram estudados em animais, sendo a inibição da atividade da glândula tiroide o de maior destaque (Wolff, 1994). A longo prazo não se identificaram efeitos adversos de grande destaque, registando-se apenas uma ligeira inibição no crescimento após 2 anos de ingestão de aproximadamente 370 mg/peso total de corpo de nitrato de sódio (FAO/WHO, 1996).

### 2.4. Métodos de tratamento

O excesso de nitrato é problemático pois não é facilmente removido por métodos de tratamento convencionais, isto deve-se à sua reduzida reatividade e insolubilidade, sendo então necessário adotar-se técnicas de tratamento específicas aquando da presença de elevadas concentrações. Os métodos de tratamento mais comuns são a desnitrificação biológica, na qual se recorre à capacidade de bactérias realizarem os seus processos respiratórios com recurso a nitrato, e a troca iónica, onde se promove a substituição do azoto por outros iões. Atualmente desenvolvem-se outros tipos de tratamento como a redução eletroquímica e catalítica (WHO, 2011).

Existem várias técnicas que permitem a análise de concentração de nitratos, dentro destas encontramos as técnicas eletroquímicas e as espectrofotométricas, estas

destacam-se pela sua eficiência, rapidez e simplicidade (Clesceri, 2005). As técnicas eletroquímicas têm como princípio a leitura da corrente produzida por reações redox no seio da solução em estudo. Os sistemas eletroquímicos são normalmente compostos por um sistema de leitura e/ou de produção de corrente elétrica e um conjunto de eletrodos.

## 2.5. Metais e semimetais

Para além dos nitratos existem outros contaminantes que afetam a qualidade da água, nomeadamente os metais e semimetais. Elementos metálicos são caracterizados pelo seu aspeto brilhante e opaco, constituição rígida, alguma maleabilidade e por serem bons condutores elétricos e térmicos, já os semimetais apresentam características tanto metálicas como não metálicas, apresentam-se naturalmente como a maioria dos metais mas comportam-se como semicondutores, necessitando de condições próprias para a condução tanto de eletricidade como energia térmica, quimicamente comportam-se maioritariamente como não metais.

A presença de metais em excesso em águas subterrâneas para consumo apresentam um risco elevado para a saúde pública, podendo originar casos graves de envenenamento, é por isso essencial monitorizar as concentrações de metais com regularidade (S. Bhowmick *et al*, 2015).

Um dos metais mais comuns na crosta é o ferro, é encontrado em concentrações entre os 0,5 e 50 mgL<sup>-1</sup> sendo a concentração máxima admitida em águas subterrâneas para consumo 2 mgL<sup>-1</sup> (Decreto-Lei n.o 236/98). O ferro é um dos nutrientes essenciais na dieta humana havendo necessidade de consumir 10 a 50 mg/dia, dependendo da idade e sexo do indivíduo. Excesso de ferro pode provocar problemas essencialmente ao nível do fígado e estomago onde a sua acumulação pode levar a falha hepática e problemas digestivos, o ferro pode também acumular-se em articulações provocando dor e diminuição de mobilidade.

O boro é um semimetal encontrado em concentrações vestigiais em águas subterrâneas oriundo da rocha do aquífero, o consumo diário recomendado de boro é de 0,16 mg/kg de peso total pelo que foi estipulado um valor máximo recomendado de 1 mgL<sup>-1</sup> (aproximadamente 20% da dose diária). Consumo de boro em excesso pode provocar num período perda de peso e cansaço. Estudos em animais indicam a possibilidade de depressão, convulsões, lesões testiculares e hepáticas e morte aquando de ingestão de grandes quantidades num período de 24 horas (Larsen, 1988).

Em situações de exposição de várias semanas registou-se perda de peso, lesões testiculares e hepáticas e morte (Weir & Fisher, 1972).

O cádmio é um metal pouco presente na dieta humana sendo o consumo diário médio de apenas escassas dezenas de  $\mu\text{g}$ . Nas águas subterrâneas o cádmio é encontrado em muitas baixas concentrações, encontrando-se o VMA nos  $0,005 \text{ mgL}^{-1}$  (Decreto-Lei n.º 236/98), este valor é aproximadamente 15% do consumo médio semanal e foi estipulado com base no consumo hipotético necessário para haver envenenamento.

O crómio aparece amplamente distribuído pela crosta terrestre mas não é comumente encontrado em concentrações suficiente na água que incite alarme, encontrando-se abaixo dos  $1 \mu\text{gL}^{-1}$ , estando o VMA nos  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$  (Decreto-Lei n.º 236/98). Exposição aguda em ratos demonstrou um DL50 entre o 20 e os  $250 \text{ mgL}^{-1}$  para crómio (VI) e de 185 a 615 para crómio (III) (Janus Ja & Krajnc EI, 1990). Exposição a longo prazo a concentrações máximas de 2,5 mg de crómio (VI) levou apenas a uma ligeira redução no consumo de água e acumulação em vários tecidos (MacKenzie RD et al., 1958).

A presença de níquel em águas subterrâneas deve-se maioritariamente a poluição externa fruto da baixa presença deste metal na crosta, sendo mais perigoso quando presente em ligas metálicas de canos ou torneiras. Por normal a concentração normal de níquel em águas subterrâneas encontra-se entre 1 a  $100 \mu\text{gL}^{-1}$ , no Decreto-Lei n.º 236/98 não está estipulado um VMA ou VMA para o níquel, isto deve-se a incertezas quanto à sua toxicidade, sendo que a WHO estipulou um valor provisório de  $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ . Por consumo apenas foram identificados efeitos negativos a longo prazo em ratos, onde concentrações de  $2500 \text{ mg/kg}$  de peso total foram administradas durante 2 anos, resultando em diminuição de peso de alguns órgãos como coração e fígado (Ambrose et al., 1976).

O selénio encontra-se presente na crosta terrestre em pouca abundância, encontrando-se em águas subterrâneas em concentrações que variam de poucas dezenas a milhares de  $\mu\text{gL}^{-1}$ . É aconselhável o consumo de pelo menos  $50 \mu\text{g}/\text{dia}$  de selénio, não se devendo ultrapassar os  $400 \mu\text{g}/\text{dia}$ , sendo por isso estipulado um VMA de  $0,01 \text{ mgL}^{-1}$  (Decreto-Lei n.º 236/98). Testes em animais demonstram que derivados do selénio como a selenite e o selenato provocam a morte em ratos com doses de 1.5 –  $6 \text{ mg/kg}$  de peso total (Högberg & Alexander, 1986). Consumo prolongado de elevadas doses de selénio pode provocar perda de cabelo, fragilidade das unhas e fadiga mental (Rosenfeld & Beath, 1964).

O manganês é a par do ferro um dos metais mais comuns da crosta terrestre apresentando-se nas formas ionizadas  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{7+}$ , as condições redutoras dos

aquíferos beneficia elevadas concentrações de manganês, registrando-se valores até  $1300 \mu\text{gL}^{-1}$  (ATSDR, 2000), sendo que a média se encontra nos  $5 \mu\text{gL}^{-1}$  (USGS, 2001). O consumo médio diário encontra-se nos  $0,06 \text{ mg/kg}$  de peso total, sendo que a exposição fatal mínima se encontra nos  $331 \text{ mg/kg}$  de peso total (Kostial et al., 1989), estabeleceu-se um VMA de  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$  (Decreto-Lei n.o 236/98). Exposição prolongada a elevados níveis de manganês levam a alterações ao nível do sistema nervoso provocando tonturas, descoordenação e fadiga (ATSDR, 2000).

O cobre encontra-se presente em águas subterrâneas habitualmente inserido em complexos ou em conjunto com matéria particulada, sendo a sua concentração média de  $0,01 \text{ mgL}^{-1}$  (ATSDR, 2002). Foi estipulado um VMA de  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$  com base nos efeitos adversos para a saúde pública (Decreto-Lei n.o 236/98), sendo que o consumo de elevadas doses de cobre provoca hemorragias do trato digestivo e urinário, destruição de glóbulos vermelhos, metahemoglobulose e falha renal (Agarwal et al., 1993).

O zinco é um elemento traço essencial normalmente presente em águas subterrâneas em baixas concentrações na ordem dos 10 aos  $40 \mu\text{gL}^{-1}$  (Elinder et al, 1986). O zinco apresenta diferentes DL50 de acordo com o composto que integra, sendo que o cloreto de zinco tem um DL50 de  $350 \text{ mg/kg}$  de peso total, o sulfato de zinco de  $2949 \text{ mg/kg}$  de peso total e o etanoato de zinco de  $2510 \text{ mg/kg}$  de peso total (Sax et al, 1989). O consumo prolongado de água contaminada com zinco pode provocar febre, náuseas, vômitos e diarreia (Elinder et al, 1986), sendo que outro dos sintomas é a deficiência em cobre (Cousins et al, 1990). Foi estipulado um valor de  $5,0 \text{ mgL}^{-1}$  como VMA em águas subterrâneas para consumo (Decreto-Lei n.o 236/98).

O arsénio é um semimetal que está presente em baixas concentrações na crosta terrestre mas grande parte das contaminações são por dissolução de formações de arsénio (IPCS, 2001). O arsénio encontra-se normalmente em concentrações entre 1 e  $2 \mu\text{gL}^{-1}$ , com exceção de zonas com atividade vulcânica (Welch et al., 1988). Quando ingerido em concentrações elevadas numa só vez são sentidos os primeiros sintomas num período de 60 minutos, denotando-se boca seca, ardor dos lábios e falta de apetite, estes sintomas são seguidos de falha intestinal com vômitos e diarreia, provocando o défice de nutrientes e conseqüente falha dos vários sistemas (ATSDR, 2000). Foi possível identificar casos de intoxicação não fatal em crianças após ingestão de  $0.05 \text{ mg/kg}$  de peso total (Cullen et al., 1995), pelo que foi estipulado um VMA de  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$  (Decreto-Lei n.o 236/98).

Os metais e semimetais encontram-se normalmente em concentrações vestigiais nas águas o que dificulta a sua leitura sendo necessário recorrer a métodos de análise altamente sensíveis, sendo as mais populares as técnicas de espectrometria

(M.E. Lagerström *et al*, 2013). As técnicas espectrométricas dividem-se em, emissão, absorção e dispersão, dependendo do comportamento do composto em análise. Encontramos também a técnica de espectrometria de massa, esta técnica vai permitir a identificação de compostos com base na massa molecular de iões e fragmentos obtidos após a ionização e serem submetidos a um processo de separação (Herbert *et al*, 2007). A técnica divide-se em dois momentos fulcrais, a ionização da amostra e a distinção dos vários elementos presentes. A ionização da amostra ocorre no início do processo, a amostra é vaporizada e expelida na forma de aerossol para a fonte de ionização, a ionização pode dar-se por exposição a agentes químicas, aplicação de corrente elétrica, bombardeamento de eletrões ou por exposição a plasma (Downard, 2004). No processo de separação a amostra ionizada é exposta a um analisador de massa que vai separar os iões com base na razão entre a sua massa e carga e posteriormente conduzi-los a um detetor. Existem diversos tipos de analisadores de massa, sendo os mais utilizados:

- **quadropole**, que é constituído por 4 cilindros metálicos, arranjados paralelamente em pares, nos quais é aplicada uma diferença de potencial e conseqüentemente a criação de um campo eletromagnético, este campo vai promover o afastamento das moléculas ionizadas sem interesse do centro do quadropólo e garantir que apenas as moléculas de interesse atingem o detetor (Herbert *et al*, 2007);
- **time of flight**, este baseia-se na noção de que moléculas ionizadas de igual massa possuem a mesma energia cinética, isto vai permitir que ao injetar-se a amostra ionizada num corredor os iões presentes nesta atinjam o detetor em momentos diferentes, permitindo assim a sua identificação, em situação que as moléculas possuam massas muito elevadas ou muito próximas umas das outras recorre-se à utilização de espelhos de modo a aumentar a distância percorrida pelas moléculas ionizadas (Herbert *et al*, 2007);
- **ion trap**, este sistema é semelhante ao de quadropólo mas em vez de a disposição ser em forma de corredor é em forma de anel, a aplicação de um potencial no anel metálico vai promover a deslocação orbital das moléculas ionizadas, ao aumentar-se a voltagem as moléculas de menor massa vão destabilizar-se e colidir com as paredes provocando o seu descarte e permitindo a leitura apenas das moléculas de interesse (Herbert *et al*, 2007).

Após a seleção das moléculas ionizadas estas atingem o detetor e produzem uma resposta digital permitindo a sua identificação com base na leitura da sua massa molecular.

Por vezes a presença de contaminação pode influenciar as características físico-químicas da água é por isso importante estudar diferentes parâmetros que servem de indicadores de uma possível contaminação, dentro destes encontramos o pH (L. Lendowski *et al*, 2015) e a condutividade (C. Da Lio *et al*, 2015). Alterações ao nível do pH permite-nos especular sobre a presença de elevados níveis de nitrato nas águas pois um dos fertilizantes mais utilizados, o Nitrato de Amónia, é um oxidante forte e pode causar alterações no equilíbrio redox das águas. No caso da condutividade esta pode ser indicadora de uma elevada mineralização da água, o que pode sugerir a presença de arrastamento de solos e/ou a elevada ionização da água, resultado da possível presença de nitrato.



### 3. Caso de estudo

A aldeia da Luz é uma pequena localidade no concelho de Mourão (Figura 2.4), é a residência de cerca de 290 moradores (Censos, 2011). Possui na sua rede de distribuição 3 furos de água potável (RA1, RA2 e RA3), estando o furo RA1 parado devido aos elevados níveis de nitratos registados casualmente. Os furos RA1 e RA3 encontram-se localizados a Este da aldeia, separados por aproximadamente 100 metros, enquanto o furo RA2 encontra-se a norte da aldeia, a uma distância de 850 metros dos restantes (Figura 2.5).

A aldeia está localizada a aproximadamente 1000 m de distância da albufeira do Alqueva e possui uma Estação de Tratamento de Águas Residuais responsável pelo tratamento dos esgotos da aldeia.

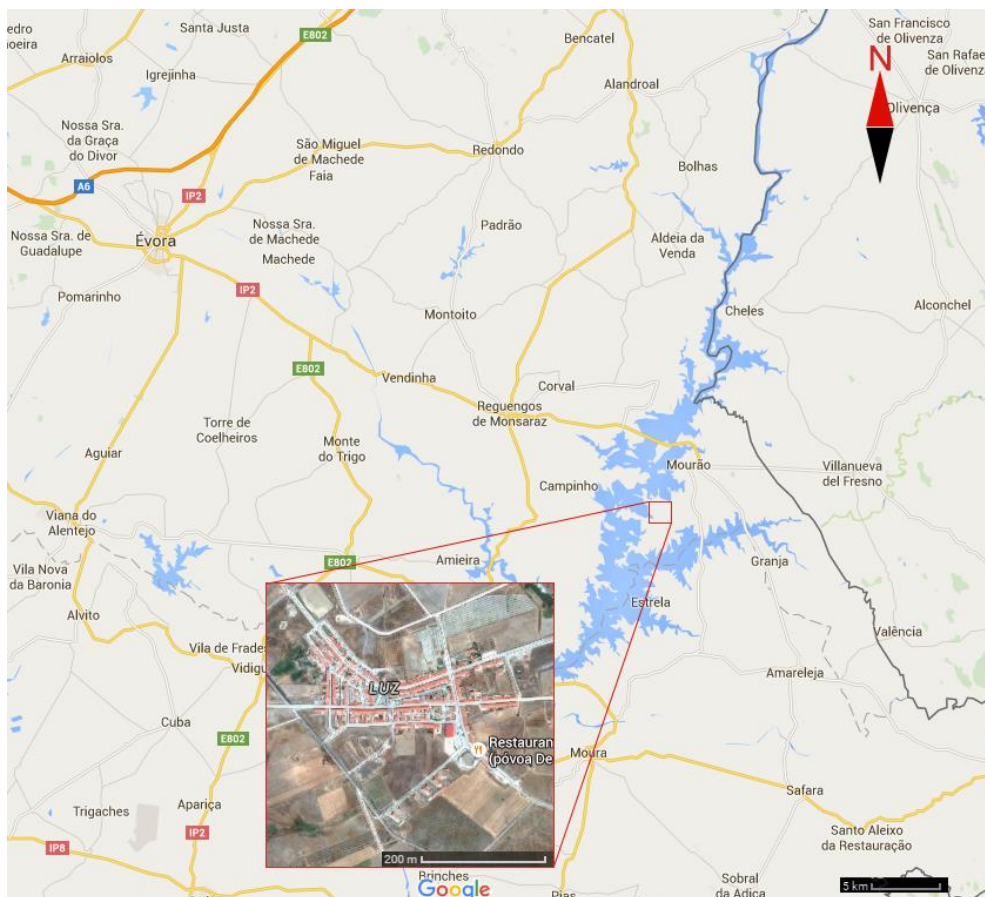


Figura 3.1- Localização geográfica da Aldeia da Luz, distrito de Mourão, conselho de Évora, Portugal. (Google Maps, 25 de novembro de 2015).



Figura 3.2- Imagem satélite dos três furos de abastecimento da Aldeia da Luz. Identifica-se a **vermelho** o RA1, a **verde** o RA2 e a **azul** o RA3 (Google Maps, 23 de Julho de 2015).

### 3.1. Descrição e litologia dos furos

Os aquíferos encontram-se localizados na unidade geológica de Maciço Antigo, esta unidade é constituída essencialmente por rochas eruptivas e metassedimentares. O Maciço Antigo encontra-se dividido em várias zonas, estando a Aldeia da Luz e grande parte do Alentejo sobre a zona de Ossa Morena, esta zona caracteriza-se pela elevada presença de xistos e grauvaques (aglomerados unidos maioritariamente por sílica) (C. Almeida *et al*, 2000). Os furos estão maioritariamente envoltos por camadas de argila e xisto. A argila compõe grande parte da fração muito fina do solo sendo constituída maioritariamente por minerais secundários (derivados de sílica, alumínio e ferro conjugados com elementos essenciais), possui uma elevada área superficial e uma densa camada catiónica que atrai água e aniões. O xisto está presente na camada fina do solo, sendo uma classe de rochas metamórficas originadas da compressão de argila quando sujeita a elevadas pressões, é caracterizado pela sua aparência laminada. O estado estrutural das camadas de xisto podem influenciar a capacidade do escoamento de águas através destas. As camadas podem-se apresentar mais ou menos fraturadas/alteradas, sendo quanto maior for a fracturação destas maior será a laminação e conseqüentemente o espaço para a infiltração de água. Este fator pode ser determinante para a lixiviação de água contaminada para o aquífero.

### 3.1.1. RA1

O furo RA1 está envolto por camadas de xisto que se alonga por 130 metros, sendo o topo coberto por uma camada de 6 metros de argila (Figura 3.3 e Tabela 3.1).

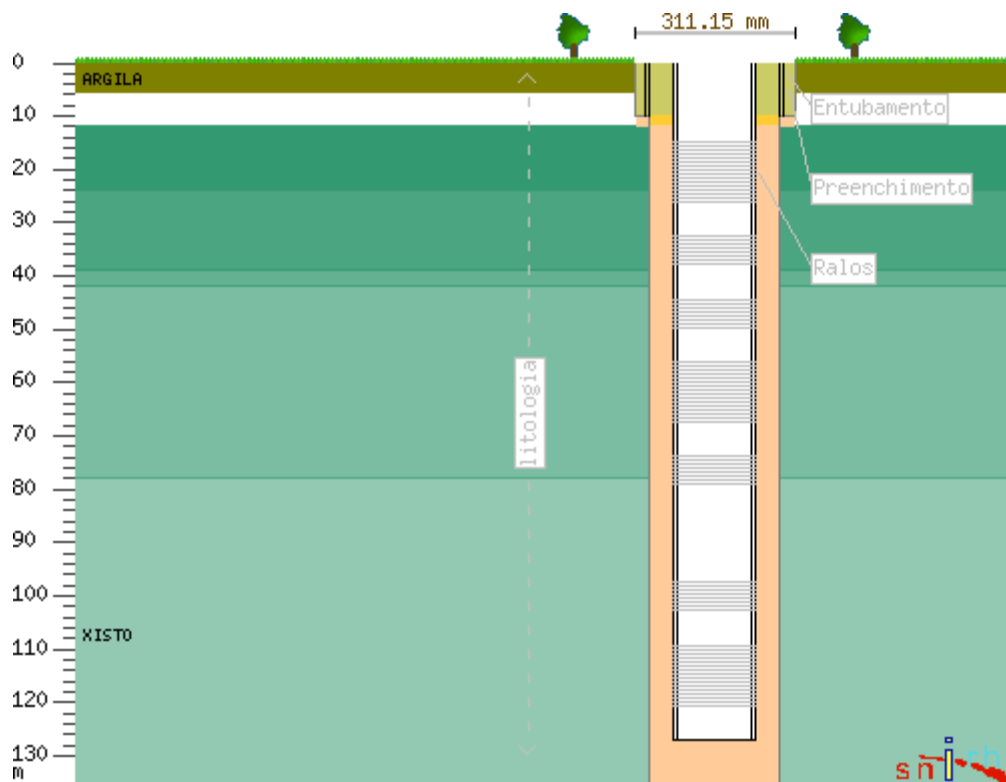


Figura 3.3- Esquema litológico do furo RA1.

Tabela 3.1- Descrição litológica do furo RA1.

Topo (m)	Base (m)	Litologia	Características Secundárias
0	6	ARGILA	-
6	12	-	-
12	24	XISTO	MUITO ARGILOSO
24	39	XISTO	-
39	42	XISTO	-
42	78	XISTO	POUCO FRACTURADO
78	136	XISTO	POUCO FRACTURADO

A ligação da superfície ao furo é feita através de um entubamento com 127 m de profundidade e 311.15 mm de diâmetro nominal, a tubagem é de PVC sendo os primeiros 10 metros de ferro. O preenchimento é constituído por material argiloso,

compactonite e areão calibrado. Até aos 6 metros de profundidade encontramos uma camada de argila, sendo os restantes 130 metros constituídos por xisto, sendo este ainda bastante argiloso nos primeiros 24 metros, isto deve-se ao facto de não estar exposto a pressões tão elevadas quando as camadas inferiores. A partir dos 42 metros começamos a encontrar xisto pouco fraturado, graças à sua constituição laminar o xisto é propenso a quebrar.

### 3.1.2. RA2

O furo RA2 está envolto por camadas de xisto que se alonga por 124 metros, (Figura 3.4 e Tabela 3.2).

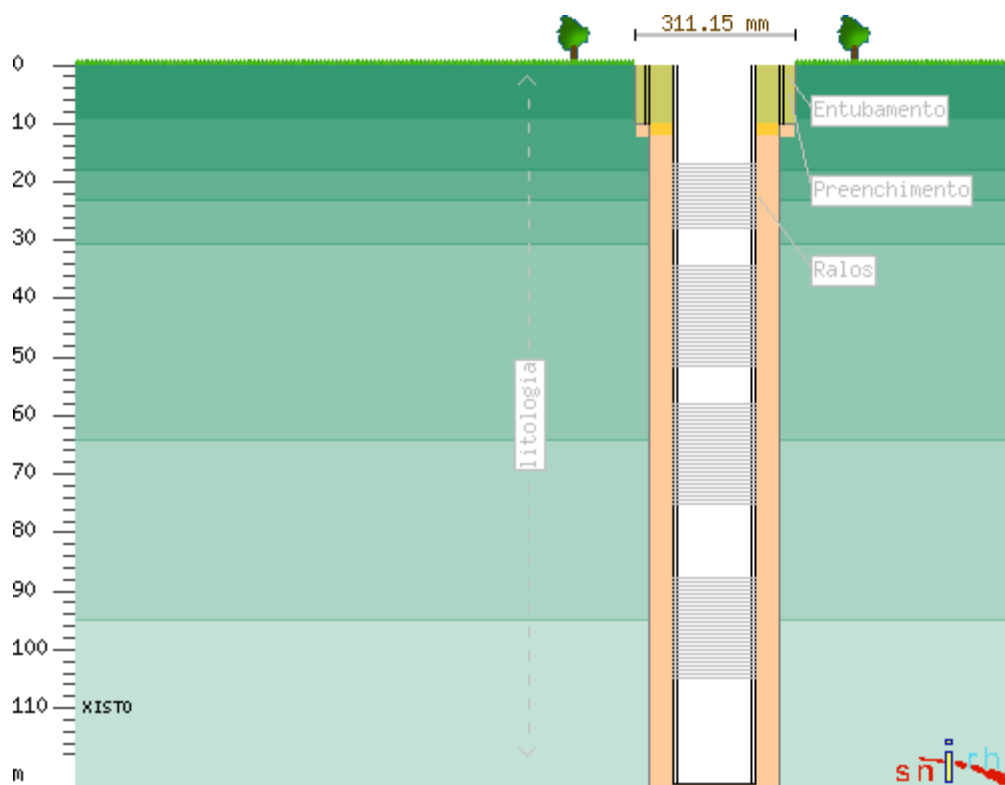


Figura 3.4- Esquema litológico do furo RA2.

Tabela 3.2- Descrição litológica do furo RA2.

Topo (m)	Base (m)	Litologia	Características Secundárias
0	9	XISTO	POUCO ALTERADO
9	18	XISTO	MUITO ALTERADO
18	23	XISTO	POUCO FRACTURADO
23	30.5	XISTO	COMPACTO
30.5	64	XISTO	-
64	95	XISTO	POUCO FRACTURADO
95	124	XISTO	COMPACTO

A ligação da superfície ao furo é feita através de um entubamento com 124 m de profundidade e 311.15 mm de diâmetro nominal, a tubagem é de PVC sendo os primeiros 10 metros de ferro. O preenchimento é constituído por material argiloso, compactonite e areão calibrado. O furo RA2 distingue-se do RA1 pela ausência de argila no topo, sendo toda a estrutura envolvente deste constituída por xisto. O xisto sofre bastantes alterações à medida que a profundidade aumenta, estando pouco alterado à superfície e muito alterado entre os 9 e os 18 m. Entre os 18 e os 30,5 metros encontramos xisto pouco fraturado seguido de uma camada compacta, esta mesma distribuição encontra-se nos últimos 60 metros.

### 3.1.3. RA3

O furo RA3 está envolto por camadas de xisto que se alonga por 85 metros, (Figura 3.5 e Tabela 3.3).

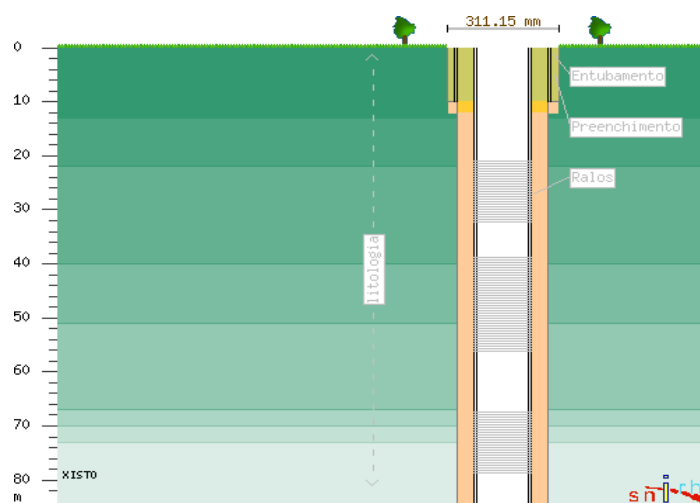


Figura 3.5- Esquema litológico do furo RA3.

Tabela 3.3- Descrição litológica do furo RA3.

Topo (m)	Base (m)	Litologia	Características Secundárias
0	13	XISTO	MUITO ALTERADO
13	22	XISTO	MUITO ALTERADO MUITO ARGILOSO
22	40	XISTO	POUCO ALTERADO
40	51	XISTO	POUCO ALTERADO
51	67	XISTO	POUCO ALTERADO
67	70	XISTO	MUITO ALTERADO
70	73	XISTO	POUCO FRACTURADO
73	85	XISTO	POUCO ALTERADO

A ligação da superfície ao furo é feita através de um entubamento com 85 m de profundidade e 311.15 mm de diâmetro nominal, a tubagem é de PVC sendo os primeiros 10 metros de ferro. O preenchimento é constituído por material argiloso, compactonite e areão calibrado. O furo RA3 tal como o RA2 está envolto por xisto. O xisto encontra-se muito alterado nos primeiros 22 metros, sendo também muito argiloso entre os 13 e os 22 m. Entre os 22 e os 67 metros encontramos xisto pouco alterado seguido de uma camada muito alterada que se estende até aos 70 metros. Os últimos 25 metros são constituídos por xisto pouco alterado e fraturado.

### 3.2. Albufeira do Alqueva

O facto de a albufeira se encontrar na proximidade da aldeia da Luz existe a possibilidade de esta abastecer os aquíferos que servem de fonte de águas aos furos.

A albufeira do Alqueva (Figura 3.6) alonga-se por mais de 83 Km, tendo aproximadamente uma área de 250 Km<sup>2</sup> e capacidade para armazenar mais de 4150 milhões de m<sup>3</sup>, sendo o seu volume de funcionamento normal de 32150 milhões de m<sup>3</sup>. A albufeira tem três destinos principais, a produção de eletricidade, o fornecimento de água para rega e o abastecimento de barragens adjacentes para distribuição à população. A barragem do Alqueva tem uma potência de 520 MW, capacidade para fornecer mais de 120 000 hectares de regadio e abastecer 5 barragens adjacentes que fornecem água a mais de 200 000 habitantes (EDIA).



Figura 3.6- Localização geográfica da albufeira do Alqueva; imagem adaptada de Google Maps, 25 de novembro de 2015.

## 4. Parte experimental

### 4.1. Reagentes

As características, grau de pureza e os fabricantes dos reagentes utilizados neste trabalho são apresentados nas Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Lista dos reagentes utilizados no decorrer do estudo.

Reagentes	Grau de Pureza	Fabricante
Nitrato de Sódio $\text{NaNO}_3$	<99%	Sigma-Aldrich
Sulfato de Amónio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	99,73%	Panreac
Salicilato de Sódio $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$	99,5%	Panreac
Bitartarato de Sódio e Potássio $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<99%	Sigma-Aldrich
Solução Tampão de pH 4	-	WTW
Solução Tampão de pH 4	-	WTW
Solução Padrão de Condutividade	-	WTW
Solução Padrão de Metais para ICP-MS	-	Agilent Technologies

### 4.2. Recolha e armazenamento de amostras

As amostras foram recolhidas em recipientes próprios de PVC. O número de amostras recolhidas encontra-se na Tabela 4.2.



Tabela 4.2- Datas das várias recolhas de amostras de água efectuadas.

<b>Mês</b>	<b>Data mensal</b>				
<b>Setembro</b>	16	18	23	30	-
<b>Outubro</b>	2	14	16	22	30
<b>Novembro</b>	4	11	13	27	-
<b>Dezembro</b>	9	11	17	27	-
<b>Janeiro</b>	6	8	14	22	-
<b>Fevereiro</b>	5	11	19	-	-
<b>Março</b>	5	11	19	31	-
<b>Abril</b>	8	15	17	23	30
<b>Maio</b>	5	2	14	21	-
<b>Junho</b>	9	11	16	23	-

As recolhas de amostras da Albufeira do Alqueva foram suspensas após se concluir não haver necessidade de se realizarem visto as concentrações de nitratos não serem significativas.

Antes da recolha de amostra dos furos deixou-se correr a água da torneira por aproximadamente um minuto de forma a retirar quaisquer impureza presente na tubagem e na água estanque. As amostras foram armazenadas em frascos de PVC de 1 L. Posteriormente cada uma das amostras foi distribuída por 4 frascos de PVC de 30 mL e 1 frasco de PVC de 100 mL. Estas foram armazenadas num congelador, garantindo assim a manutenção das suas características físico-químicas.

## 5. Procedimento experimental

### 5.1. Análise de concentração por métodos eletroquímicos

As medições realizaram-se num medidor de pH Metrohm 632 ao qual estava associado um par de elétrodos composto por um eletrodo de referência Metrohm Ag, AgCl / 3 M KCl e um eletrodo específico para  $\text{NO}_3^-$ . Inicialmente procedeu-se à calibração do aparelho, esta realizou-se recorrendo à diferença da resposta entre uma solução base de  $0,001 \text{ mgL}^{-1}$  e uma solução de  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ , ambas obtidas a partir da solução mãe de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ . Mediu-se a resposta da solução inicial até o valor de mV estabilizar, registou-se o valor e procedeu-se de igual forma para a segunda solução. O eletrodo encontra-se em correto funcionamento se a diferença entre os mV das 2 soluções se encontrar entre 52 e 56 mV, sendo que diferença obtida foi de 52 mV considera-se que este está a funcionar corretamente. Foram preparados padrões de 1, 10, 25, 50 e  $100 \text{ mgL}^{-1}$ . Os padrões foram homogeneizados manualmente e distribuíram-se 3 parcelas de 20 mL para três Erlenmeyers de 50 mL aos quais se adicionou 0,4 mL de solução ISA. O mesmo procedimento foi seguido para a análise das amostras. Os resultados foram estatisticamente tratados por análise de variância ANOVA fator único e análise estatística de regressão linear (Microsoft® Excel, 2011). Os valores de concentração, bem como o tratamento estatístico dos resultados podem ser consultados no Anexo A.

### 5.2. Análise de concentração de nitratos por espectrofotometria

As análises foram realizadas num espectrofotómetro de UV-VIS (Ultravioleta-Visível) HITACHI (Mod. U 2000). Começou por se prepara a curva de calibração ao realizar diluições a partir da solução mãe  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  (Tabela B1), os resultados foram estatisticamente tratados por análise de variância - ANOVA fator único e análise estatística das regressões (Microsoft® Excel, 2011). Transferiram-se 10 mL de cada padrão para erlenmeyers de 125 mL e adicionou-se 1 mL de solução de salicilato de sódio 5%. Após agitação manual os ensaios foram a evaporar numa estufa a  $78^\circ \text{C}$  durante 16 horas. Após arrefecimento dos ensaios adicionaram-se 2 mL de ácido sulfúrico concentrado sobre o resíduo seco e deixou-se arrefecer por 10 minutos. Em seguida adicionou-se 15 mL de água ultrapura e 15 mL de solução de hidróxido de sódio e tartarato de sódio e potássio, agitou-se e deixou-se arrefecer por 30 minutos. O branco

utilizado incluía todos os passos anteriores à exceção da adição de solução mãe. As amostras foram diluídas para uma concentração 10 vezes menor e posteriormente tratadas de igual modo aos padrões. As leituras de absorvância foram feitas ao comprimento de onda de 420 nm. Os valores de concentração, bem como o tratamento estatístico dos resultados podem ser consultados no Anexo B.

### **5.3. Análise de concentração de metais por espectrometria de massa**

As análises foram realizadas num espectrómetro de massa com ionização por plasma da Agilent Technologies (8800 Triple Quad). Para a calibração do aparelho foram preparadas diluições a partir de uma solução comercial  $1 \text{ mgL}^{-1}$ , obtendo-se padrões de 2, 5, 20, 50, 250 e 500  $\mu\text{g/L}$ . Os dados para a elaboração da reta de calibração e o tratamento estatístico por análise de variância - ANOVA fator único e análise estatística de regressão linear (Microsoft® Excel, 2011) encontram-se no anexo C, tal como os limites de detecção e quantificação. As leituras para os metais e semi-metais estudados foram realizadas em modo de *no gas* e também com recurso a hélio como gás de ionização.

### **5.4. Análise de pH**

As análises realizaram-se num medidor de pH WTW 526. Após a calibração adequada do eléctrodo de pH, foram realizadas as leituras nas amostras recolhidas.

### **5.5. Análise de condutividade**

Para o estudo de condutividade recorreu-se a um medidor de condutividade Crison Micro MS 2202. Inicialmente fez-se a calibração do condutivímetro com recurso a uma solução padrão comercial a uma temperatura de  $25^{\circ} \text{ C}$ . Em seguida mergulharam-se os eléctrodos na solução e fez-se a leitura do valor de condutividade para todas as amostras recolhidas.

## 6. Apresentação e discussão de resultados

### 6.1. Avaliação de possíveis fontes de contaminação na zona envolvente aos furos

O terreno envolvente aos furos foi estudado de forma a identificar e acompanhar o desenvolvimento das culturas instaladas, dado que a sua fertilização pode contribuir como potencial fonte de contaminação em nitratos. Este estudo teve início em setembro de 2014 e terminou a julho de 2015 e as fotografias foram tiradas a 24 de setembro de 2014, 17 de dezembro de 2014, 11 de março de 2015 e 15 de julho de 2015, com recurso a uma câmara fotográfica Canon IXUS 145. As áreas de interesse fotografadas encontram-se assinaladas na imagem satélite abaixo (Figura 6.1).



Figura 6.1- Imagem satélite abrangendo os três furos em estudo. Encontra-se assinalado a **vermelho** a área estudada para o furo RA1, a **verde** a área para o furo RA2 e a **azul** a área para o furo RA3.

Em seguida apresenta-se o estudo realizado do terreno envolvente ao furo RA1, visto este ser o furo de maior interesse pois é o que apresenta a contaminação mais acentuada. As fotografias dos restantes furos são apresentadas no anexo D.

### 6.1.1. Área circundante RA1



Figura 6.2- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014).



Figura 6.3- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015).



Figura 6.4- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015).



Figura 6.5- Área envolvente ao furo RA1 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015).

Ao analisar as fotografias nos 4 momentos assinalados foi possível verificar que a área em redor do furo é ocupada predominantemente por vegetação selvagem. Não apresentando qualquer tipo de cultivo ou ação humana. A vegetação seguiu uma evolução normal atingindo o seu pico na primavera e acabando por secar no início do verão.

### 6.1.2. Área a Este do furo



Figura 6.6- Área imediatamente a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014).



Figura 6.7- Área a aproximadamente 100 m a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015).



Figura 6.8- Área imediatamente a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015).



Figura 6.9- Área imediatamente a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015).

A evolução da área demonstrou que a Este do furo existe uma pequena porção de terreno cultivado com cevada mas que não apresenta grande ameaça devido à sua reduzida dimensão.



### 6.1.3. Estado da vinha



Figura 6.10- Área a aproximadamente 100 m a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014).



Figura 6.11- Área a aproximadamente 100 m a Este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015).



Figura 6.12- Área a aproximadamente 100 m a este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015).



Figura 6.13- Área a aproximadamente 100 m a este do furo RA1 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015).

É possível verificar que a vinha evolui ao longo dos meses em estudo, apresentando-se desprovida de folhagem e fruto em Setembro, altura na qual a vinha se encontra em recuperação pós-vindima. Este período é ideal à aplicação de fertilizantes, pelo que é um período propício à contaminação dos aquíferos. No mês de julho é já possível verificar a presença de folhagem verde na vinha.

## 7. Estudo da correlação entre precipitação e concentração de nitratos

Os valores de precipitação foram analisados com o intuito de procurar relações entre a precipitação registada e as concentrações de nitratos. Os valores de precipitação foram consultados no *site* [accuweather.com](http://accuweather.com) e comparados com os valores do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA). Foram analisados os 7 dias anteriores ao dia da recolha de amostra de forma a garantir um intervalo de tempo suficiente para se registar lixiviação. Os valores médios de precipitação dos 7 dias anteriores encontram-se representados no anexo E.

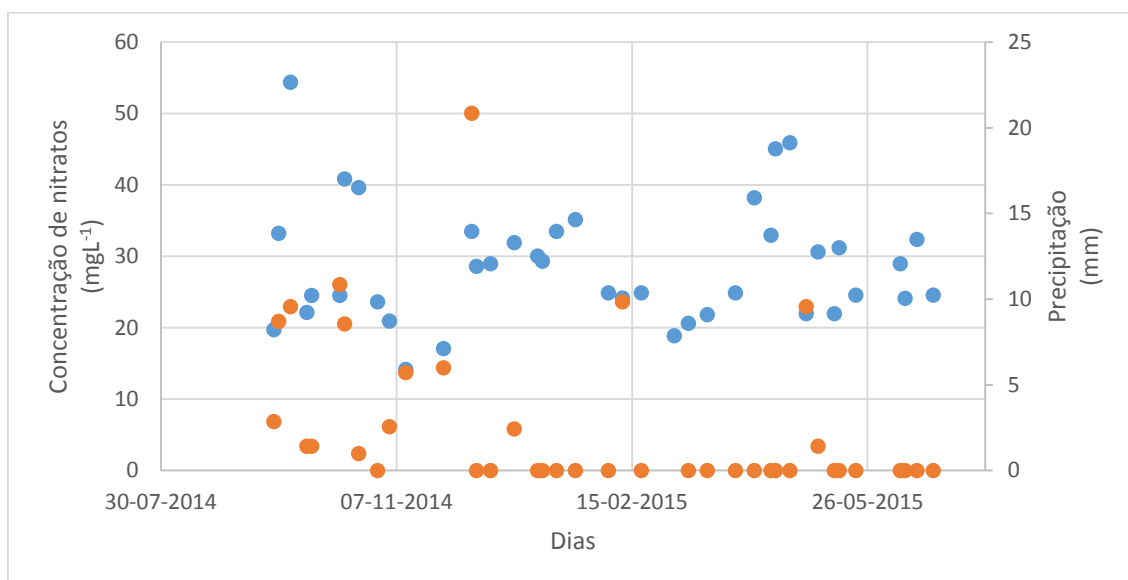


Figura 7.1- Gráfico relativo ao furo RA1 de comparação entre os valores de concentração de nitratos e de precipitação média dos 7 dias anteriores. A azul está representada a concentração de nitratos e a laranja a precipitação.

Ao analisar o gráfico representado na Figura 7.1 verifica-se que durante grande parte do período em estudo não se verificou precipitação. Olhando às variações de precipitação e nitratos conclui-se que não existe qualquer relação entre as duas variáveis.

## 8. Quantificação da concentração de nitratos recorrendo a potenciometria com eléctrodo selectivo de nitratos.

Os valores apresentados em seguida foram obtidos recorrendo a potenciometria com eléctrodo seletivo de nitratos.

Como referido anteriormente as análises foram recolhidas semanalmente mas os dados foram preferencialmente tratados mensalmente, isto permite um estudo mais eficiente das variações que se registaram ao longo do período em estudo não se tornando curto de mais ao ponto de alterações temporais serem impercetíveis nem se alongando a um período que não tivesse em conta as distinções sazonais.

### 8.1. Setembro

O estudo iniciou-se na segunda quinzena do mês de Setembro, os resultados obtidos apresentam-se nos gráficos que se seguem.

#### 8.1.1. Furo RA1

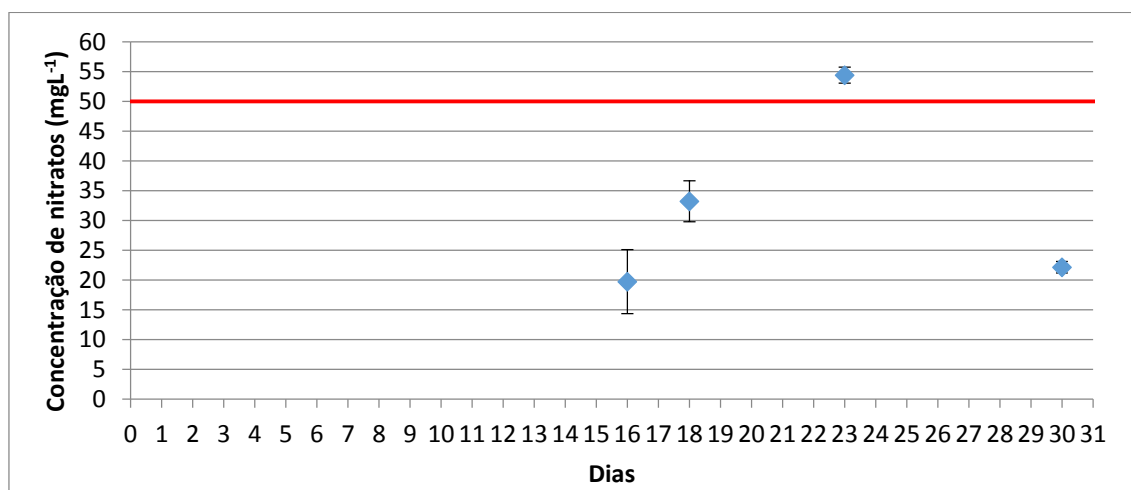


Figura 8.1- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Setembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Verifica-se através da leitura do gráfico representado na figura 8.1 que no dia 23 se regista uma concentração de nitratos acima do VMA (54,4 mgL<sup>-1</sup>), o que é sinal de possível contaminação, não se registando qualquer outro valor acima dos 50 mgL<sup>-1</sup>. Pela

análise dos dados é possível verificar que existiu uma contaminação pontual no dia 23 pois na data da recolha seguinte, dia 30, verificaram-se valores inferiores, isto indica que possivelmente existiu atividade externa que conduziu à introdução de nitrato no furo.

### 8.1.2. Furo RA2

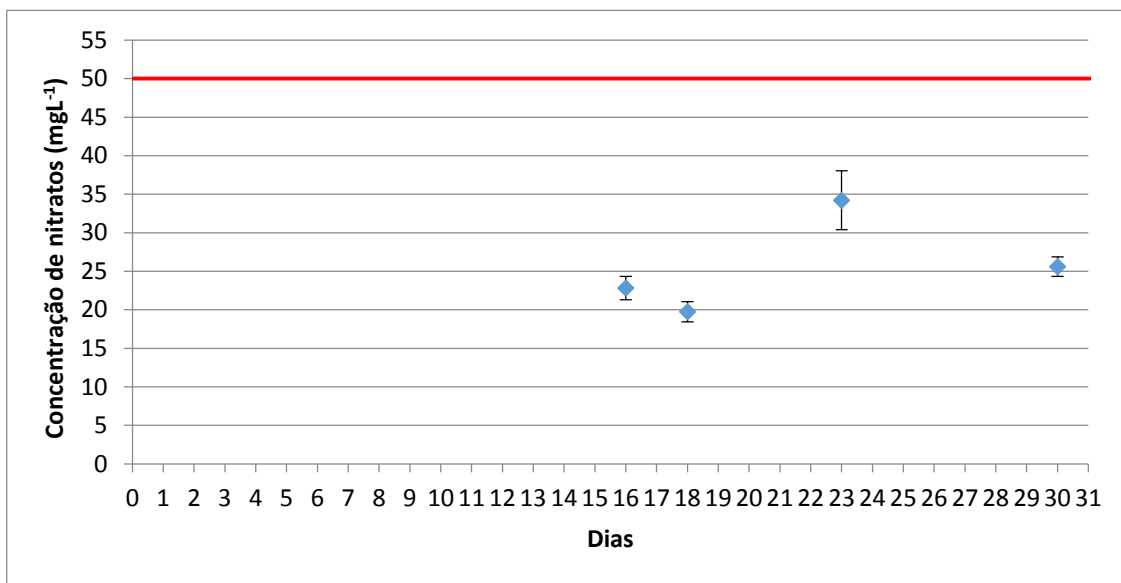


Figura 8.2- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Setembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 34,2 mgL<sup>-1</sup> no dia 23 de Setembro.

### 8.1.3. Furo RA3

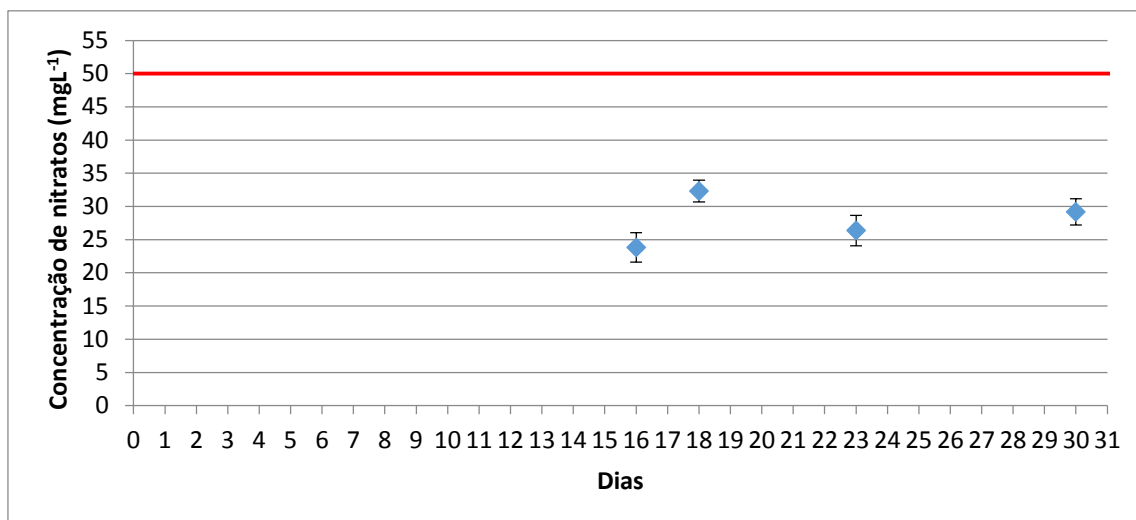


Figura 8.3- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Setembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 32,2 mgL<sup>-1</sup> no dia 18 de Setembro.

Ao comparar os resultados dos três gráficos é possível verificar que tanto no furo RA1 como RA2 se registaram concentrações de nitratos elevadas no dia 23, enquanto que no furo RA3 a concentração manteve-se semelhante aos restantes dias, isto pode indicar que o furo RA1 pode servir de barreira à lixiviação vinda das vinhas a este do furo impedindo assim a infiltração de água.

## 8.2. Outubro

### 8.2.1. Furo RA1

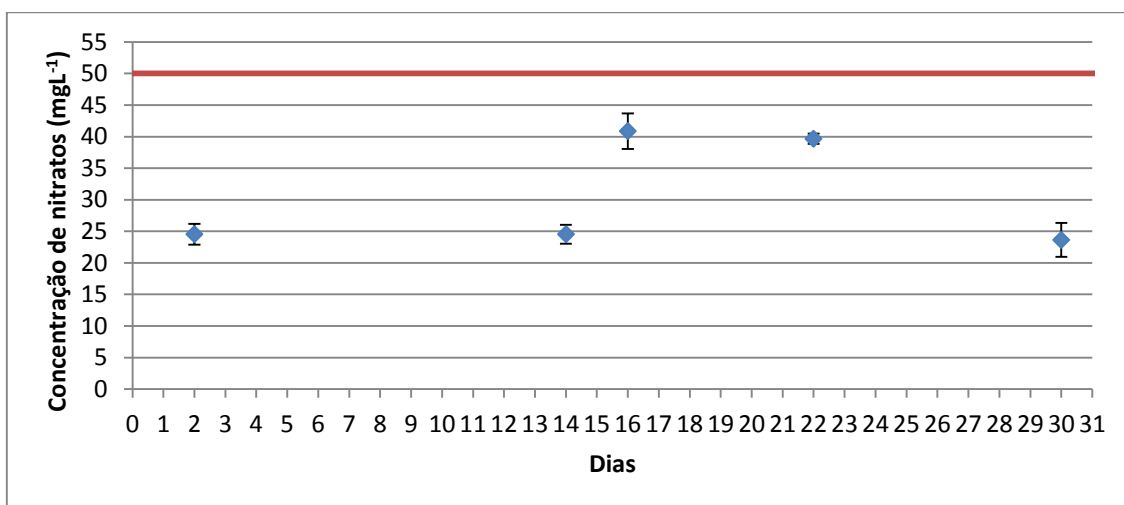


Figura 8.4- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Outubro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 40,9 mgL<sup>-1</sup> no dia 16 de Outubro, no entanto o intervalo de desvio padrão coloca a hipótese de a concentração ser inferior à registada para o dia 22.

### 8.2.2. Furo RA2

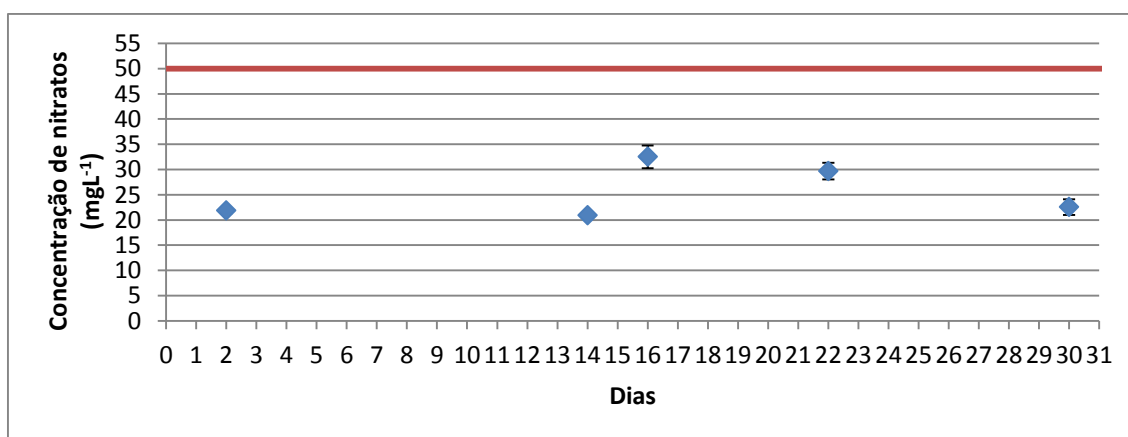


Figura 8.5- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Outubro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 32,5 mgL<sup>-1</sup> no dia 16 de Outubro.

### 8.2.3. Furo RA3

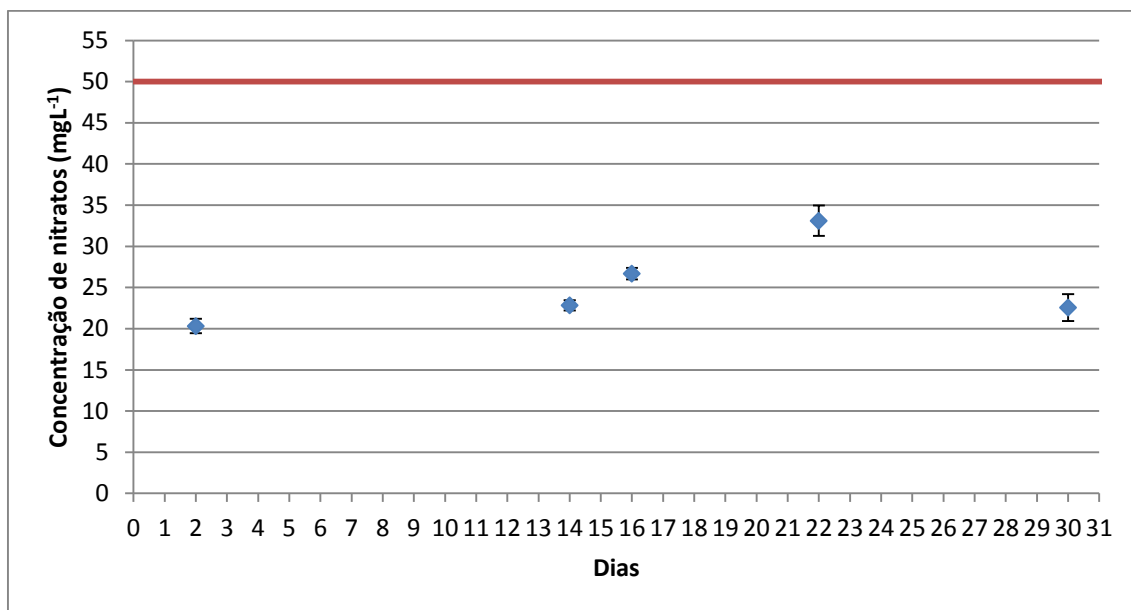


Figura 8.6- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Outubro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 33,1 mgL<sup>-1</sup> no dia 22 de Outubro.

Ao comparar os gráficos é possível verificar que entre o dia 14 e 30 houve um aumento da concentração de nitratos (mais concentrada nos furos RA1 e RA2), estando compreendido neste período o pico de concentração, sendo para os furos RA1 e RA2 no dia 16 e para o RA3 no dia 22. Ao analisar a precipitação para este período verifica-se o aumento da precipitação a partir do dia 8, o facto de não se identificar aumento de nitratos no dia 14 pode sugerir que a água lixiviada não atingiu ainda os furos o que sugere que a água é lixiviada lentamente, esta conclusão é suportada pelo facto de a partir do dia 16 a concentração começar a aumentar para os três furos e manter-se acima do valor inicial também no dia 22. No dia 30 já se verifica a estabilização da concentração muito possivelmente resultado da ausência de precipitação abundante.



### 8.3. Novembro

#### 8.3.1. Furo RA1

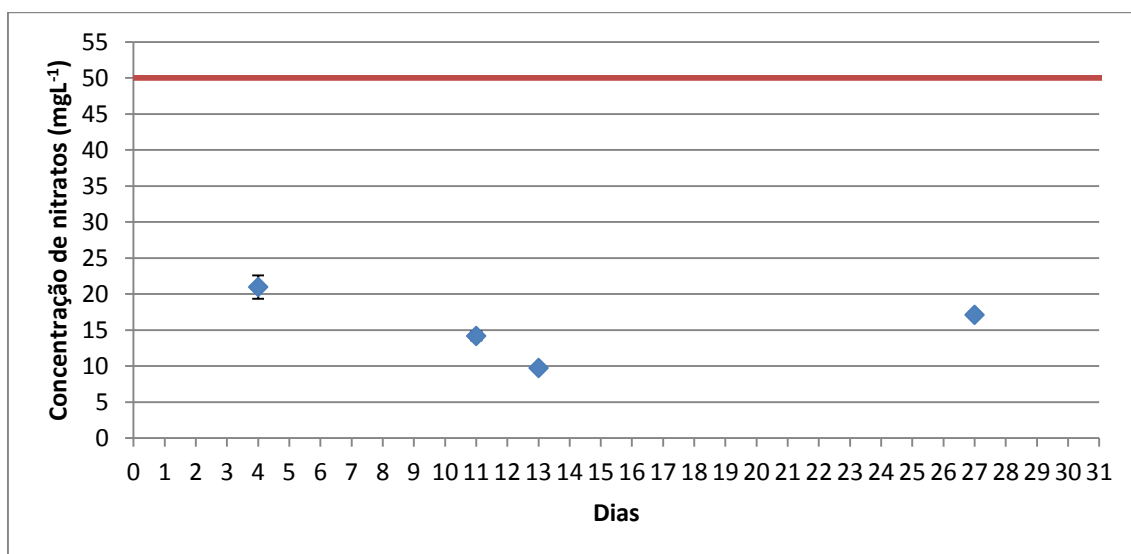


Figura 8.7- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Novembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 21 mgL<sup>-1</sup> no dia 16 de Novembro.

#### 8.3.2. Furo RA2

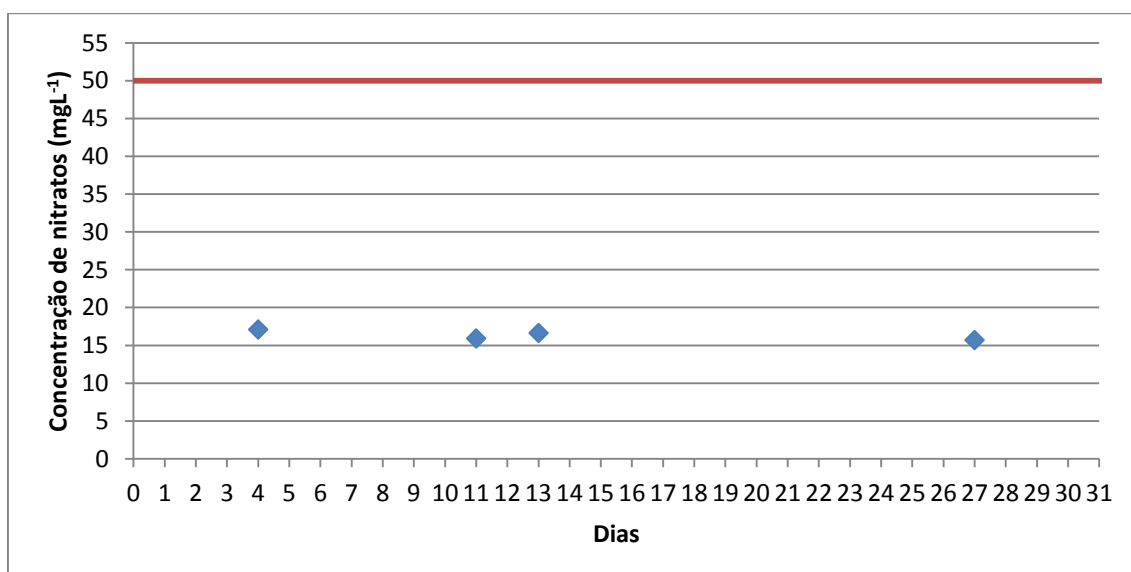


Figura 8.8- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Novembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 17,1 mgL<sup>-1</sup> no dia 4 de Novembro.

### 8.3.3. Furo RA3

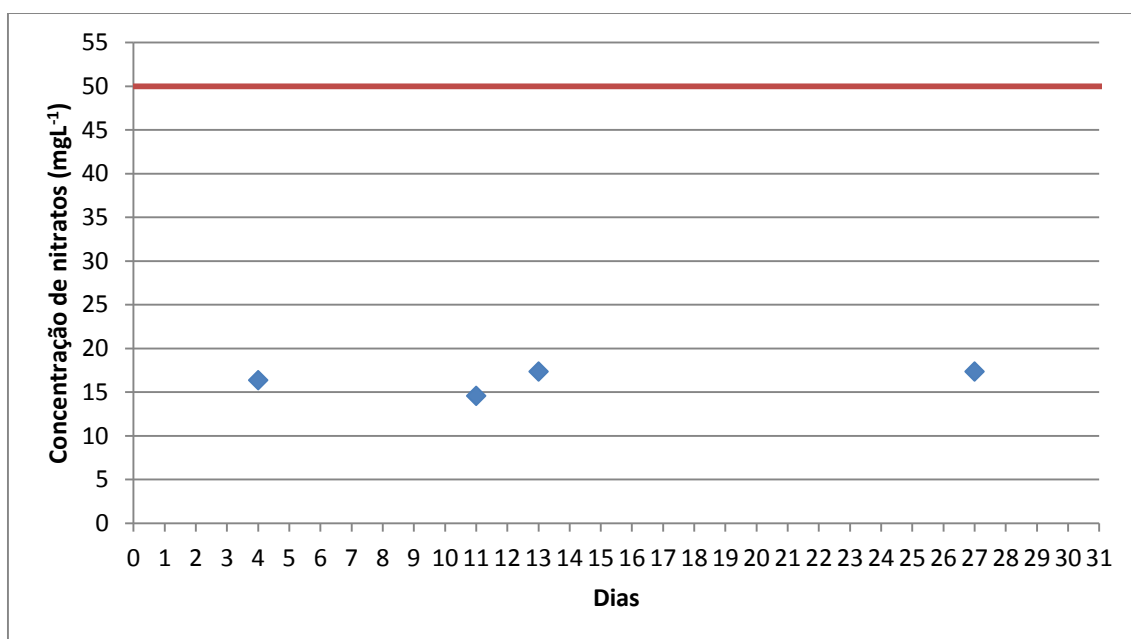


Figura 8.9- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Novembro. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 17,4 mgL<sup>-1</sup> no dia 13 de Novembro.

Pela leitura dos gráficos é possível verificar que as concentrações de nitratos se mantiveram semelhantes ao longo do mês, tendência que se verificou nos três furos, apesar de no furo RA1 os nitratos terem atingido os valores mais baixos de todo o período de estudo. Verifica-se também a tendência de redução de concentração que se verificou no penúltimo dia do mês de outubro, pois a concentração continuou a descer desde os 23,625 mgL<sup>-1</sup> até aos 9,719 mgL<sup>-1</sup>.

## 8.4. Dezembro

### 8.4.1. Furo RA1

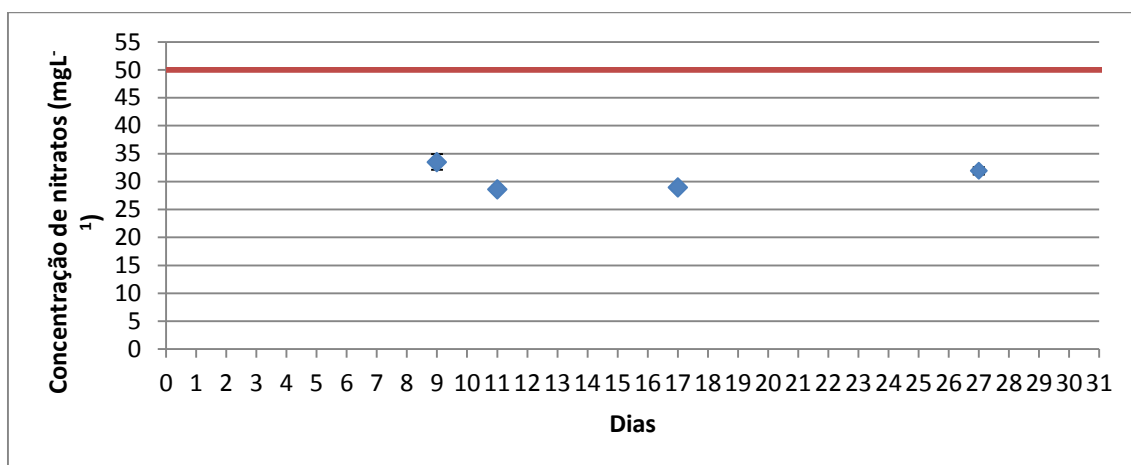


Figura 8.10- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Dezembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 33,5 mgL<sup>-1</sup> no dia 9 de Dezembro.

### 8.4.2. Furo RA2

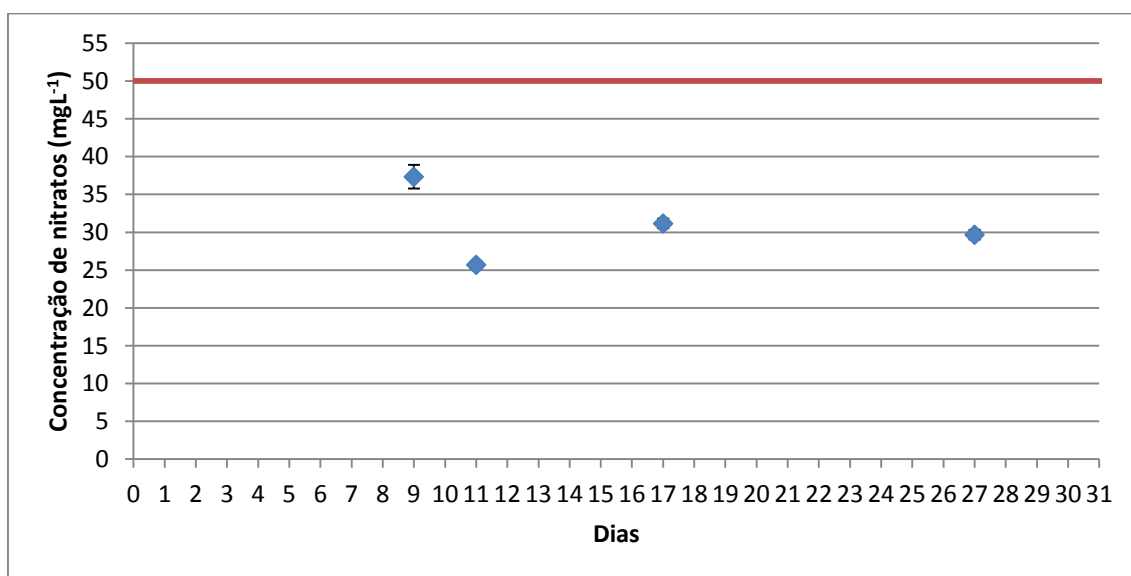


Figura 8.11- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Dezembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 37,3 mgL<sup>-1</sup> no dia 9 de Dezembro.

### 8.4.3. Furo RA3

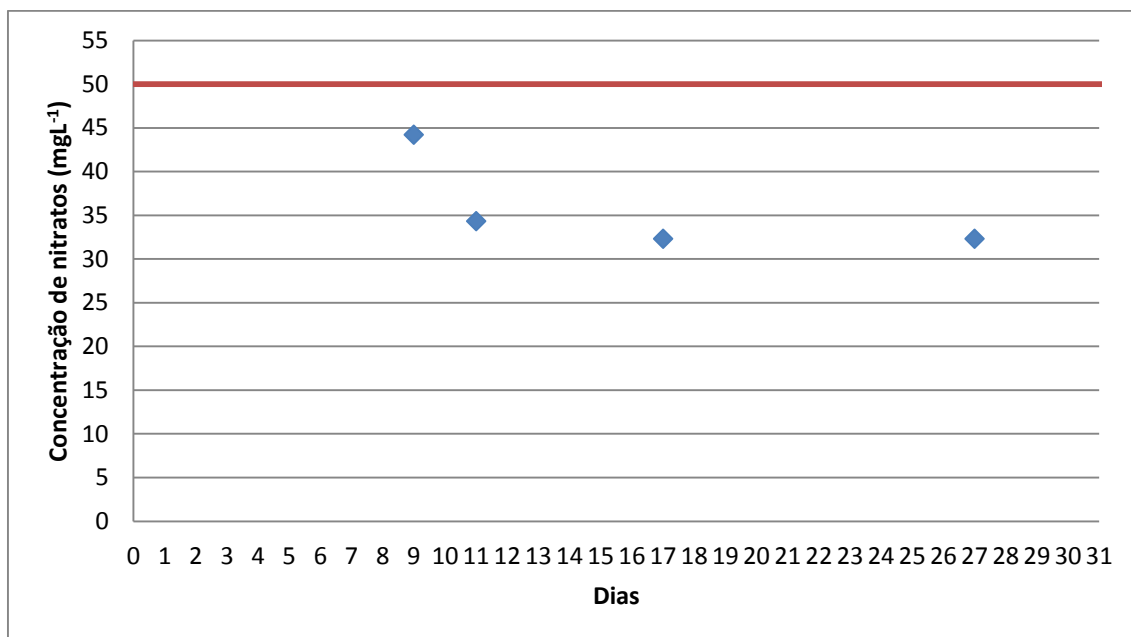


Figura 8.12- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Dezembro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 44,2 mgL<sup>-1</sup> no dia 9 de Dezembro.

## 8.5. Janeiro

### 8.5.1. Furo RA1

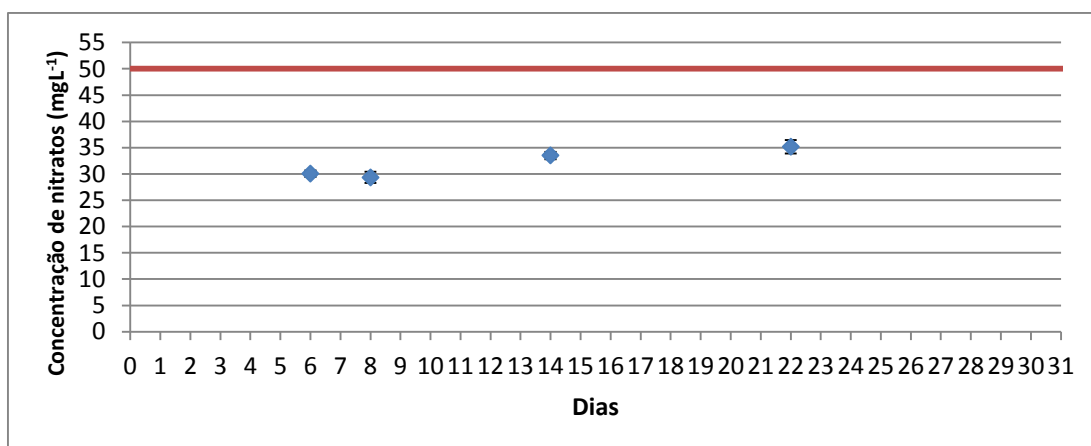


Figura 8.13- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Janeiro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 35,2 mgL<sup>-1</sup> no dia 22 de Janeiro.

### 8.5.2. Furo RA2

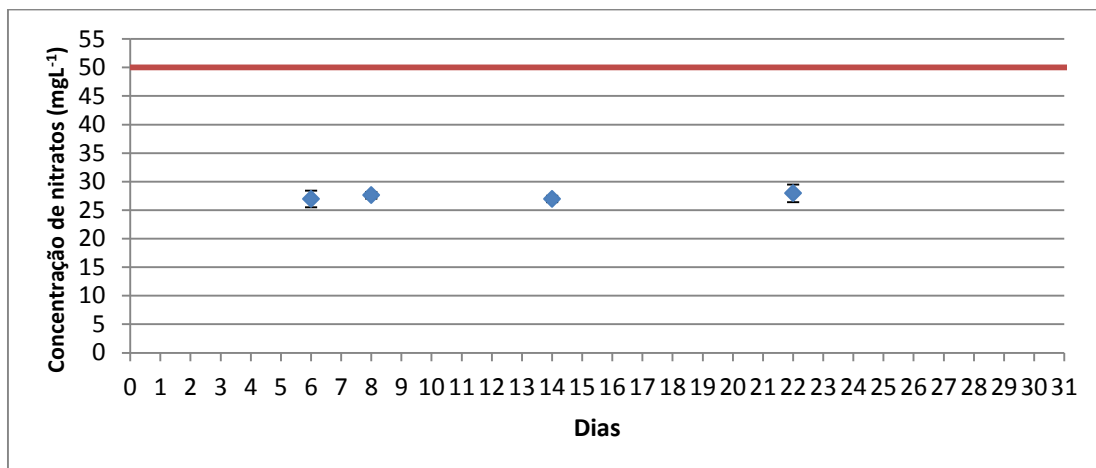


Figura 8.14- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Janeiro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 28 mgL<sup>-1</sup> no dia 22 de Janeiro.

### 8.5.3. Furo RA3

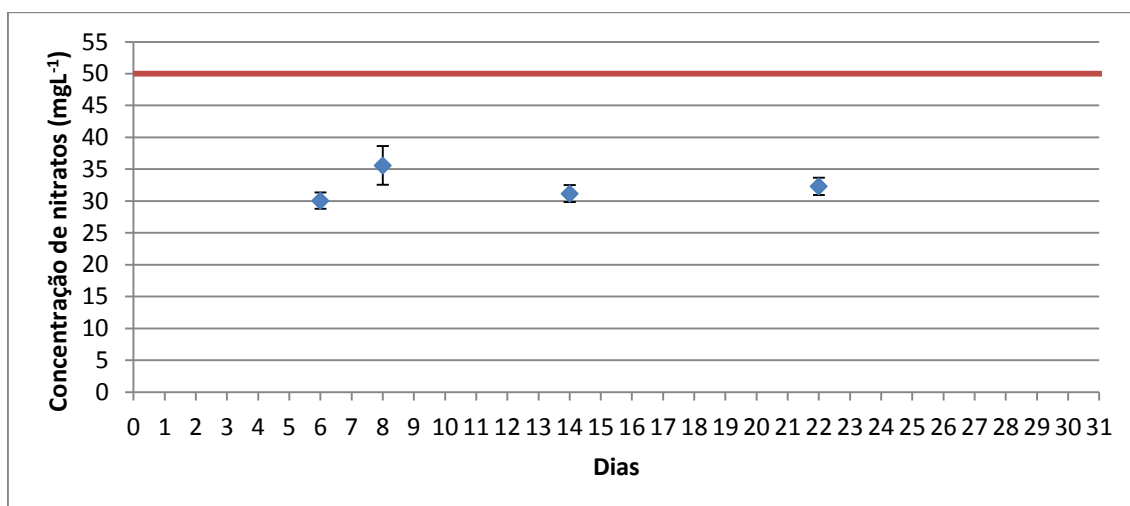


Figura 8.15- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Janeiro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 35,6 mgL<sup>-1</sup> no dia 8 de Janeiro.

## 8.6. Fevereiro

### 8.6.1. Furo RA1

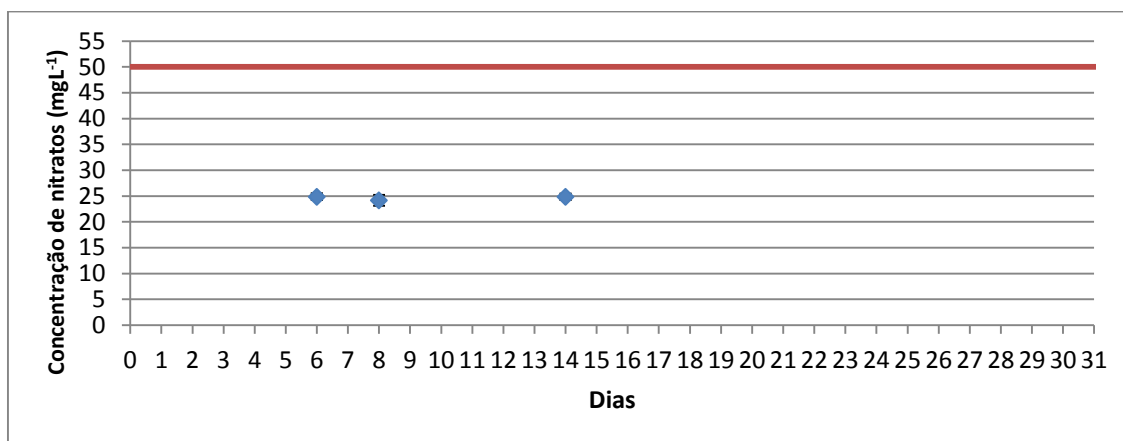


Figura 8.16- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Fevereiro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 24,9 mgL<sup>-1</sup> no dia 14 de Fevereiro.

### 8.6.2. Furo RA2

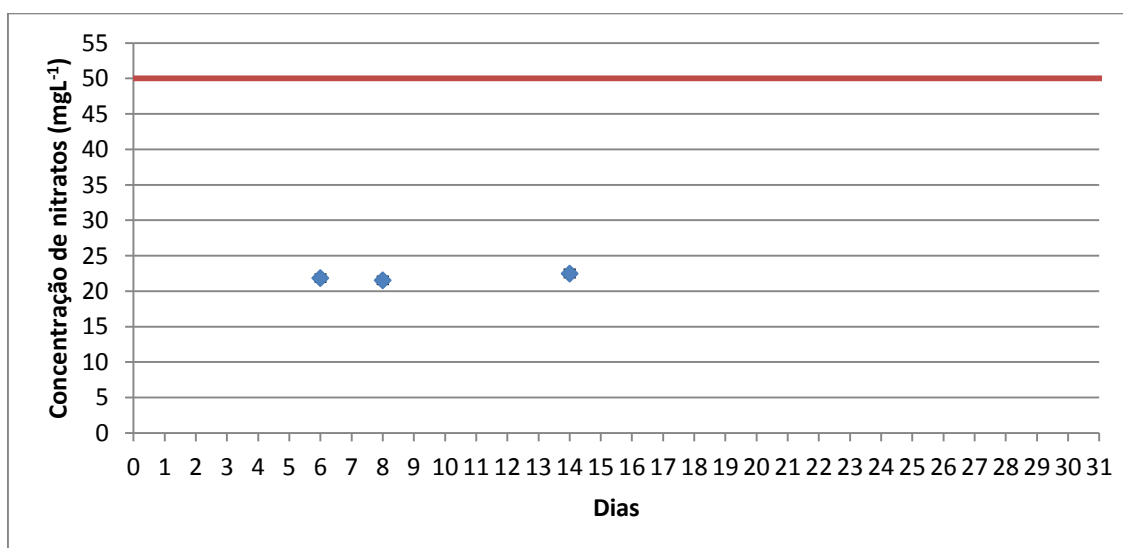


Figura 8.17- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Fevereiro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 22,5 mgL<sup>-1</sup> no dia 14 de Fevereiro.

### 8.6.3. Furo RA3

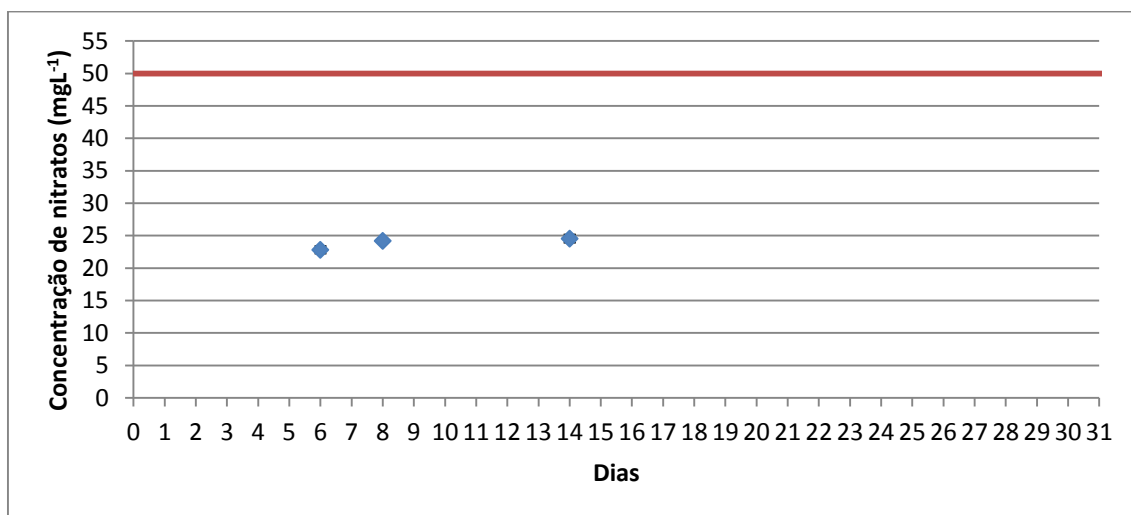


Figura 8.18- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Fevereiro. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 24,5 mgL<sup>-1</sup> no dia 14 de Fevereiro.

## 8.7. Março

### 8.7.1. Furo RA1

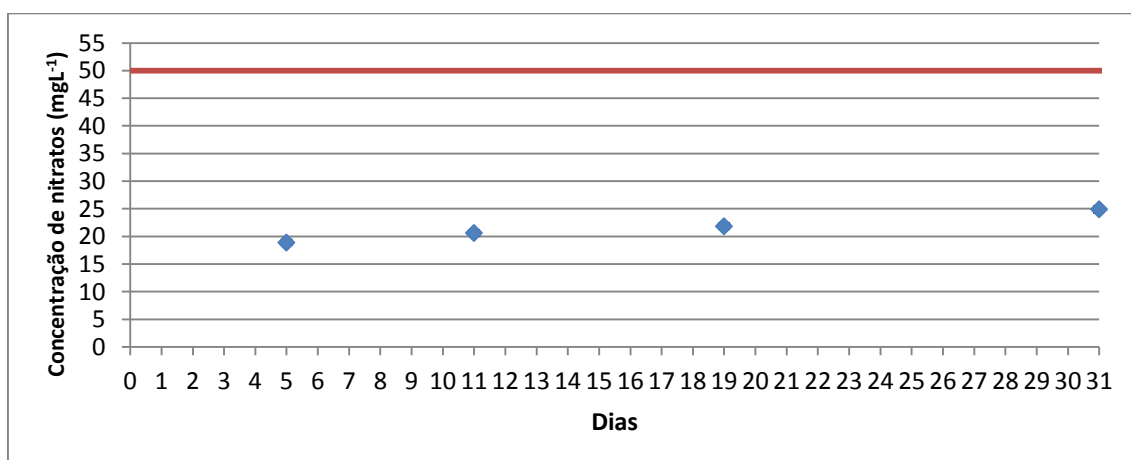


Figura 8.19- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Março. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 24,9 mgL<sup>-1</sup> no dia 31 de Março.

### 8.7.2. Furo RA2

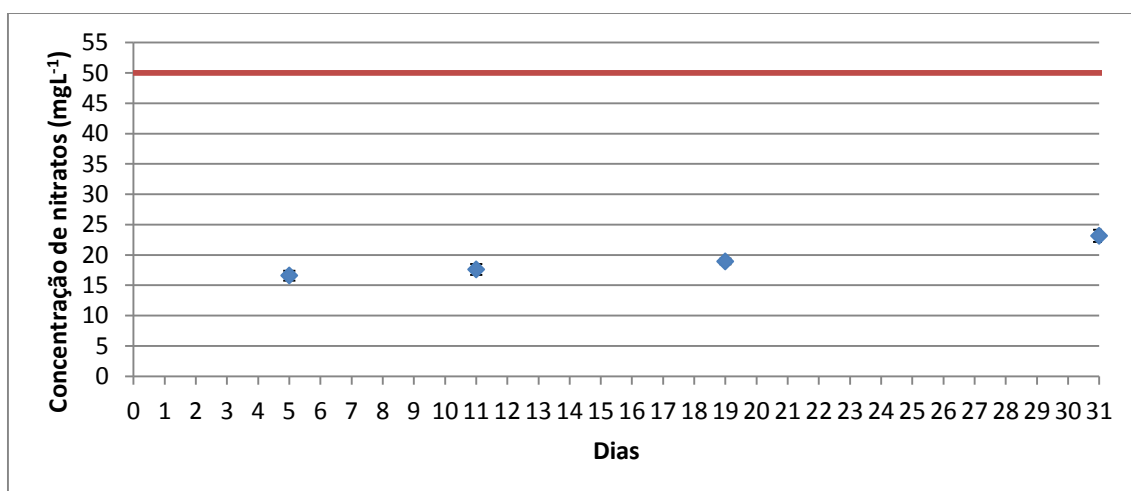


Figura 8.20- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Março. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 23,2 mgL<sup>-1</sup> no dia 31 de Março.

### 8.7.3. Furo RA3

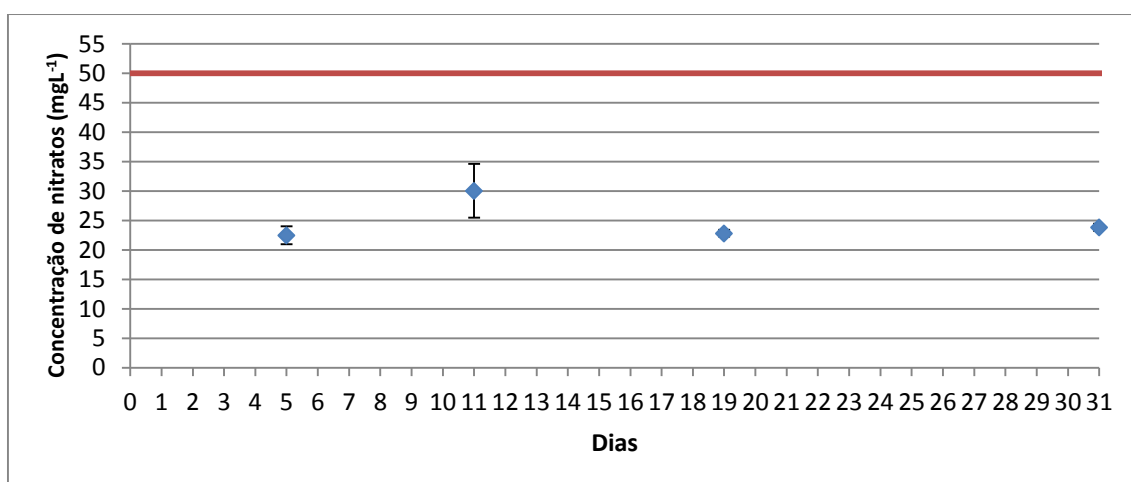


Figura 8.21- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Março. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).



Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 30 mgL<sup>-1</sup> no dia 11 de Março.

## 8.8. Abril

### 8.8.1. Furo RA1

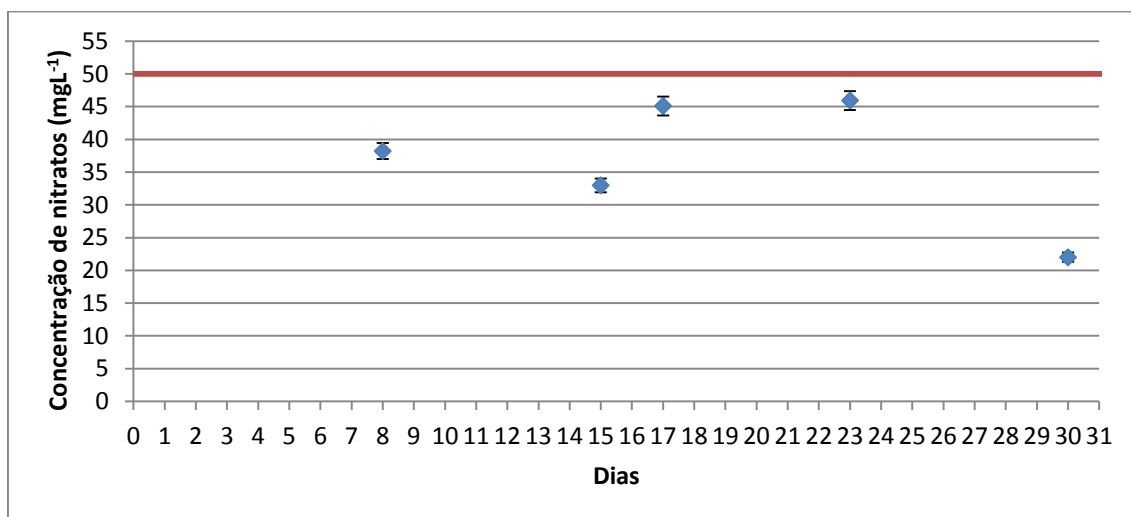


Figura 8.22- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Abril. Encontramos a **VermeHo** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 45,9 mgL<sup>-1</sup> no dia 23 de Abril.

### 8.8.2. Furo RA2

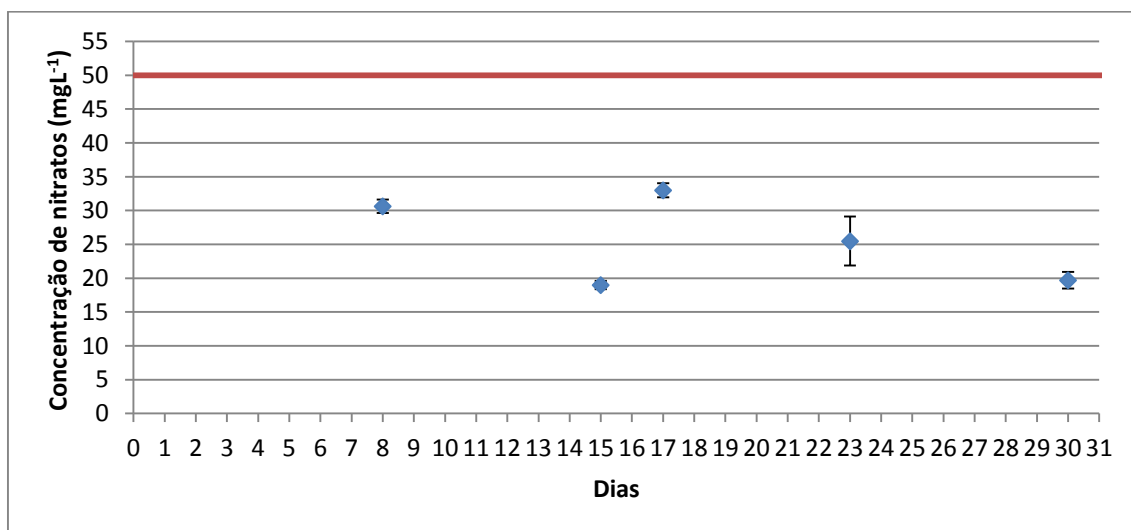


Figura 8.23- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Abril. Encontramos a **VermeHo** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 33 mgL<sup>-1</sup> no dia 17 de Abril.

### 8.8.3. Furo RA3

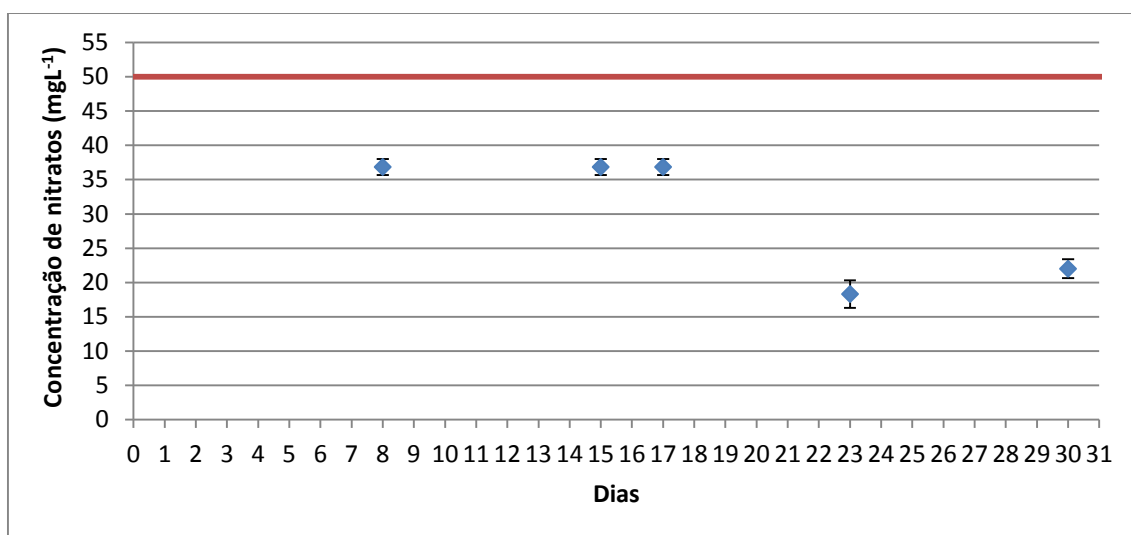


Figura 8.24- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Abril. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 36,9 mgL<sup>-1</sup> no dia 17 de Abril.

Avaliando os resultados obtidos do mês anterior verifica-se que houve um aumento significativo em abril, atingindo-se valores acima dos 30 mgL<sup>-1</sup> e registando-se dois picos acima dos 40 mgL<sup>-1</sup>. Este aumento da concentração pode ser representativa de uma segunda fertilização do solo da vinha e consequente infiltração nos aquíferos, o facto de a concentração ser inferior à registada em setembro pode ser resultado da ausência de precipitação e posterior lixiviação, ocorrendo uma infiltração mais lenta dos nitratos no aquífero.

## 8.9. Maio

### 8.9.1. Furo RA1

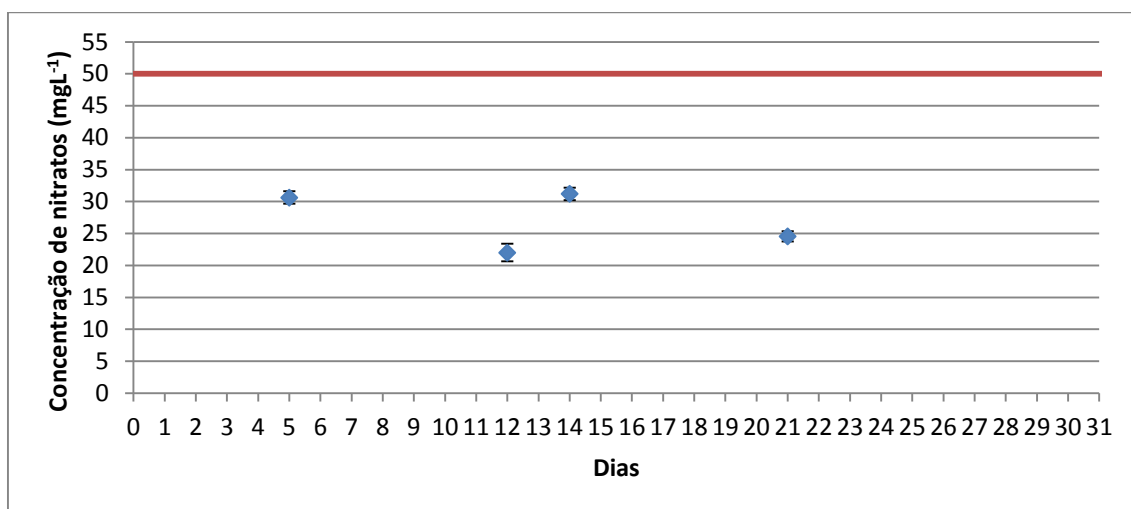


Figura 8.25- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de Maio. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 31,2 mgL<sup>-1</sup> no dia 14 de Maio.

### 8.9.2. Furo RA2

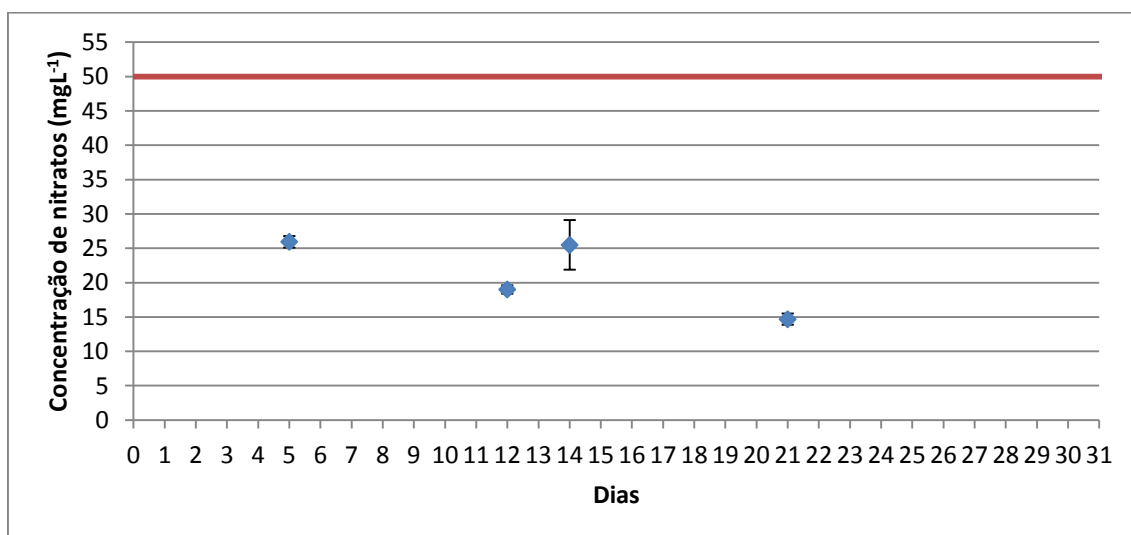


Figura 8.26- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de Maio. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 26 mgL<sup>-1</sup> no dia 5 de Maio.

### 8.9.3. Furo RA3

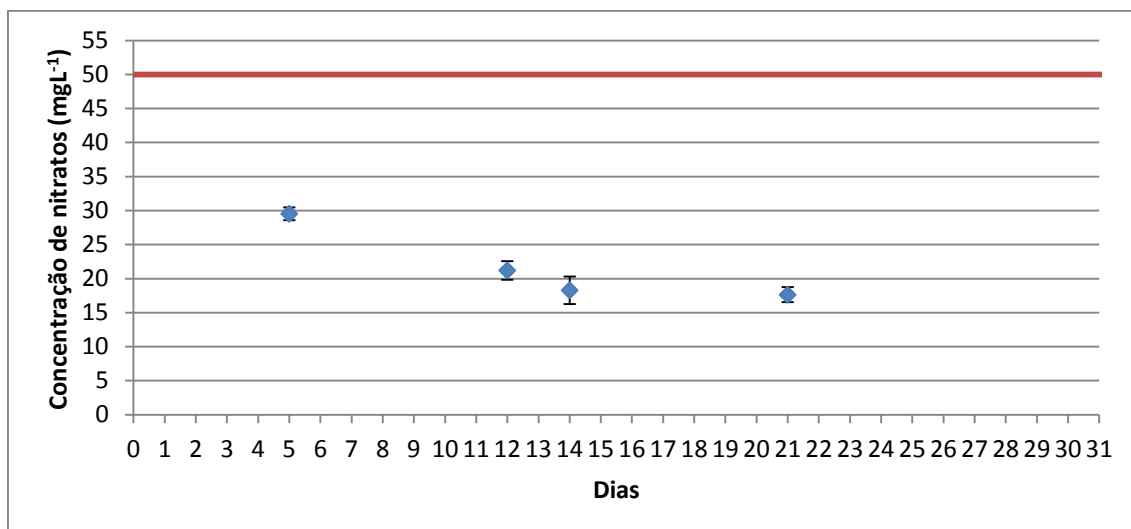


Figura 8.27- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de Maio. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 29,5 mgL<sup>-1</sup> no dia 5 de maio.

### 8.10. Junho

#### 8.10.1. Furo RA1

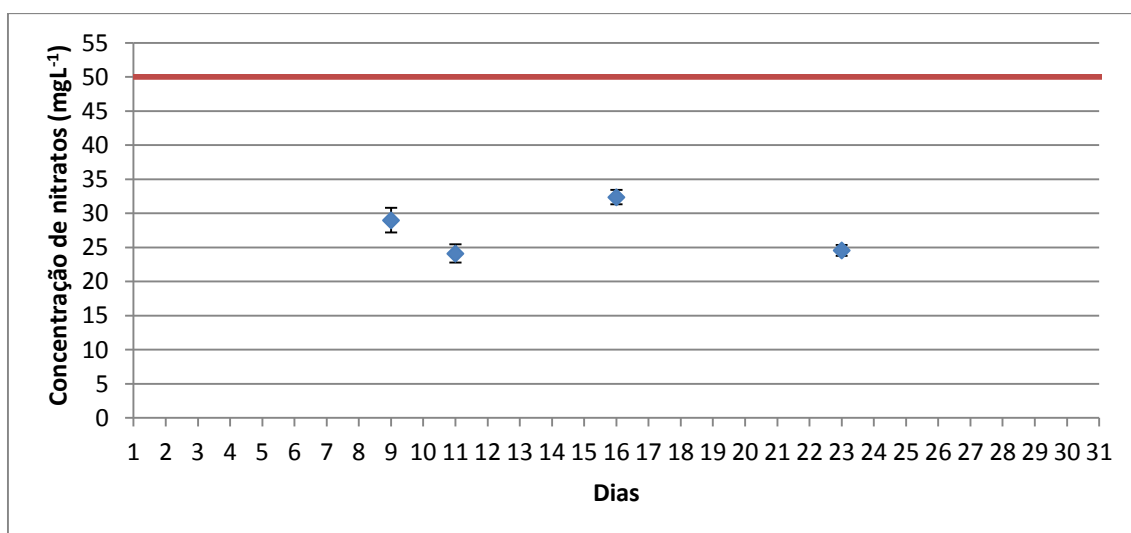


Figura 8.28- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA1 para o mês de junho. Encontramos a **Vermelho** o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 32,4 mgL<sup>-1</sup> no dia 16 de junho.

### 8.10.2. Furo RA2

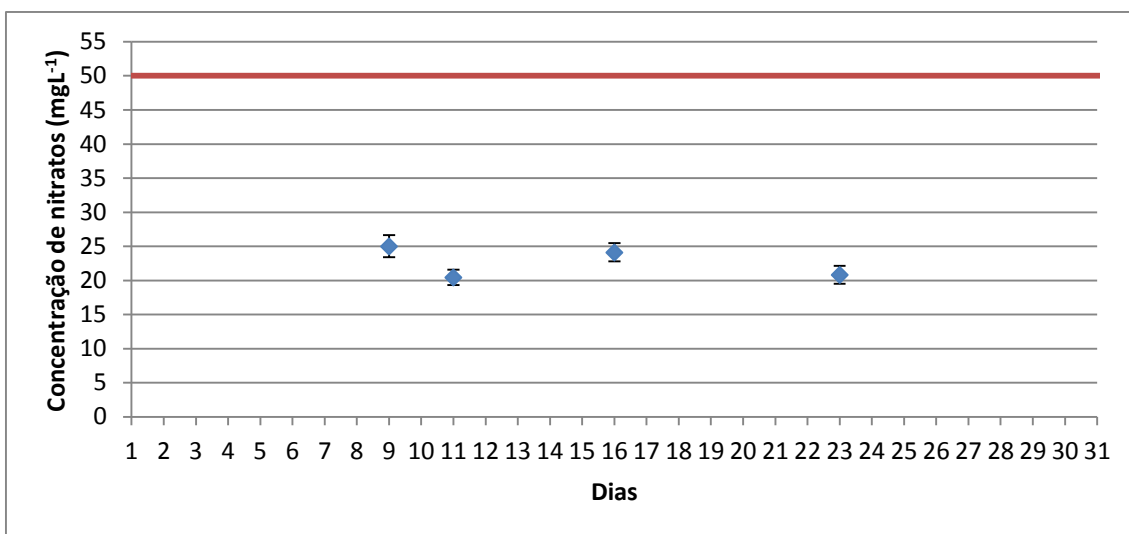


Figura 8.29- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA2 para o mês de junho. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 25 mgL<sup>-1</sup> o dia 9 de junho.

### 8.10.3. Furo RA3

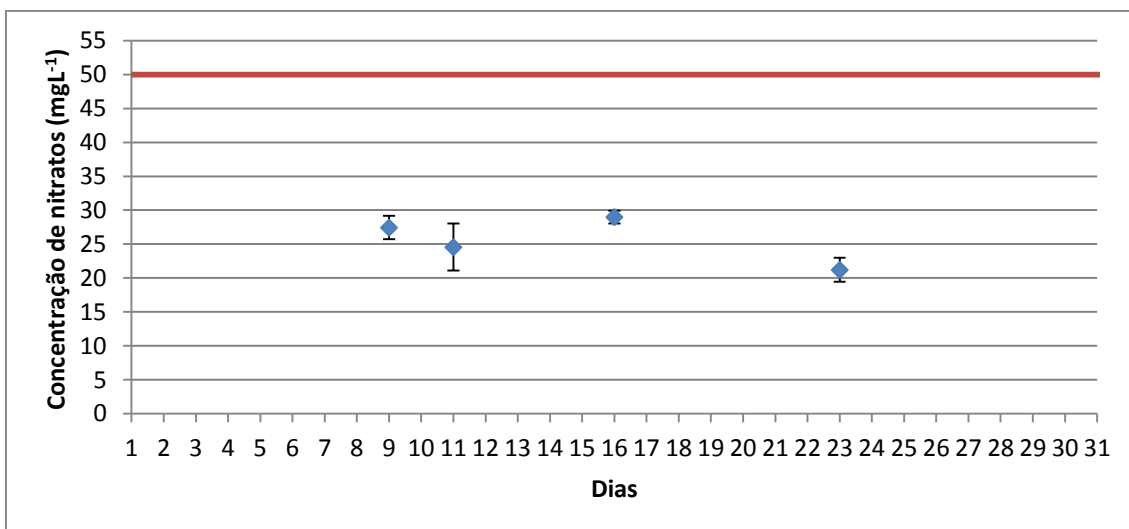


Figura 8.30- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$   $\sigma$ ) no furo RA3 para o mês de junho. Encontramos a Vermelho o VMA (50 mgL<sup>-1</sup>) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Ao analisar os valores obtidos conclui-se que não se registaram concentrações acima do VMA, sendo o valor máximo registado de 29 mgL<sup>-1</sup> no dia 16 de junho.

Após o estudo dos dados obtidos para a concentração de nitratos para os vários furos foi possível verificar que apenas se registou um valor acima do VMA (23 de setembro de 2014, 54,391 mgL<sup>-1</sup>). Tendo em conta este fenómeno é possível verificar que não existe uma contaminação persistente no furo RA1, registando-se apenas uma possível contaminação pontual que não perdurou mais de dois dias, visto não se registar valores elevados de nitratos no dia 25 de setembro. Esta contaminação pode ser resultado da aplicação de fertilizantes na vinha após a época da vindima. Uma segunda fertilização pode ter sido efetuada no mês de abril, isto pelo facto de se registar um aumento brusco de concentração.

## 9. Quantificação da concentração de nitratos por espectroscopia de ultravioleta-visível

De forma a validar os resultados obtidos por eletroquímica foi selecionada uma bateria de amostras para ser analisada por espectroscopia de ultravioleta-visível, para a organização da bateria foram selecionadas 8 amostras (Tabela 9.1). Os resultados foram estatisticamente tratados por análise de variância - ANOVA fator único (Microsoft® Excel, 2013) e apresentados no anexo F.

Tabela 9.1- Valores de concentração de nitratos (Média  $\pm$  Desvio Padrão) obtidos por espectroscopia de ultravioleta-visível e por eletroquímica para estudo de análise de variância - ANOVA fator único (Microsoft® Excel, 2013).

Amostra	Concentração de nitratos por espectrofotometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de nitratos por eletrodo específico (mgL <sup>-1</sup> )
23-set	51,53 $\pm$ 0,50	54,391 $\pm$ 1,35
16-out	34,79 $\pm$ 0,70	40,877 $\pm$ 2,82
22-out	35,76 $\pm$ 0,67	39,668 $\pm$ 0,83
11-nov	16,4 $\pm$ 0,53	14,171 $\pm$ 0,62
17-dez	25,89 $\pm$ 0,84	31,925 $\pm$ 0,60
17-abr	48,36 $\pm$ 0,56	45,092 $\pm$ 1,45
14-mai	35,5 $\pm$ 0,50	31,207 $\pm$ 0,99
16-jun	17,55 $\pm$ 0,51	32,237 $\pm$ 1,04

Pela análise da tabela ANOVA verifica-se que o valor de  $F_{crit}$  é superior ao valor de  $F$  pelo que concluímos que as médias não são significativamente diferentes, para  $p < 0.05$ . Assim podemos concluir que os resultados obtidos por ambos os métodos analíticos não são significativamente diferentes.

## 10. Estudo de possíveis correlações entre pH e concentração de nitratos

Os valores de pH foram analisados com o intuito de procurar possíveis correlações entre os valores de pH recolhidos e as concentrações de nitratos registadas. Ambas as análises (pH e nitratos) foram realizadas no mesmo dia. Os valores de pH encontram-se representados nos seguintes gráficos.

### 10.1. Setembro 2014

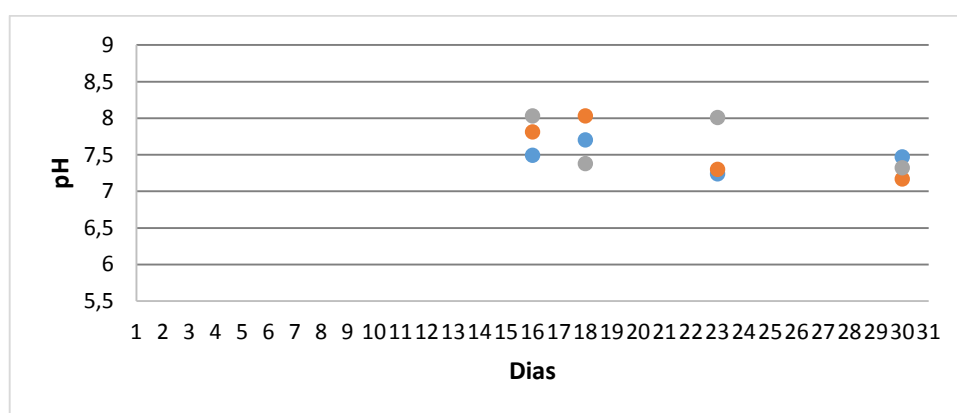


Figura 10.1- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de setembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98 (pH= 9).

### 10.2. Outubro 2014

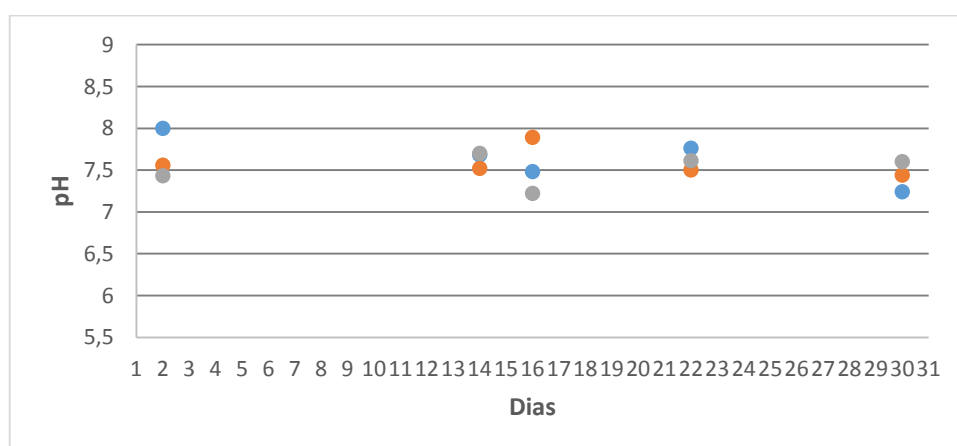


Figura 10.2- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de outubro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98 (pH= 9).



### 10.3. Novembro 2014

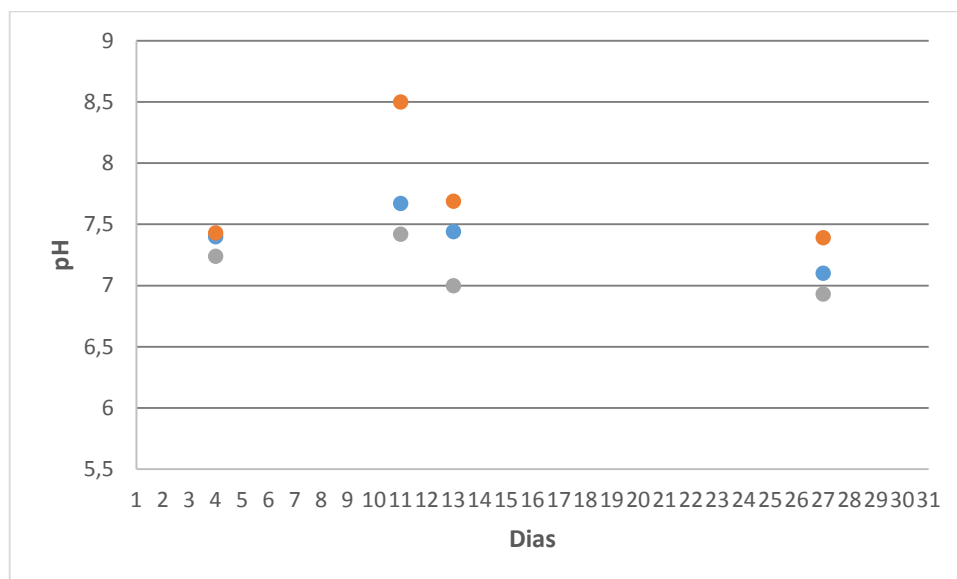


Figura 10.3- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de novembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9).

### 10.4. Dezembro 2014

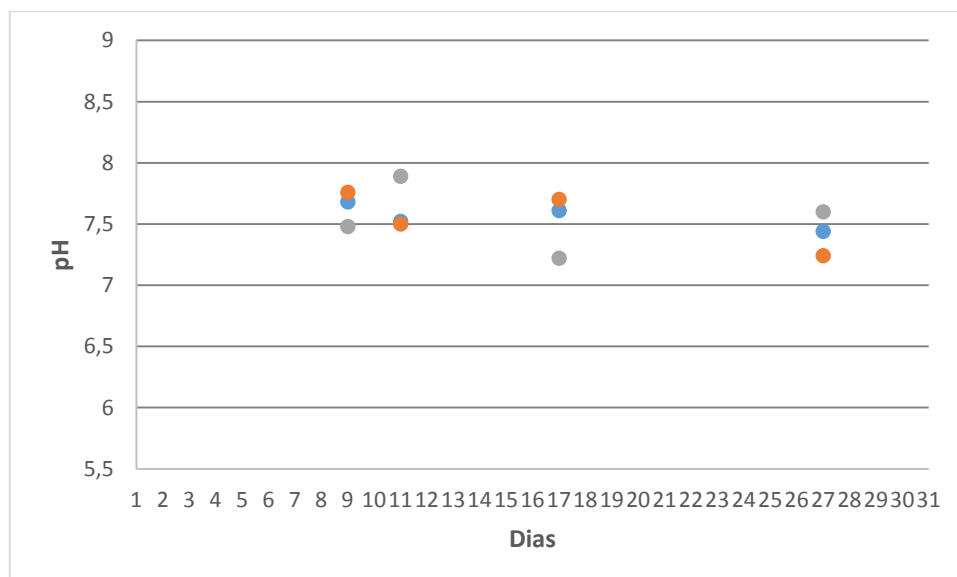


Figura 10.4- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de dezembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9).

## 10.5. Janeiro 2015

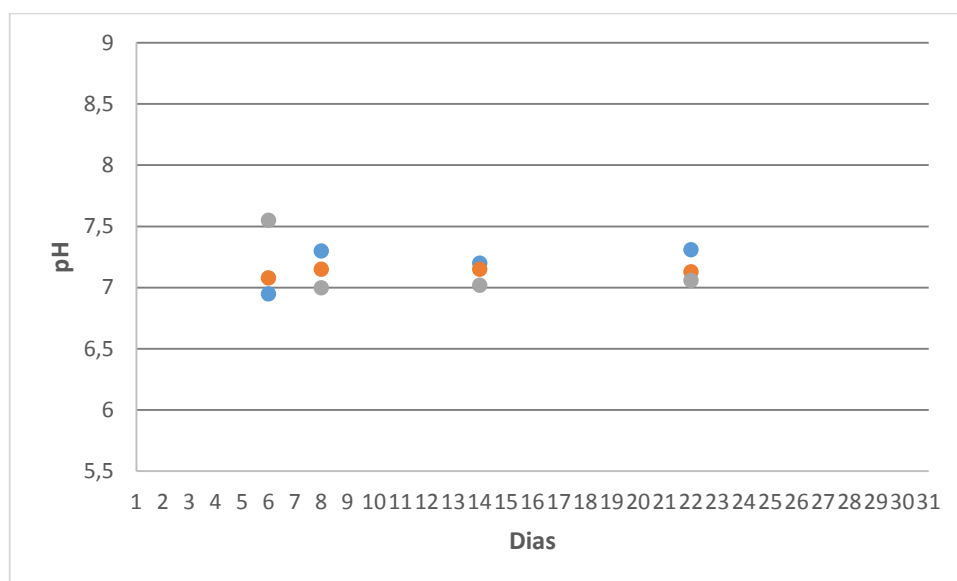


Figura 10.5- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de janeiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9).

## 10.6. Fevereiro 2015

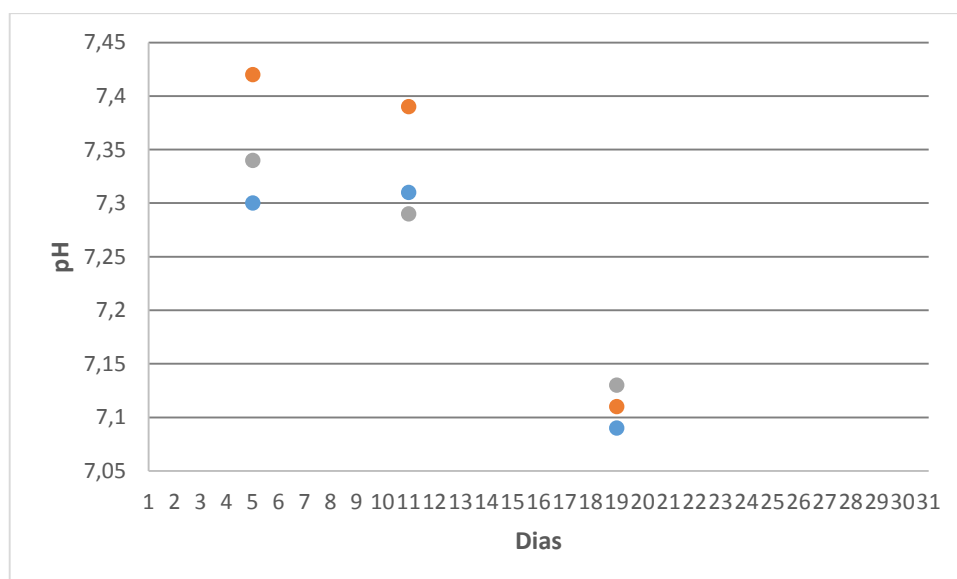


Figura 10.6- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de fevereiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98).

## 10.7. Março 2015

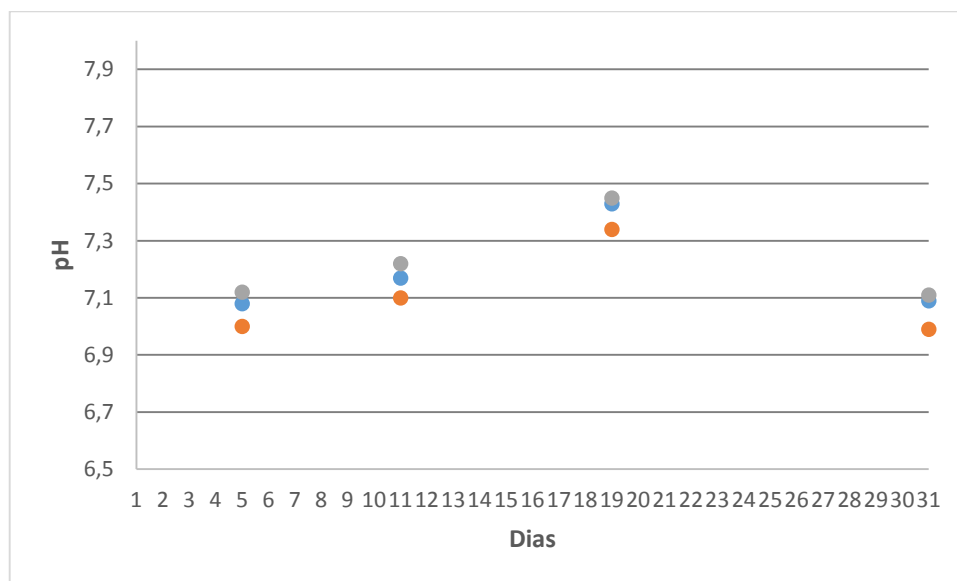


Figura 10.7- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de março. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98).

## 10.8. Abril 2015

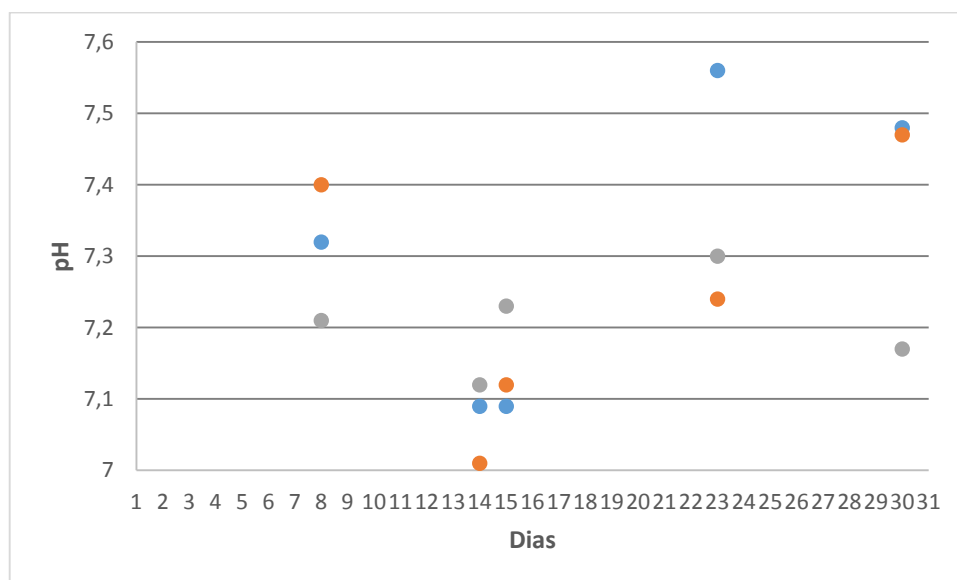


Figura 10.8- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de junho. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98).

## 10.9. Maio 2015

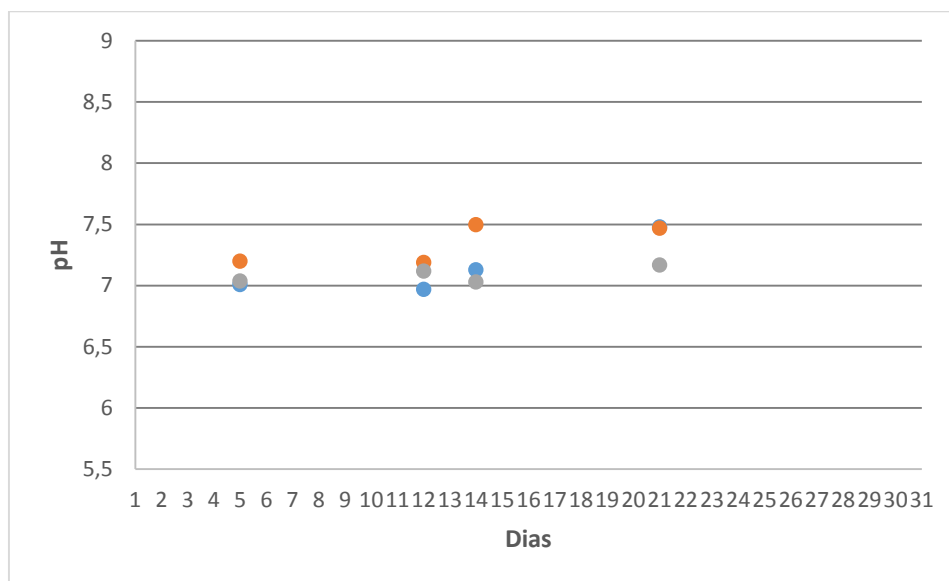


Figura 10.9- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de maio. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (pH= 9).

## 10.10. Junho 2015

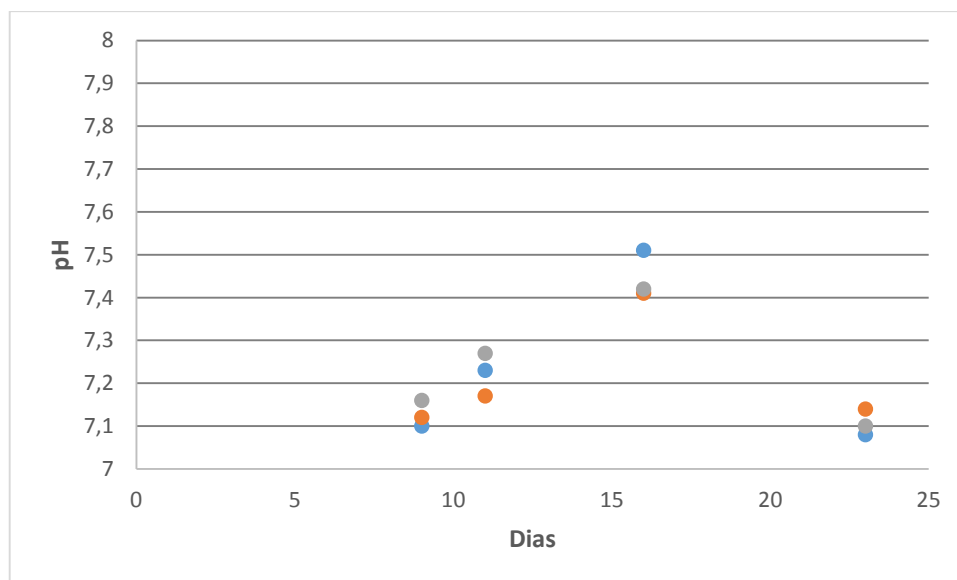


Figura 10.10- Valores de pH dos 3 furos estudados para o mês de junho. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. A escala do gráfico foi definida devido à sobreposição de pontos próximos. O VMA encontra-se acima da escala do gráfico (pH= 9) (Decreto-Lei n.o 236/98).

Para estudar a possível relação entre os níveis de nitratos e os valores de pH recorreu-se a testes estatísticos de correlação (Microsoft® Excel, 2013). O índice de correlação entre os valores de pH e nitratos são apresentados na Tabela 10.1. Na Figura 10.11 encontramos um gráfico que compara as alterações de pH e de concentração de nitratos.

Tabela 10.1- Resultados dos testes estatísticos de correlação para os três furos (Microsoft® Excel, 2013).

Furo	Índice de correlação
RA1	0,020
RA2	0,104
RA3	-0,081

De acordo com a tabela verifica-se que os valores obtidos para o índice de correlação entre o pH e a concentração de nitratos registada nos diferentes furos não são significativos, indicando que o pH é independente das variações na concentração de nitratos.

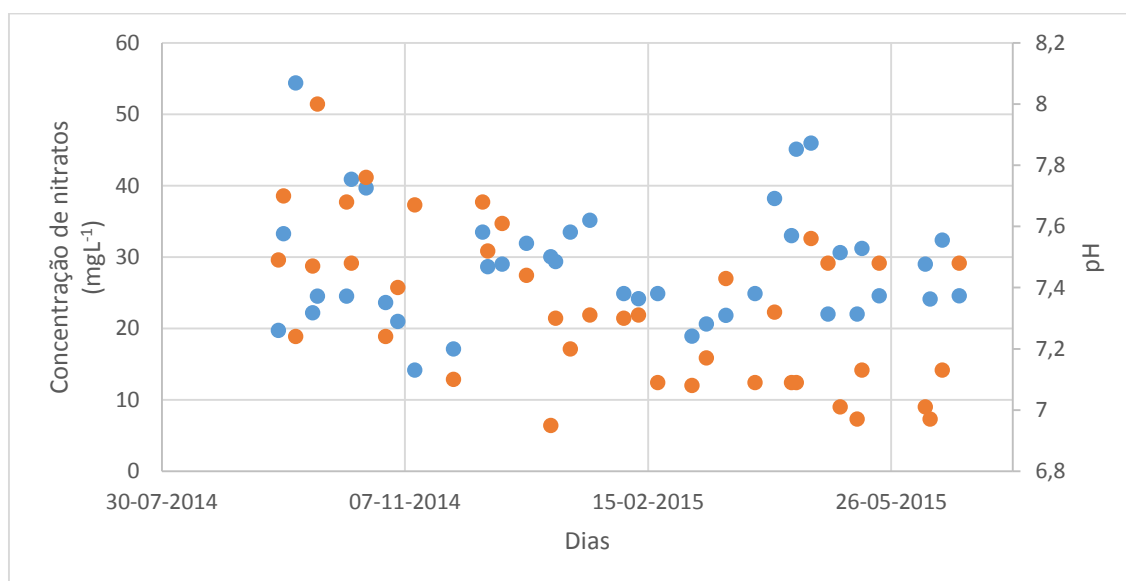


Figura 10.11- Gráfico relativo ao furo RA1 de comparação entre os valores de concentração de nitratos e de pH. A azul está representada a concentração de nitratos e a laranja o pH.

Através da observação do gráfico representado na figura 10.11 é possível verificar que no geral se verifica o aumento de pH quando existe uma maior concentração de nitratos, isto pode indicar que não estando diretamente relacionados a concentração de nitratos poderá ter influência sobre os níveis de pH. Contudo no dia 23 de Setembro verificou-se um nível de pH baixo, contrariando a conclusão anterior.

## 11. Estudo da correlação entre a condutividade e a concentração de nitratos

Os valores de condutividade foram analisados com o intuito de procurar correlações entre a variação de condutividade e a concentração de nitratos registadas. As análises de condutividade e nitratos foram realizadas no mesmo dia. Os valores de condutividade encontram-se representados nos gráficos seguintes.

### 11.1. Setembro 2014

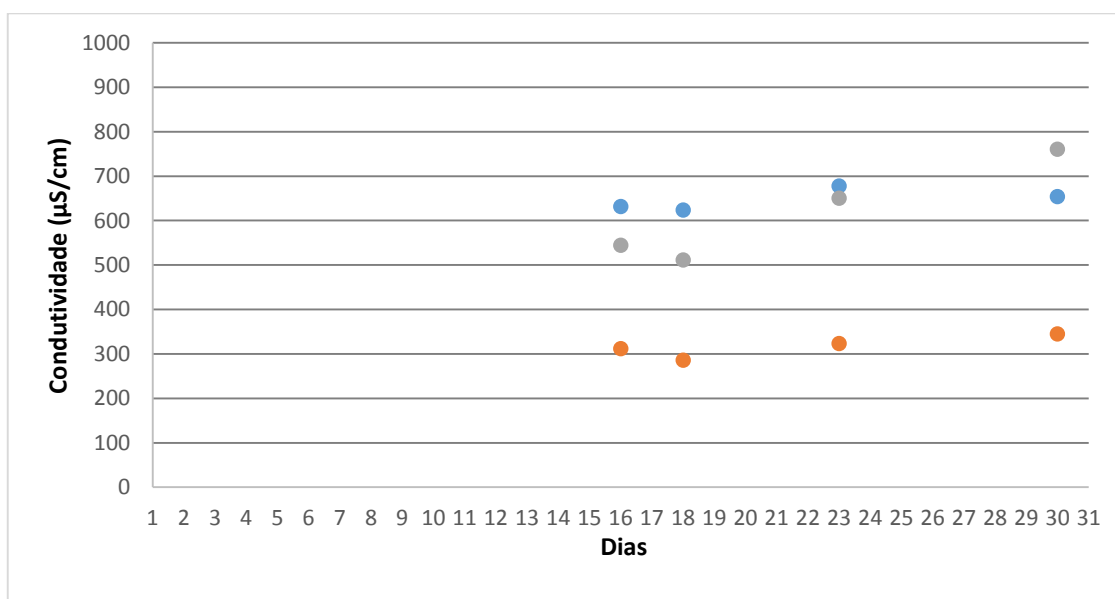


Figura 11.1- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de setembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 µS/cm).

## 11.2. Outubro 2014

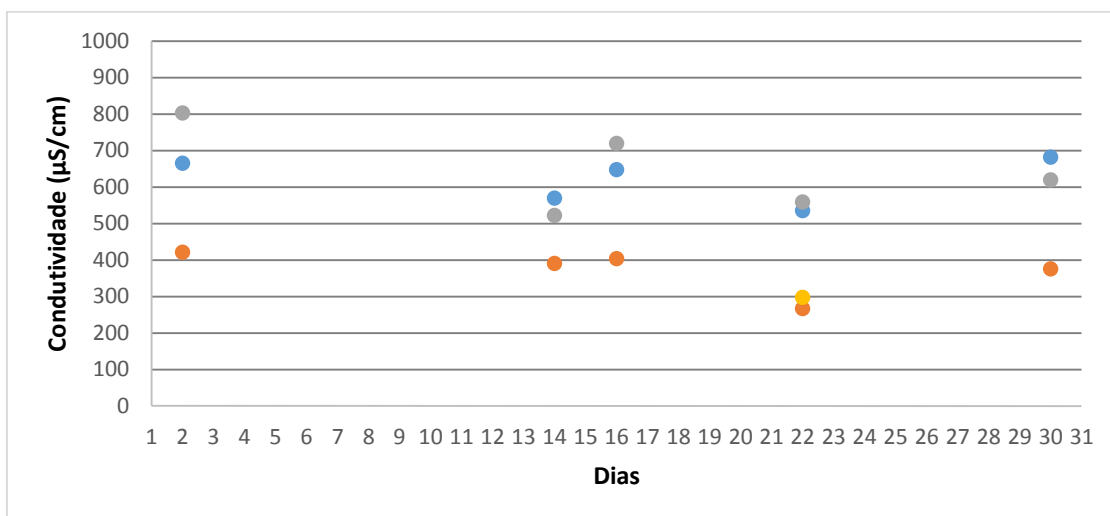


Figura 11.2- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de outubro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 µS/cm).

## 11.3. Novembro 2014

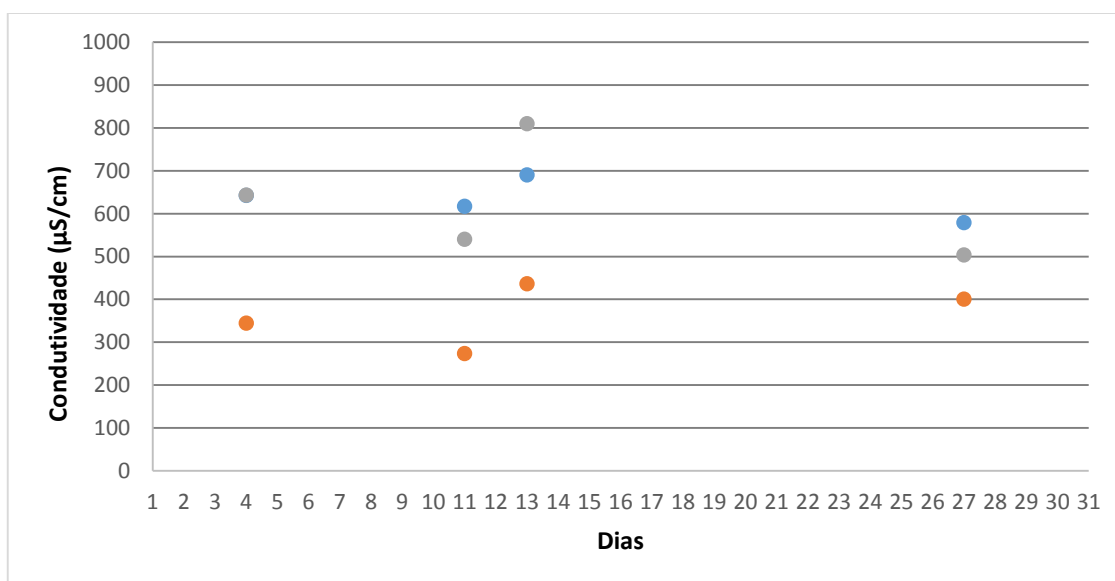


Figura 11.3- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de novembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000 µS/cm).

#### 11.4. Dezembro 2014

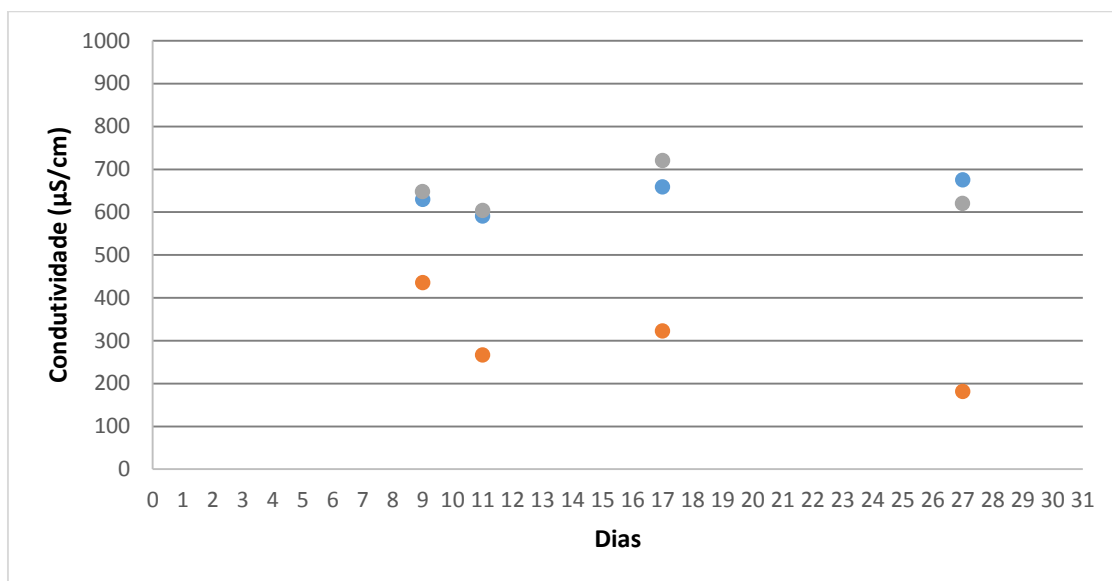


Figura 11.4- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de dezembro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000  $\mu\text{S/cm}$ ).

#### 11.5. Janeiro 2015

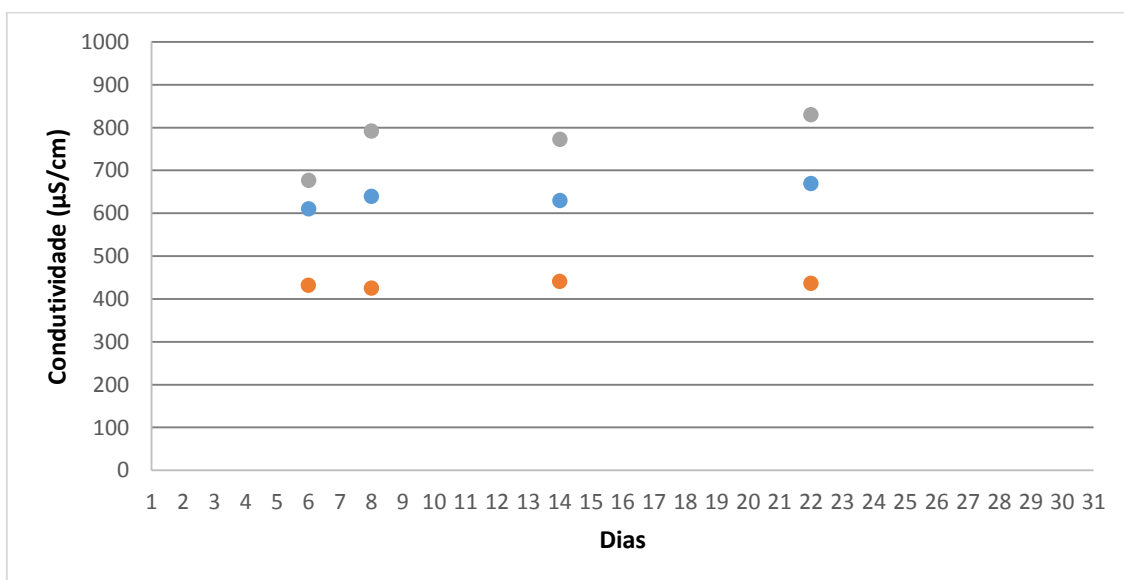


Figura 11.5- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de janeiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000  $\mu\text{S/cm}$ ).



## 11.6. Fevereiro 2015

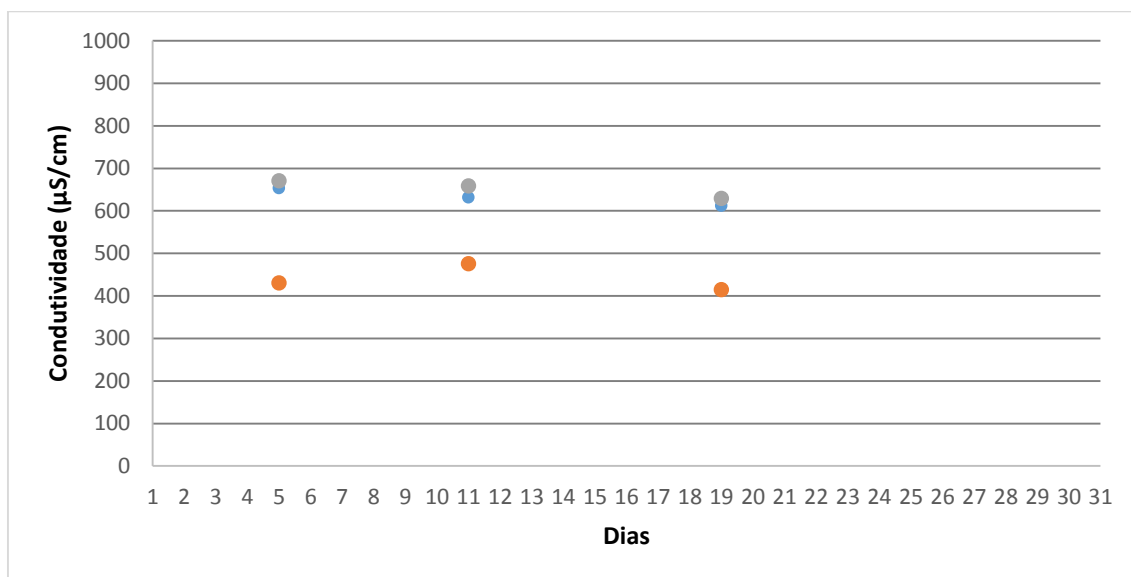


Figura 11.6- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de fevereiro. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000  $\mu$ S/cm).

## 11.7. Março 2015

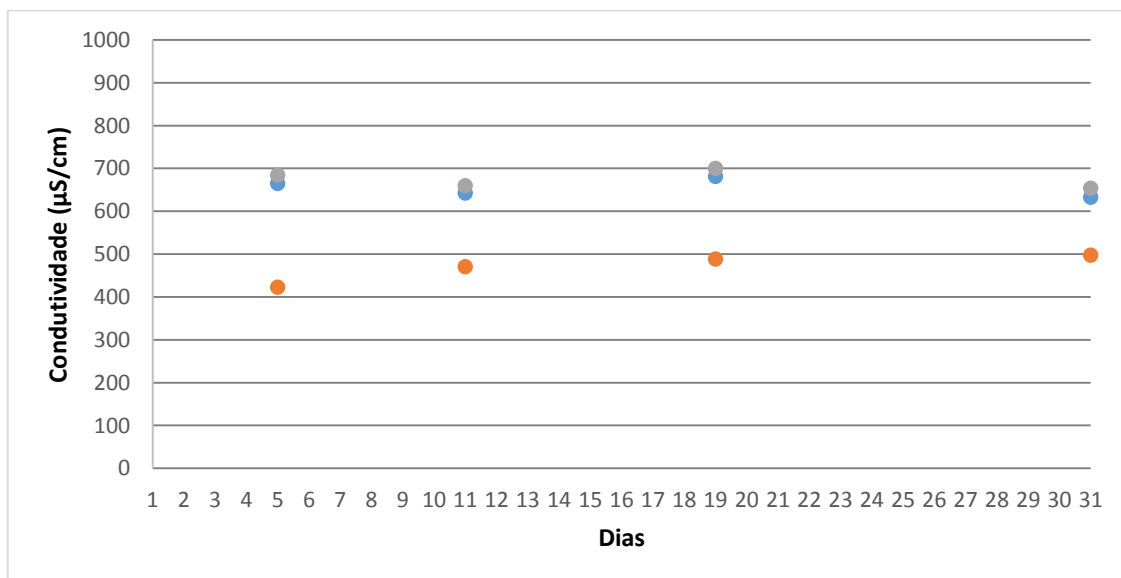


Figura 11.7- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de março. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000  $\mu$ S/cm).

## 11.8. Abril 2015

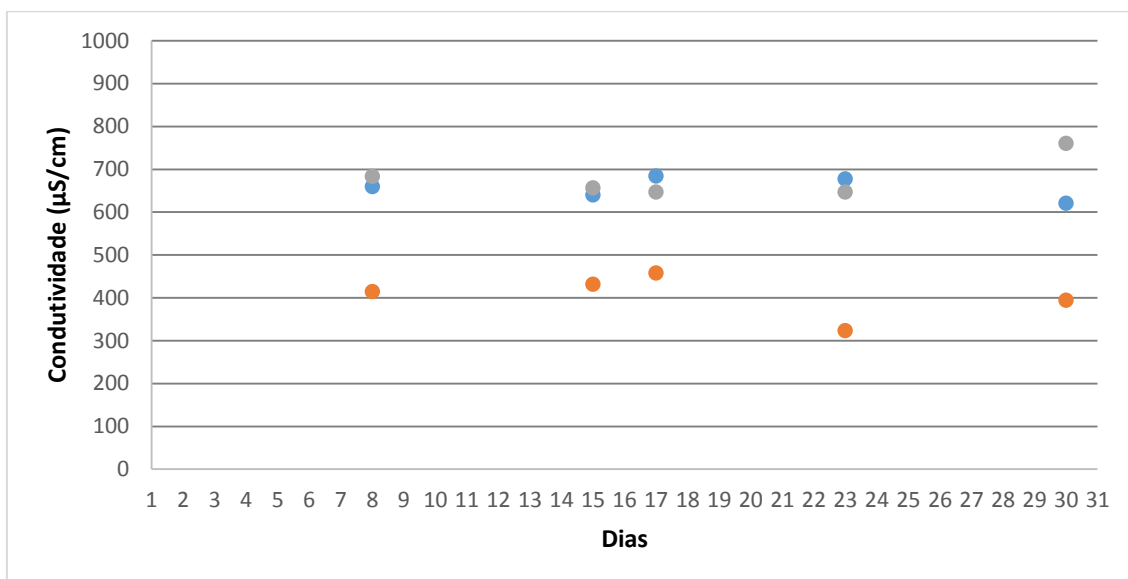


Figura 11.8- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de abril. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000  $\mu$ S/cm).

## 11.9. Maio 2015

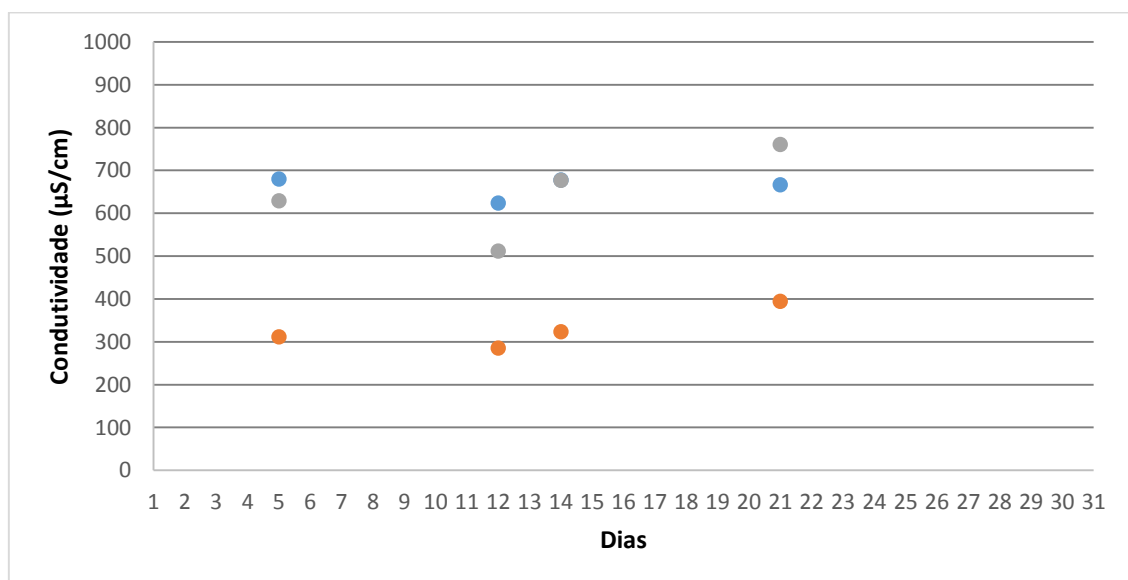


Figura 11.9- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de maio. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.o 236/98 (condutividade= 1000  $\mu$ S/cm).

## 11.10. Junho 2015

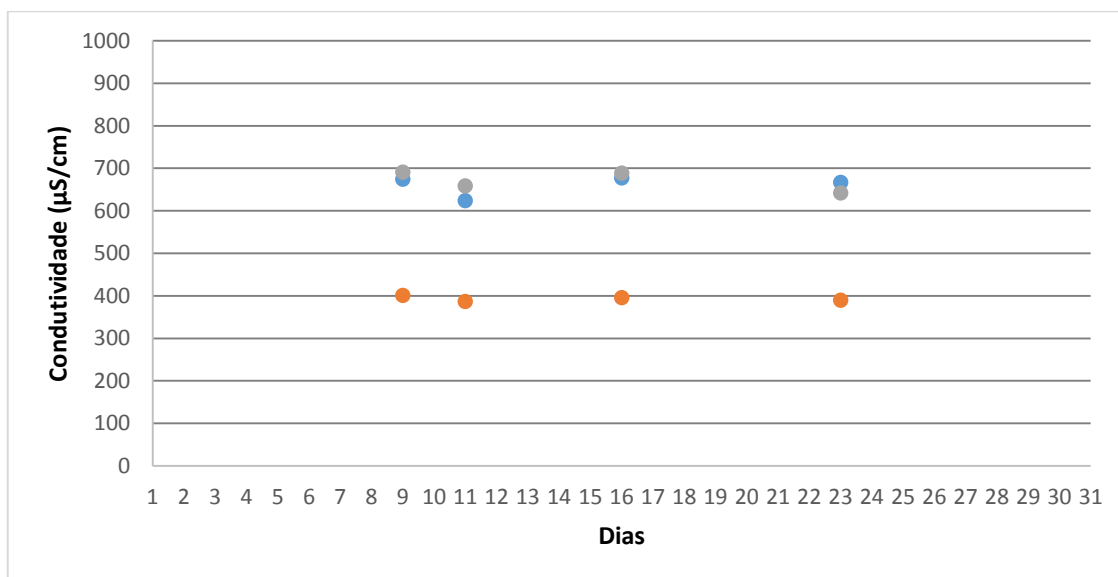


Figura 11.10- Valores de condutividade dos 3 furos estudados para o mês de junho. Encontramos a azul, laranja e cinzento os valores para o furo RA1, RA2 e RA3 respetivamente. O valor máximo da escala foi estabelecido de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98 (condutividade= 1000 µS/cm).

Para estudar a possível relação entre os níveis de nitratos e os valores de condutividade recorreu-se a testes estatísticos de correlação (Microsoft® Excel, 2013). O índice de correlação entre os valores de condutividade e nitratos são apresentados na Tabela 11.1.

Tabela 11.1- Resultados dos testes estatísticos de correlação para os três furos (Microsoft® Excel, 2013).

Furo	Índice de correlação
RA1	0,129
RA2	-0,105
RA3	0,060

De acordo com a tabela 11.1 verifica-se que os valores do índice de correlação entre a condutividade e a concentração de nitratos registada nos diferentes furos não é significativa, isto indica que a condutividade é independente das variações de concentração de nitratos pelo que, na ocorrência de contaminação, esta não iria ter impacto sobre a condutividade da água dos aquíferos.

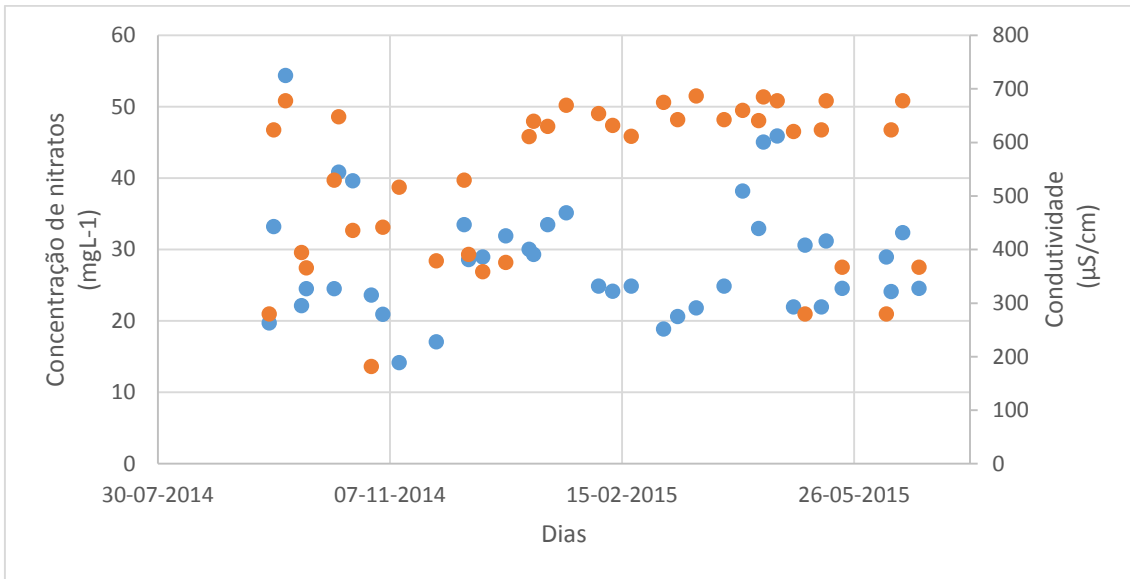


Figura 11.11- Gráfico relativo ao furo RA1 de comparação entre os valores de concentração de nitratos e de condutividade. A azul está representada a concentração de nitratos e a laranja a condutividade.

Ao analisar o gráfico representado na Figura 11.11 conclui-se que não se observa relação entre os níveis de condutividade e concentração de nitratos.

## 12. Análise de metais e semi-metais

Para o estudo da presença de metais na água do aquífero que abastece o furo RA1 foram selecionadas 9 amostras de modo a reparti-las pelas diferentes épocas do ano. As amostras foram analisadas por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS) tanto em modo de “no gas” como utilizando hélio como gás de ionização. No modo “no gas” é introduzido como gás de ionização o argon, enquanto que no modo hélio recorre-se ao hélio, isto permite estudar qual dos gases garante a melhor leitura. Escolheu-se o modo de injeção que apresentou melhores resultados para cada gás e realizou-se o estudo destes, estando as concentrações obtidas representadas nos seguintes gráficos.

### 12.1. Berílio

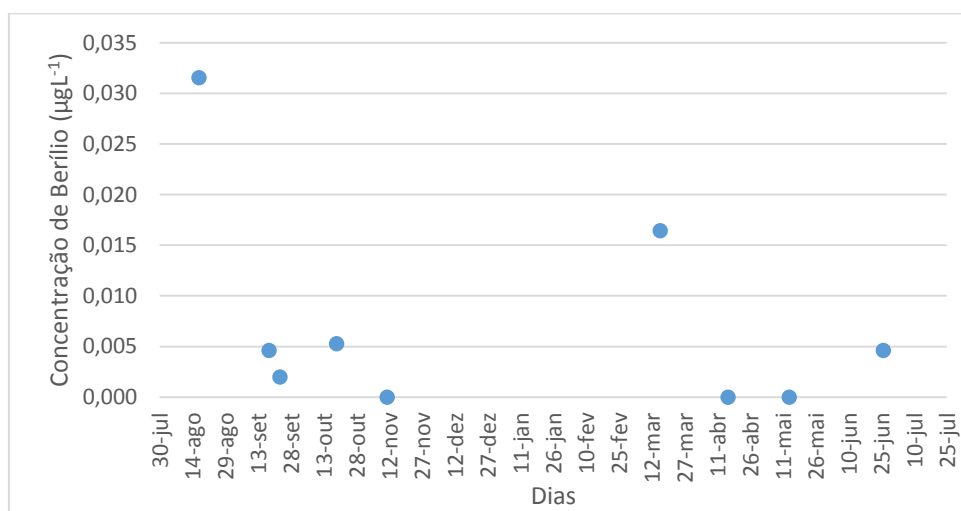


Figura 12.1- Concentrações para o berílio em modo “no gas” (VMA= Não estipulado).

A concentração normal de berílio encontrada em fontes de água naturais para consumo encontra-se abaixo dos  $10 \text{ ngL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados se encontram abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.2. Boro

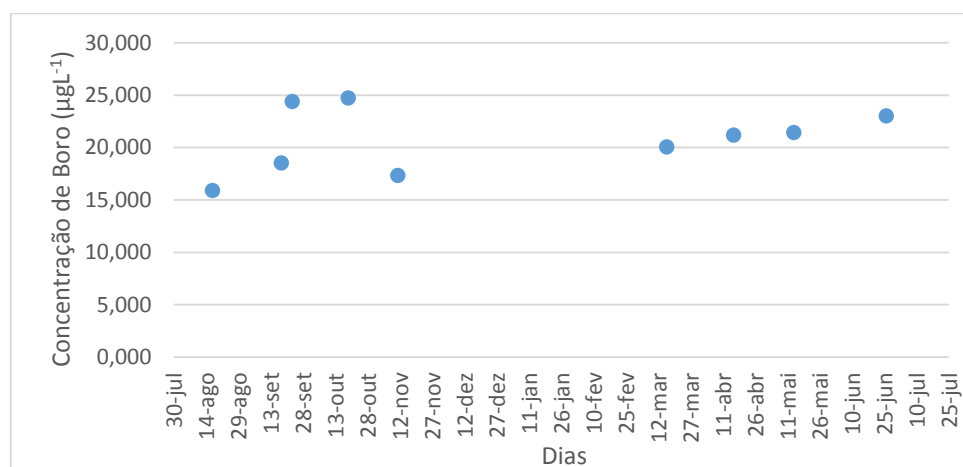


Figura 12.2- Concentrações para o boro em modo “no gas” (VMR= 1 mgL<sup>-1</sup>).

A concentração normal de boro encontrada em fontes de água naturais para consumo está entre os 0,2 e 0,4 mgL<sup>-1</sup> (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.3. Vanádio

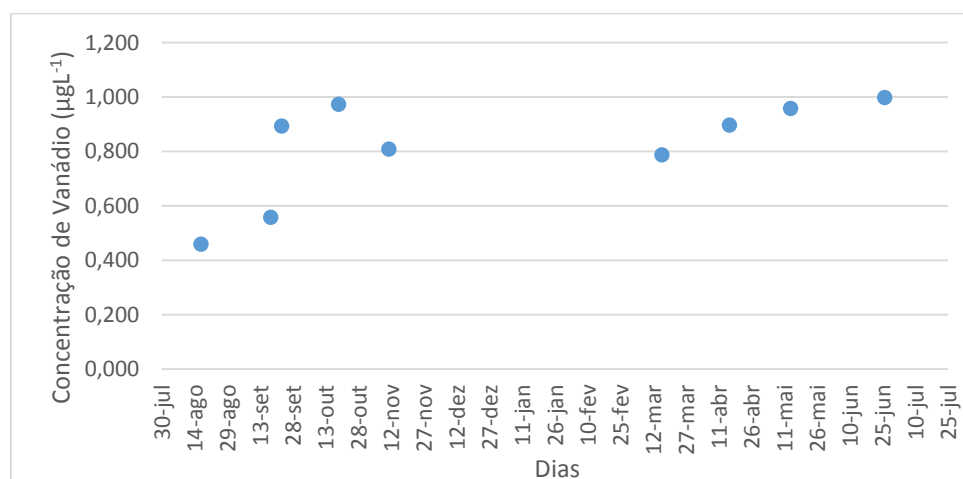


Figura 12.3- Concentrações para o vanádio usando hélio (VMA= Não estipulado).

A concentração normal de vanádio encontrada em fontes de água naturais para consumo está entre os 1-6 µgL<sup>-1</sup> (Davies & Bennet, 1983), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.4. Crómio

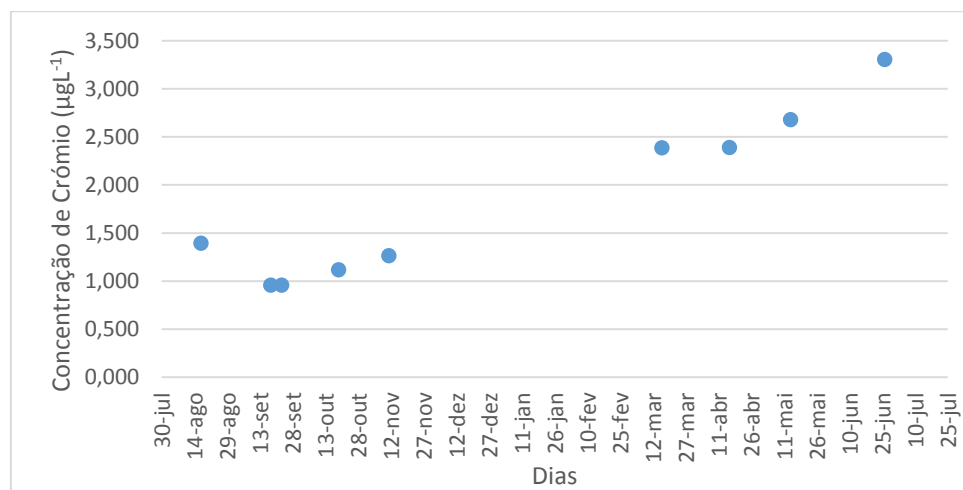


Figura 12.4- Concentrações para o crómio usando hélio (VMA= 0,05 mgL<sup>-1</sup>).

A concentração normal de crómio encontrada em fontes de água naturais para consumo está abaixo dos 2 µgL<sup>-1</sup> (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos verifica-se que em cerca de metade das análises se encontraram valores acima do valor normal, mas ainda bastante inferiores ao VMA, pelo que não apresenta qualquer risco para a saúde humana.

## 12.5. Manganês

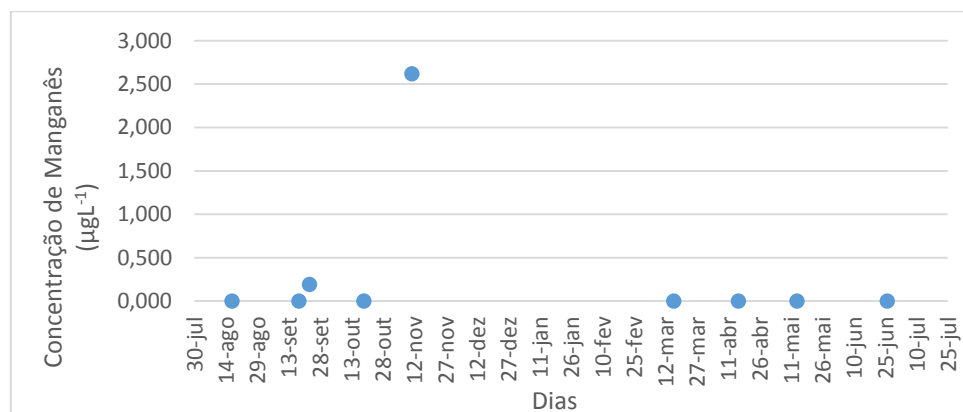


Figura 12.5- Concentrações para o manganês usando hélio (VMA= Não estipulado).

A concentração normal de manganês encontrada em fontes de água naturais para consumo está entre os 1-200 µgL<sup>-1</sup> (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, à exceção de um dia que se encontra dentro o intervalo considerado normal, descarta-se a possibilidade de contaminação.

## 12.6. Ferro

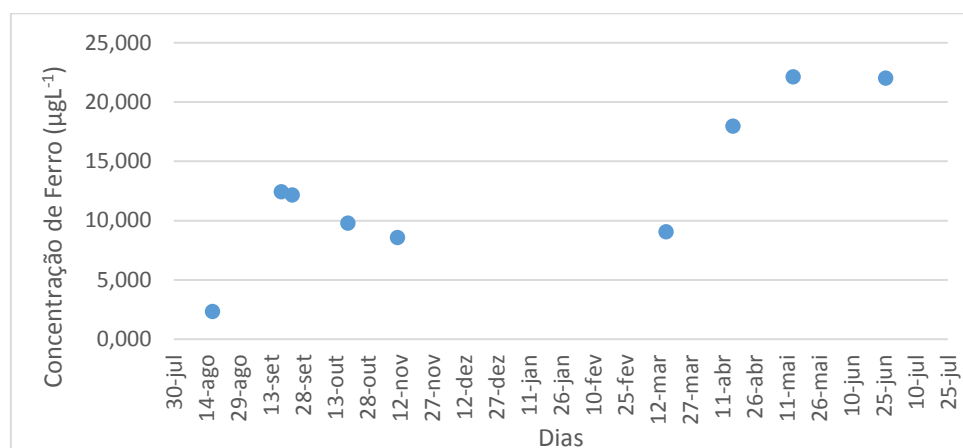


Figura 12.6- Concentrações para o ferro em modo “no gas” (VMA= 2 mgL<sup>-1</sup>).

A concentração normal de ferro encontrada em fontes de água naturais para consumo encontra-se perto dos 0,3 mgL<sup>-1</sup> (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.7. Cobalto

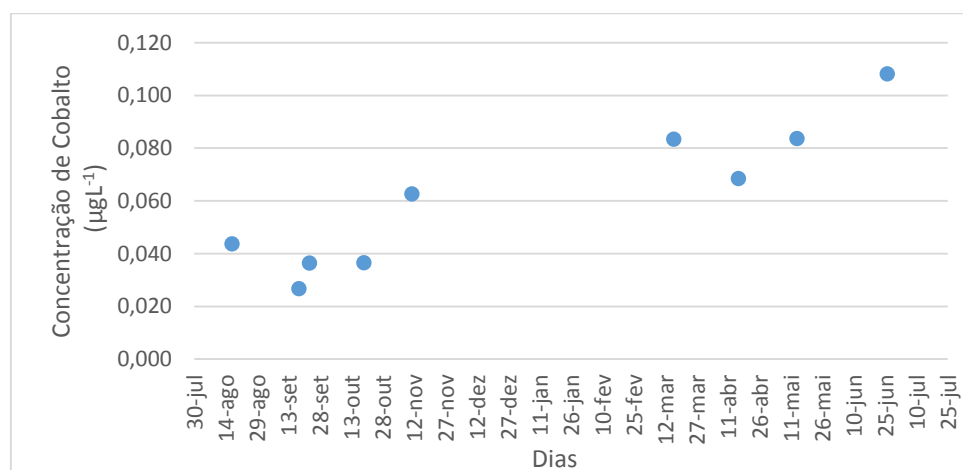


Figura 12.7- Concentrações para o cobalto usando hélio (VMA= Não estipulado).

A concentração normal de cobalto encontrada em fontes de água naturais para consumo está entre os 1-10 µgL<sup>-1</sup> (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, à exceção de um dia que se encontra dentro o intervalo considerado normal, descarta-se a possibilidade de contaminação.



## 12.8. Níquel

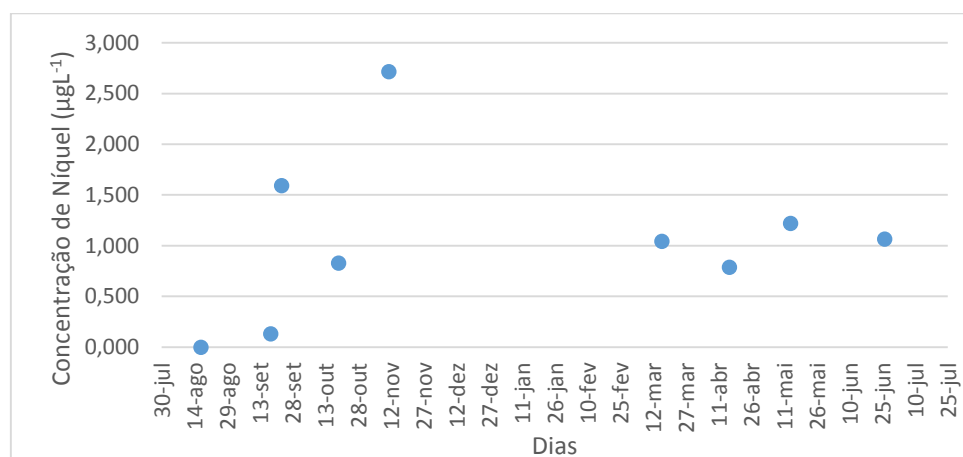


Figura 12.8- Concentrações para o níquel usando hélio (VMA= Não estipulado).

A concentração normal de níquel encontrada em fontes de água naturais para consumo está abaixo dos  $0,02 \text{ mgL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos, conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, à exceção de um dia que se encontra dentro o intervalo considerado normal, descarta-se a possibilidade de contaminação.

## 12.9. Cobre

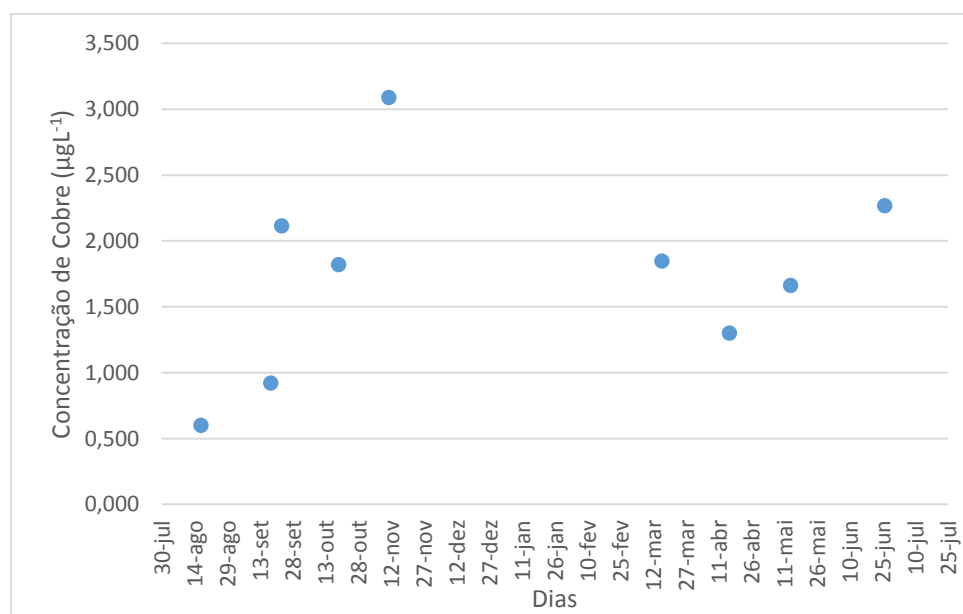


Figura 12.9- Concentrações para o cobre usando hélio (VMR=  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ ).

A concentração normal de cobre encontrada em fontes de água naturais para consumo está abaixo dos  $5 \mu\text{gL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.10. Zinco

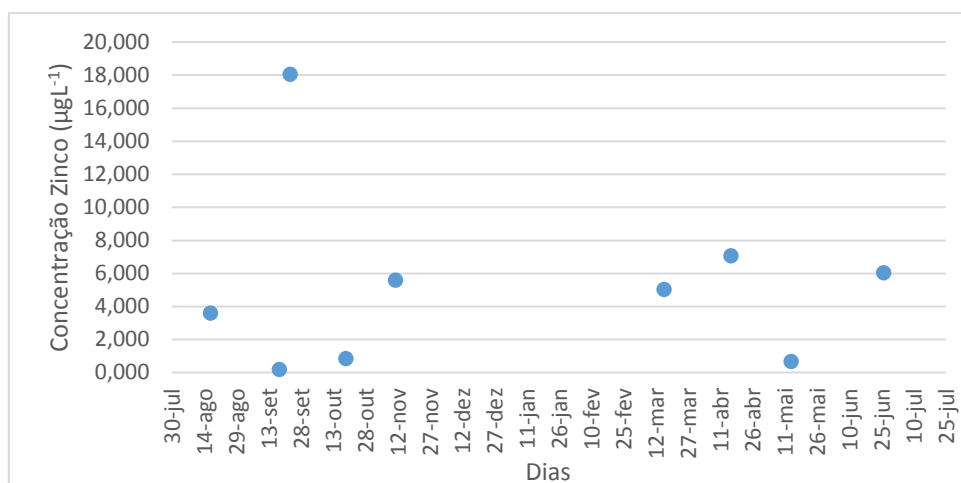


Figura 12.10- Concentrações para o zinco em usando hélio (VMA=  $5 \text{mgL}^{-1}$ ).

A concentração normal de zinco encontrada em fontes de água naturais para consumo está bastante abaixo dos  $0,01 \text{mgL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.11. Arsénio

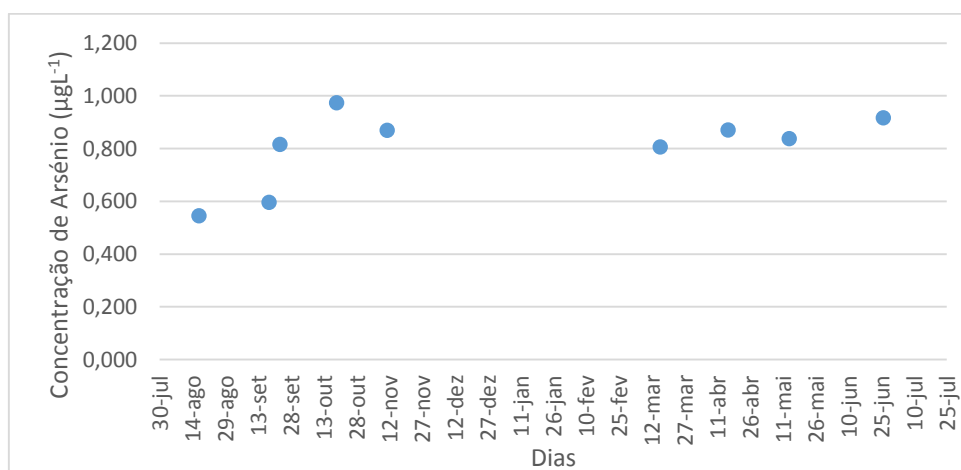


Figura 12.11- Concentrações para o arsénio em modo usando hélio (VMA=  $0,05 \text{mgL}^{-1}$ ).

O arsénio encontra-se normalmente em concentrações entre. A concentração normal de selénio encontrada em fontes de água naturais para consumo está entre 1 e 2  $\mu\text{gL}^{-1}$ , com exceção de zonas com atividade vulcânica (Welch et al., 1988), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.12. Selénio

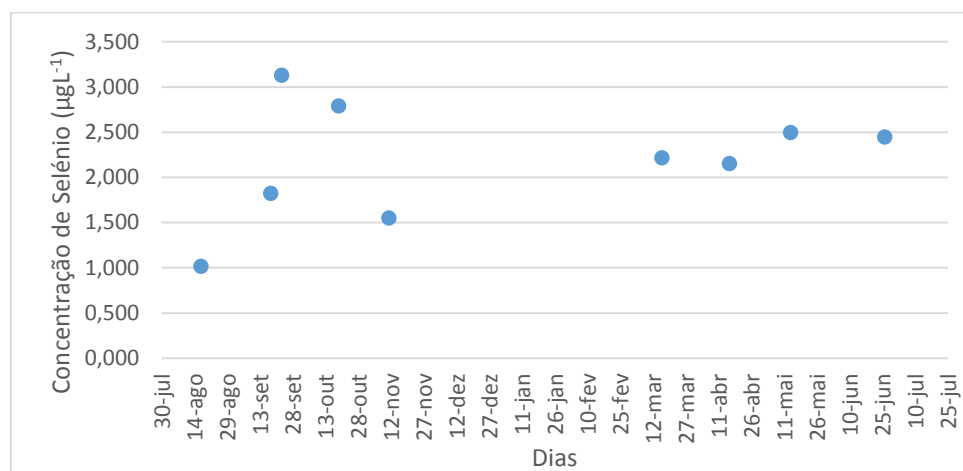


Figura 12.12- Concentrações para o selénio usando hélio (VMA= 0,01  $\text{mgL}^{-1}$ ).

A concentração normal de selénio encontrada em fontes de água naturais para consumo está bastante abaixo dos 0,01  $\text{mgL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados se encontram abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 12.13. Cádmio

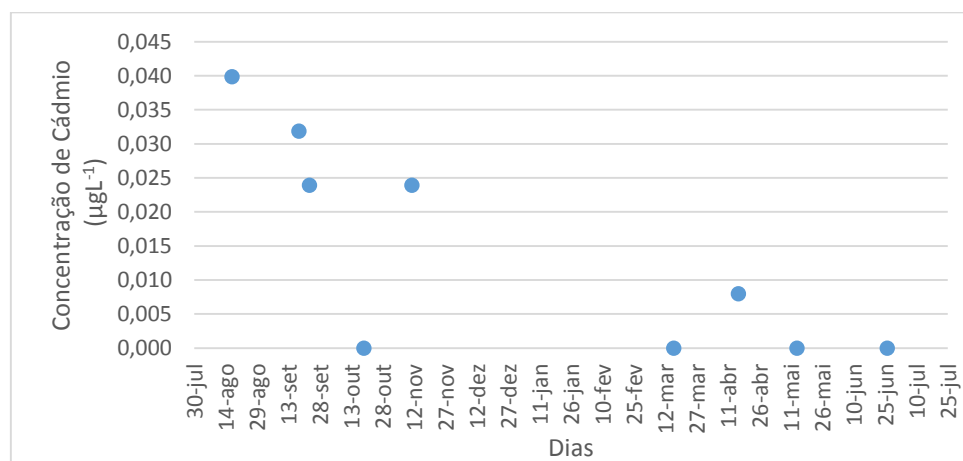


Figura 12.13- Concentrações para o cádmio usando hélio (VMA= 0,01  $\text{mgL}^{-1}$ ).

A concentração normal de cádmio encontrada em fontes de água naturais para consumo abaixo dos  $1 \mu\text{gL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

### 12.14. Bário

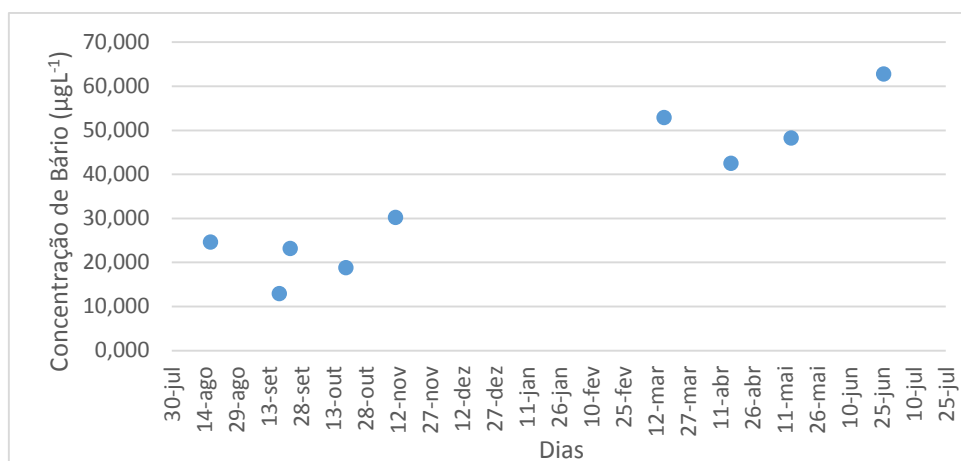


Figura 12.14- Concentrações para o bário usando hélio (VMA=  $1 \text{ mgL}^{-1}$ ).

A concentração normal de bário encontrada em fontes de água naturais para consumo abaixo dos  $600 \mu\text{gL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

### 12.15. Chumbo

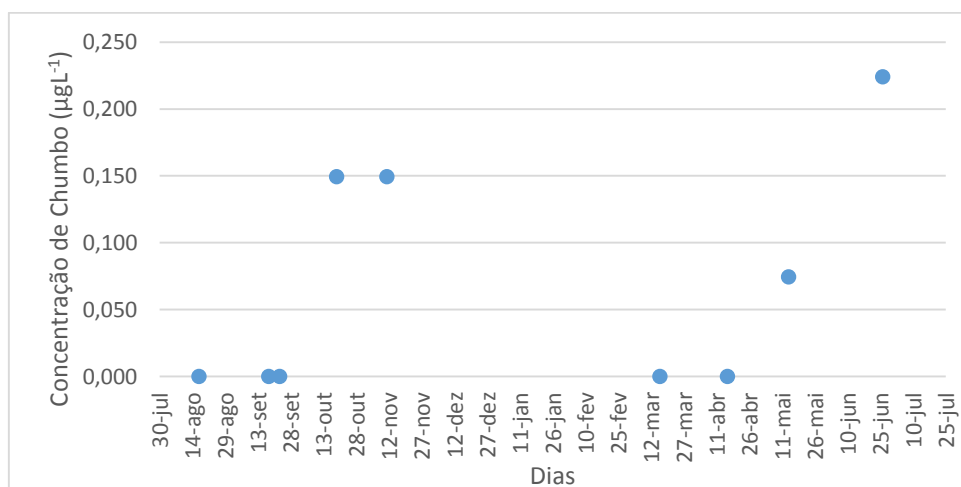


Figura 12.15- Concentrações para o chumbo usando hélio (VMA=  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ ).

A concentração normal de chumbo encontrada em fontes de água naturais para consumo está abaixo dos  $5 \mu\text{gL}^{-1}$  (WHO, 2003), atendendo aos resultados obtidos conclui-se que os níveis registados encontram-se abaixo do valor normal, pelo que se descarta a possibilidade de contaminação.

## 13. Métodos de tratamento de contaminação de nitrato

Como referido os nitratos são um contaminante comum, especialmente em áreas agrícolas, surge portanto a necessidade de encontrar métodos de tratamento para combater este fenómeno. A primeira medida passa pela prevenção de contaminação (Schmoll et al., 2006), isto engloba: o controlo da fertilização das plantações, reduzindo a quantidade utilizada de forma a não saturar os solos, a alienação apropriada de dejetos animais e a localização de descargas industriais.

Quando a prevenção não é suficiente é necessário aplicar técnicas de tratamento adequadas. Por norma as estações de tratamento de água não possuem sistemas de tratamento específico de nitratos, mas quando surge a necessidade existe um conjunto de técnicas apropriadas.

### 13.1. Desnitrificação por troca iónica

Nesta técnica a água é forçada a atravessar uma matriz de resina sintética que vai promover a remoção de aniões e substituí-los pela quantidade equivalente de cloro. Tendo em conta a fórmula molecular do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) este fica exposto a esta resina e é então substituído por cloro. Após a capacidade de troca da resina atingir a sua capacidade máxima esta é exposta a cloreto de sódio de forma a restaurar a suas capacidades. Esta técnica apresenta ainda assim algumas fragilidades, o facto de a sua afinidade para sulfato ser superior a nitrato leva a que a remoção de nitratos seja mais lenta e obrigue a um maior número de restaurações da resina, visto esta ficar saturada com sulfatos e não remover totalmente todo o nitrato presente. A aplicação de resinas específicas para nitratos apresenta-se como uma solução viável, apresentando apenas a desvantagem de ser necessário adaptar todo o sistema.

Hekmatzadeh *et al* estudaram a capacidade de remoção com recurso a uma resina macroporosa fortemente aniónica, com poros compreendidos entre os 0,4 e 0,5 mm de diâmetro, contendo para troca iões de cloro, tendo obtido um índice de remoção máximo de aproximadamente 50%.

Oh *et al* sintetizaram uma membrana específica de nitratos de poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene) (PVTB) e cobrindo-a com uma resina polieletrólítica contendo 1-Bromobutano, 1-Bromo-2-metilpropano, 1-Bromo-3-metilpropano e 1-Bromopentano, este sistema mostrou ter uma seletividade superior para o nitrato do que para os competidores mais comuns, como os iões de cloro e sulfatos.

## 13.2. Desnitrificação biológica

A desnitrificação biológica faz uso da capacidade de determinadas bactérias em utilizar nitrato para respiração em condições anóxicas. Isto é possível graças à capacidade das bactérias em reduzirem o nitrato em azoto gasoso. Esta técnica é possível tanto com recurso a bactérias heterotróficas e autotróficas, pelo que é ideal para o tratamento de águas subterrâneas.

Liang *et al* estudaram a capacidade de remoção de nitratos utilizando o processo de Anammox (oxidação anaeróbia de amónia) e utilizando bactérias AAOB (bactérias anaeróbias com capacidade de oxidar amónia). Este esquema de remoção tem como base a seguinte equação:

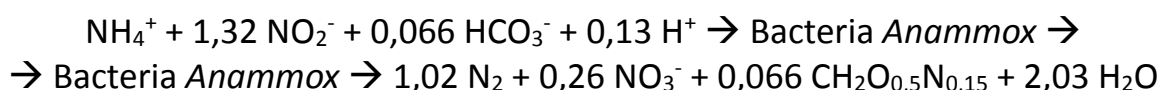


Figura 13.1- Equação da reação de conversão de amónia a nitrato realizado por bactérias anaeróbias.

Verifica-se através da equação que através do consumo de amónia e nitritos obtém-se 1,02 moles de azoto e apenas 0,26 moles de nitratos, é por isso possível recorrer numa primeira instância a bactérias AAOB que pelo consumo de ácidos gordos voláteis tem capacidade de reduzir o nitrato a amónia e nitritos, e numa segunda instância consumir o nitrato e amónia obtidos, libertando para o meio uma menor quantidade de nitratos que a utilizada inicialmente. Os autores conseguiram obter índices de remoção máximos de 89%.

## 13.3. Redução eletroquímica

O tratamento eletroquímico de águas contaminadas com nitratos tem surgido recentemente como uma alternativa aos métodos convencionais devido à sua facilidade de instalação, baixo custo de aplicação e elevada capacidade de remoção. Este método baseia-se nas reações redox promovidas pela aplicação de eléctrodos mono ou bipolares às massas de água a tratar. Neste método é preparado um reator no qual é inserido um conjunto de eléctrodos que vão estar em contacto direto com a água, em seguida é inserido nos eléctrodos um potencial elétrico que vai promover a reação redox da espécie constituinte dos eléctrodos, o nitrato presente na água vai ser reduzido resultando na formação de óxido nítrico (NO) e libertação de azoto gasoso, o óxido nítrico é posteriormente transformado em amónia através da reação com o hidrogénio produzido

na eletrólise da água. Kim *et al* recorreram a um sistema constituído por elétrodos de ferro, estes elétrodos promovem a reação entre os pares redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e vão promover a redução do nitrato a óxido nítrico através da oxidação do  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , este sistema garantiu um índice de remoção de aproximadamente 100%.

### 13.4. Redução catalítica

O sistema de redução catalítica permite a remoção de nitratos através da sua redução a azoto na presença de um catalisador. O nitrato é inserido no sistema e colocado em contacto com um redutor (amónia ou ureia) e oxigénio, a mistura passa então por um conjunto de suportes no qual está adsorvido o catalisador, promovendo a reação onde o nitrato vai ser reduzido a azoto com libertação de água e/ou dióxido de carbono. As reações catalíticas dão-se sobre um suporte normalmente na forma de matrizes ou de esferas, estes podem ser diversos materiais, sendo o mais comum a alumina (Ali *et al*, 2014). Os catalisadores mais comuns são os de origem metálica como o vanádio, molibdénio e o ferro, sendo que nos últimos anos os metais preciosos, como o ouro e a prata, têm sido amplamente estudados (Gauthard *et al*, 2003). Os metais preciosos por si só não tem capacidade de reduzir os nitratos pelo que se adiciona um segundo metal, normalmente o cobre, que vai ativar o metal preciosa pela formação de um catalisador bimetálico (Gauthard *et al*, 2003). Costas *et al* utilizaram como suporte esferas  $\gamma$ -alumina de 3 mm revestidas com óxido de titânio e conseqüentemente expostas a uma solução de paládio e cobre, com promoção da formação do catalisador bimetálico, os autores conseguiram obter taxas de conversão de nitratos de aproximadamente 90%.

### 13.5. Escolha do sistema de tratamento apropriado de acordo com o panorama do furo RA1

Atualmente não existe sistema específico de tratamento para nitratos, sendo que a cloragem é o único tratamento aplicado nas águas recolhidas dos furos RA2 e RA3. Na eventualidade de ser necessário a reativação do furo RA1 surge a necessidade de aplicar um tratamento específico às águas. Dentro das opções estudadas as opções mais atraentes são a desnitrificação biológica e a redução eletroquímica, a primeira é especialmente atrativa pois tendo em conta que a Aldeia da Luz é maioritariamente um espaço rural a construção de leitos ou reatores não criaria problema e seria um sistema de fácil instalação, apresenta o ponto negativo de demorar mais tempo a estar funcional



devido à necessidade de ajustar as condições ideais à proliferação e respiração bacteriana. A segunda opção é também ela de fácil instalação e oferece uma maior rapidez ao nível do seu desempenho, mas o facto de ser um método ainda em desenvolvimento e que não foi amplamente estudado poderá oferecer alguns desafios ao nível de otimização.

## 14. Conclusões

A avaliação dos resultados obtidos neste trabalho permitiu concluir relativamente ao furo RA1, que este apenas apresentou uma contaminação pontual no dia 23 de setembro de 2014, registando uma concentração de nitratos de  $54,3 \text{ mgL}^{-1}$ . Assim, podemos assumir que este furo está exposto a contaminação por nitratos apenas em determinados momentos do ano, os quais possivelmente coincidem com a aplicação de fertilizantes nas culturas (ex. vinhas) na zona envolvente ao furo.

Quanto à precipitação e condutividade quer por análise estatística quer por análise gráfica é possível concluir que não existe qualquer influência entre as variáveis.

A quantificação de metais e semi-metais permitiu concluir que não existe qualquer tipo de contaminação, nas amostras de água recolhidas, em relação a todos os elementos avaliados.

Na eventualidade de surgir a necessidade de aplicar tratamento a águas contaminadas na Aldeia da Luz, os sistemas de tratamento por desnitrificação biológica e redução eletroquímica parecem ser os que se apresentam como as opções mais atraentes.

Ao analisar toda a informação retirada pode concluir-se que o furo RA1 não aparenta estar contaminado de forma a causar embaraço ao seu funcionamento, podendo as contaminações pontuais serem facilmente resolvidas com recurso a tratamento adequado, quer através de redução eletroquímica quer por desnitrificação biológica.

## 15. Bibliografia

Agarwal, S.K., Tiwari, S.C., Dash, S.C., Spectrum of poisoning requiring hemodialysis in a tertiary care hospital in India, *International Journal of Artificial Organs*, 16 (1993), pp. 20–22;

Ali, E., Rahman, M., Sarkar, S.M, Hamid, S.B.A., Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions, *Journal of Nanomaterials*, 2014, pp. 1-23;

Almeida, C.; Mendonça, J. J. L.; Jesus, R.M. & Gomes, A. J. (2000). *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental*. INAG / CGUL, Lisboa. P. 661;

Ambrose, A.M. (1976). Long term toxicologic assessment of nickel in rats and dogs. *Journal of Food Science and Technology*, 13 (1976), pp. 181–187;

ATSDR, Toxicological profile for arsenic (update). Atlanta, GA, United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000;

Bhowmick, S., Kundu, A.K., Adhikari, J., Chatterjee, D., Iglesias, M., Nriagu, J., Mazumder, D.N.G., Shomar, B., Chatterjee, D., Assessment of toxic metals in groundwater and saliva in an arsenic affected area of West Bengal, India: A pilot scale study, *Environmental Research*, 142 (2015), pp. 328–336;

Costas L. Constantinou, Costas N. Costa , Efstathiou, A.M., Catalytic removal of nitrates from waters, *Catalysis Today*, 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes(EAAOP-2), 151 (2010), pp. 190-194;

Cousins, R.J., Hempe, J.M., Zinc. In: Brown ML, ed. *Present knowledge in nutrition*. Washington, DC, International Life Sciences Institute, 1990;

Da Lio, C., Carol, E., Kruse, E., Teatini, E., Tosi, L., Saltwater contamination in the managed low-lying farmland of the Venice coast, Italy: An assessment of vulnerability, *Science of The Total Environment*, 533 (2015), p.p. 356–369;

Censos, P1 – População residente, população presente, famílias, alojamentos e edifícios, Instituto Nacional de Estatística, 2011;

Downard, K., Mass Spectrometry: A Foundation Course, The Royal Society of Chemistry: UK 2004, Chapter 3, Volume 2, Issue 4, 2014, pp. 2162–2169

Davies, D.J.A. & Bennett, B.G., Exposure commitment assessments of environmental pollutants. London, University of London Monitoring Assessment and Research Centre, 1983, Vol. 3 (MARC Report No. 30);

Elinder C.G., Zinc. In: Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, eds. Handbook on the toxicology of metals, 2nd ed. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1986, pp. 664-679

FAO/WHO, Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva, World Health Organization, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (WHO Food Additives Series No. 35), 1996;

Fisch R.O., Potential toxicity of iron overload in successive generations of rats. American journal of clinical nutrition, 28 (1975), pp. 136-139.

Galloway, J.N., Leech, A.M., Bleeker, A., Erisman, J.W., A chronology of human understanding of the nitrogen cycle, Royal Society Publishing, Phil. Trans. R. Soc. B 368, 2013;

Hekmatzadeh, A.A., Karimi-Jashani. A., Talebbeydokhti, N., Kløve, B., Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments, Desalination, 284 (2012), pp. 22-31;

Herbert, C., Johnstone, R., Mass Spectrometry Basics, CRC Press LLC, 2003, pp. 183-200;

Högberg J, Alexander J (1986) Selenium. In: Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, eds. Handbook on the toxicology of metals, 2nd ed. Vol. 2. Amsterdam, Elsevier, pp. 482–520;

IPCS Arsenic and arsenic compounds. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 224), 2001;

Já, J., El, K., Integrated criteria document chromium: effects. Appendix. Bilthoven, Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Protection, 1990.

Kendall, C., Tracing nitrogen sources and cycling in catchments, *Isotope Tracers Catchment Hydrology*, 1 (1998), pp. 519–576;

Han-Ki, K., Joo-Young, J., Han-Na, C., Joo-Yang, P., Kinetics of nitrate reduction with the packed bed iron bipolar electrode, *Separation and Purification Technology*, 152 (2015), pp. 140–147;

Kostial, K., Effect of a metal mixture in diet on the toxicokinetics and toxicity of cadmium, mercury, and manganese in rats, *Toxicology and Industrial Health*, 5 (1989), pp. 685–698;

Lagerström, M.E., Field, M.P., Séguret, M., Fischer, L., Hann, S., Sherrell, R.M., Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program, *Marine Chemistry*, 155 (2013), p.p. 71–80;

Lendowski, L., Färber, H., Holy, A., Darius, A., Ehrich, B., Wippermann, C., Kűfner, B., Exner, M., Accidental contamination of a German town's drinking water with sodium hydroxide, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218 (2015), p.p. 366–369;

Yuhai, L., Dong, L., Xiaojing, Z., Huiping, Z., Yin, Y., Jie, Z., Nitrate removal by organotrophic anaerobic ammonium oxidizing bacteria with C2/C3 fatty acid in upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Bioresource Technology*, 193 (2015), pp. 408-414;

Maathuis, F., Physiological functions of mineral nutrients, *Current Opinion in Plant Biology*, 12 (2009), pp. 250-258;

MacKenzie, R.D., Chronic toxicity studies. II. Hexavalent and trivalent chromium administered in drinking water to rats, *Archives of industrial health*, 18 (1958), pp. 232-234;

Masclaux-Daubresse, C., Daniel-Vedele, F., Dechorgnat, J., Chardon, F., Gaufichon, L., Suzuki, A., Nitrogen uptake, assimilation and remobilization in plants: challenges for sustainable and productive agriculture, *Annals of Botany*, 105 (2009), Pp. 1141-1157;

Mesinga, T.T., Speijers, G.J.A., Meulenbelt, J., Health implications of exposure to environmental nitrogenous compounds, *Toxicological Reviews*, 22 (2003), pp. 41-51;

Meyer, C., Stitt, M., Nitrate reductase and signaling, *Plant nitrogen*, 2001, pp. 37-59.

NTP, Toxicology and carcinogenesis studies of boric acid (CAS no. 10043-35-3) in B6C3F1 mice (food studies) Research Triangle Park, NC, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, National Toxicology Program (NTP Technical Report Series No. 324), 1987;

Oh, C., Hwang, C., Hwang, T., Synthesis of a quaternarized poly(vinylimidazole-co-trifluoroethylmethacrylate-co-divinylbenzene) anion-exchange membrane for nitrate removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014), pp.- 2162-2169;

Rosenfeld, I., Beath, O.A., Selenium, geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition. New York, NY, Academic Press, 1964;

Sax, N.J., Lewis Jr, R.J., Dangerous properties of industrial materials, 7th ed. New York, NY, Van Nostrand Reinhold, 1989;

Showers, J.W., Genna, B., McDade, T., Bolich, R., Fountain, J.C., Nitrate contamination in groundwater on an urbanized dairy farm, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008), pp. 4683-4688;

Stocchi, E., Industrial Chemistry, Ellis Horwood Series in Applied Science and Industrial Technology, Ellis Horwood Ltd, August 1990;

Wakida, F.T., Lerner, D.L., Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study, *Water Res.*, 39 (2005), pp. 3-16;

Welch, A.H., Lico, M.S., Hughes, J.L., Arsenic in ground water of the western United States. *Ground Water*, 26 (1988), pp. 333-347;

WHO, Nitrate and nitrite in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2011.

## Anexo A- Calibração do eletrodo específico de nitratos

Tabela A1 – Valores de mV obtidos para o traçado da reta de calibração.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	log da Concentração de nitratos	mV
1	0	114
10	2,302585093	79
25	3,218875825	60
50	3,912023005	44
100	4,605170186	27

Tabela A2- Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões de nitrato.

### SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9934
R Square	0,9868
Adjusted R Square	0,9824
Standard Error	4,4501
Observations	5

ANOVA					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	4447,389	4447,389	224,572	0,001
Residual	3	59,411	19,804		
Total	4	4506,800			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	117,223	4,025	29,126	0,000	104,414	130,031	104,414	130,031
X Variable 1	-18,671	1,246	-14,986	0,001	-22,636	-14,706	-22,636	-14,706



## Anexo B- Calibração do espectrômetro

Tabela B1 – Constituição dos padrões utilizados para calibração do espectrômetro.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	Água ultrapura (mL)	Solução mãe 1000 mgL <sup>-1</sup> (mL)
0,5	99,95	0,05
1	99,9	0,1
2	99,8	0,2
4	99,6	0,4
5	99,5	0,5
10	99	1

Tabela B2 – Valores de mV obtidos para o traçado da reta de calibração.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	Absorvância
0,5	0,074
1	0,135
2	0,284
4	0,52
5	0,617
10	1,217

Tabela B3- Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões de nitrato.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,999479128
R Square	0,998958527
Adjusted R Square	0,998698158
Standard Error	0,126926317
Observations	6

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	61,81056	61,81056	3836,713	4,06891E-07
Residual	4	0,064441	0,01611		
Total	5	61,875			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-0,214	0,082	-2,600	0,060	-0,443	0,015	-0,443	0,015
X Variable 1	8,354	0,135	61,941	0,000	7,980	8,729	7,980	8,729

## Anexo C – Calibração do espectrómetro de massa

Tabela C1 – Valores de concentração de berílio, boro e vanádio obtidos para o traçado da reta de calibração.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de berílio obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de boro obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de vanádio obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,00	0,00	0,00
2	1,95	1,75	1,99
5	4,80	4,30	4,92
25	24,34	23,91	24,92
50	48,81	48,71	49,98
100	98,48	98,66	101,82
250	250,33	250,36	251,90
500	500,29	500,28	498,69

Tabela C2 – Valores de concentração de crómio, manganês e ferro obtidos para o traçado da reta de calibração.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de crómio obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de manganês obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de ferro obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,00	0,00	0,00
2	1,99	1,89	2,28
5	4,91	4,76	5,07
25	25,04	24,86	24,46
50	50,28	50,07	50,42
100	101,71	100,67	99,80
250	250,75	245,07	250,07
500	499,25	502,33	499,99

Tabela C3 – Valores de concentração de cobalto, níquel e cobre obtidos para o traçado da reta de calibração.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de cobalto obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de níquel obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de cobre obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,00	0,00	0,00
2	1,98	1,62	2,06
5	4,96	4,38	5,11
25	25,13	24,06	25,75
50	50,26	48,54	50,96
100	103,07	98,01	101,26
250	246,78	245,68	257,68
500	500,97	502,76	495,77

Tabela C4 – Valores de concentração de zinco, arsênio e selênio obtidos para o traçado da reta de calibração.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de zinco obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de arsênio obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de selênio obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,00	0,00	0,00
2	1,97	1,92	1,90
5	4,80	4,74	4,70
25	24,08	24,14	24,48
50	48,70	48,31	49,27
100	98,28	97,16	98,75
250	247,45	246,43	245,08
500	501,80	502,57	502,81

Tabela C5 – Valores de concentração de cádmio, bário e chumbo obtidos para o traçado da reta de calibração.

Concentração dos padrões (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de cádmio obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de bário obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )	Concentração de chumbo obtida por espectrometria (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,00	0,00	0,00
2	2,00	1,85	2,31
5	5,01	5,33	3,14
25	25,49	28,20	17,25
50	51,44	58,59	31,59
100	99,76	106,12	94,92
250	249,18	236,69	254,75
500	500,29	504,41	500,89

Tabela C6 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o berílio.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99999
R Square	0,99999
Adjusted R Square	0,99999
Standard Error	0,67189
Observations	8,00000

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	217774,922	217774,922	#####	0,000
Residual	6	2,709	0,451		
Total	7	217777,630			

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99999
R Square	0,99999
Adjusted R Square	0,99999
Standard Error	0,67189
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	217774,922	217774,922	482399,832	6,01268E <sup>-16</sup>
Residual	6	2,709	0,451		
Total	7	217777,630			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-0,5621	0,2910	<sup>-1</sup> ,9317	0,1016	<sup>-1</sup> ,2740	0,1499	<sup>-1</sup> ,2740	0,1499
X Variable 1	1,0016	0,0014	694,5501	0,0000	0,9981	1,0051	0,9981	1,0051

Tabela C7 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o boro.

## SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99999
R Square	0,99999
Adjusted R Square	0,99999
Standard Error	0,62767
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	218017,220	218017,220	553385,087	3,982E <sup>-16</sup>
Residual	6	2,364	0,394		
Total	7	218019,584			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-0,7567	0,2718	-2,7839	0,0318	<sup>-1</sup> ,4218	-0,0916	<sup>-1</sup> ,4218	-0,0916
X Variable 1	1,0022	0,0013	743,8986	0,0000	0,9989	1,0055	0,9989	1,0055

Tabela C8 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o vanádio.

## SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99998
R Square	0,99996
Adjusted R Square	0,99996
Standard Error	1,13335
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	216558,730	216558,730	168595,374	1,408E <sup>-14</sup>
Residual	6	7,707	1,284		
Total	7	216566,437			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	0,4166	0,4908	0,8488	0,4286	-0,7844	1,6175	-0,7844	1,6175
X Variable 1	0,9988	0,0024	410,6037	0,0000	0,9929	1,0048	0,9929	1,0048

Tabela C9 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o crômio.

## SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99999
R Square	0,99998
Adjusted R Square	0,99998
Standard Error	0,75639
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	216625,681	216625,681	378629,150	1,243E <sup>-15</sup>
Residual	6	3,433	0,572		
Total	7	216629,114			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	0,3626	0,3275	1,1071	0,3107	-0,4389	1,1641	-0,4389	1,1641
X Variable 1	0,9990	0,0016	615,3285	0,0000	0,9950	1,0029	0,9950	1,0029

Tabela C10 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o manganês.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9999
R Square	0,9999
Adjusted R Square	0,9998
Standard Error	2,2083
Observations	8

ANOVA					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	217621,961	217621,961	44624,292	7,593E <sup>-13</sup>
Residual	6	29,261	4,877		
Total	7	217651,222			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-0,4391	0,9563	-0,4592	0,6623	-2,7791	1,9009	-2,7791	1,9009
X Variable 1	1,0013	0,0047	211,2446	0,0000	0,9897	1,0129	0,9897	1,0129

Tabela C11 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o ferro.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,999999
R Square	0,999997
Adjusted R Square	0,999997
Standard Error	0,315461
Observations	8

ANOVA					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	217057,930	217057,930	2181147,959	6,505E <sup>-18</sup>
Residual	6	0,597	0,100		
Total	7	217058,527			



	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	0,0145	0,1366	0,1065	0,9187	-0,3197	0,3488	-0,3197	0,3488
X Variable 1	1,0000	0,0007	1476,8710	0,0000	0,9983	1,0016	0,9983	1,0016

Tabela C12 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cobalto.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99995
R Square	0,99991
Adjusted R Square	0,99989
Standard Error	1,85196
Observations	8

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	216808,642	216808,642	63214,039	2,672E <sup>-13</sup>
Residual	6	20,579	3,430		
Total	7	216829,221			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	0,2152	0,8020	0,2684	0,7974	-1,7471	2,1776	-1,7471	2,1776
X Variable 1	0,9994	0,0040	251,4240	0,0000	0,9897	1,0091	0,9897	1,0091

Tabela C13 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o níquel.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9999
R Square	0,9999
Adjusted R Square	0,9999
Standard Error	2,0315
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	218698,262	218698,262	52990,908	4,535E <sup>-13</sup>
Residual	6	24,763	4,127		
Total	7	218723,025			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-1,3032	0,8797	-1,4814	0,1890	-3,4558	0,8494	-3,4558	0,8494
X Variable 1	1,0037	0,0044	230,1975	0,0000	0,9931	1,0144	0,9931	1,0144

Tabela C14 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cobre.

## SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9998
R Square	0,9997
Adjusted R Square	0,9996
Standard Error	3,4591
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	215542,223	215542,223	18013,581	1,154E <sup>-11</sup>
Residual	6	71,793	11,966		
Total	7	215614,017			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	1,2366	1,4979	0,8255	0,4406	-2,4287	4,9019	-2,4287	4,9019
X Variable 1	0,9965	0,0074	134,2147	0,0000	0,9783	1,0146	0,9783	1,0146

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	1,2366	1,4979	0,8255	0,4406	-2,4287	4,9019	-2,4287	4,9019
X Variable 1	0,9965	0,0074	134,2147	0,0000	0,9783	1,0146	0,9783	1,0146

Tabela C15 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o zinco.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99998
R Square	0,99995
Adjusted R Square	0,99994
Standard Error	1,33775
Observations	8

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	218223,121	218223,121	121941,543	3,722E <sup>-14</sup>
Residual	6	10,737	1,790		
Total	7	218233,859			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-0,9220	0,5793	<sup>-1</sup> ,5916	0,1626	-2,3395	0,4955	-2,3395	0,4955
X Variable 1	1,0026	0,0029	349,2013	0,0000	0,9956	1,0097	0,9956	1,0097

Tabela C16 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o arsênio.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9999
R Square	0,9999
Adjusted R Square	0,9999
Standard Error	1,9400
Observations	8

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	218647,541	218647,541	58094,634	3,442E <sup>-13</sup>
Residual	6	22,582	3,764		
Total	7	218670,123			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-1,26252672	0,84010119	-1,50282696	0,1835721	-3,31818	0,7931268	-3,31818	0,793126841
X Variable 1	1,003613267	0,00416388	241,028284	3,442E-13	0,9934246	1,0138019	0,993425	1,013801919

Tabela C17 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o selênio.

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9999
R Square	0,9999
Adjusted R Square	0,9998
Standard Error	2,2292
Observations	8

ANOVA					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	218245,795	218245,795	43920,276	7,964E-13
Residual	6	29,815	4,969		
Total	7	218275,609			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-0,940209001	0,96531204	-0,9739949	0,3676746	-3,302242	1,4218245	3,302242	1,421824463
X Variable 1	1,002690815	0,00478448	209,571649	7,964E-13	0,9909836	1,014398	0,990984	1,01439801

Tabela C18 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cádmio.

#### SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,99999
R Square	0,99999
Adjusted R Square	0,99998
Standard Error	0,69275
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	216801,846	216801,846	451765,617	7,321E <sup>-16</sup>
Residual	6	2,879	0,480		
Total	7	216804,725			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	0,22071429	0,29998684	0,73574656	0,4896364	-0,513327	0,9547557	0,513327	0,954755657
X Variable 1	0,99936833	0,00148686	672,135118	7,321E <sup>-16</sup>	0,9957301	1,0030065	0,99573	1,003006537

Tabela C19 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o bário.

## SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9993
R Square	0,9986
Adjusted R Square	0,9984
Standard Error	7,0982
Observations	8

## ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	214939,767	214939,767	4266,048	8,662E <sup>-10</sup>
Residual	6	302,303	50,384		
Total	7	215242,070			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	1,723533234	3,0737804	0,560721	0,5952905	-5,797736	9,2448029	5,797736	9,244802924
X Variable 1	0,995067363	0,0152349	65,3149893	8,662E <sup>-10</sup>	0,9577889	1,0323458	0,957789	1,032345822

Tabela C20 – Análise de regressão para a reta de calibração dos padrões para o cádmio.

SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0,9993
R Square	0,9986
Adjusted R Square	0,9984
Standard Error	7,2284
Observations	8

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	223450,209	223450,209	4276,545	8,599E <sup>-10</sup>
Residual	6	313,501	52,250		
Total	7	223763,710			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
Intercept	-5,092973508	3,13019342	-1,62704754	0,1548513	-12,75228	2,5663339	-12,75228	2,566333862
X Variable 1	1,01457575	0,01551451	65,3952974	8,599E <sup>-10</sup>	0,9766131	1,0525384	0,976613	1,052538379

Tabela C21 – Valores de limite de detecção e quantificação para os vários metais e semimetais.

<b>Metal/ Semimetal</b>	<b>Limite de Detecção</b>	<b>Limite de Quantificação</b>
<b>Berílio</b>	4,95E-05	4,95E-04
<b>Boro</b>	3,18E-03	3,18E-02
<b>Vanádio</b>	1,87E-04	1,87E-03
<b>Crómio</b>	5,31E-05	5,31E-04
<b>Manganês</b>	8,94E-04	8,94E-03
<b>Ferro</b>	9,23E-03	9,23E-02
<b>Cobalto</b>	5,14E-05	5,14E-04
<b>Níquel</b>	8,43E-04	8,43E-03
<b>Cobre</b>	1,05E-04	1,05E-03
<b>Zinco</b>	5,17E-04	5,17E-03
<b>Arsénio</b>	2,86E-04	2,86E-03
<b>Selénio</b>	9,62E-04	9,62E-03
<b>Cádmio</b>	1,01E-04	1,01E-03
<b>Bário</b>	4,87E-04	4,87E-03
<b>Chumbo</b>	6,90E-04	6,90E-03

## Anexo D- Terreno circundante dos furos RA2 e RA3



Figura D1- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014).



Figura D2- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015).





Figura D3- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015).



Figura D4- Área envolvente ao furo RA2 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015).



Figura D5- Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 24 de setembro de 2014).



Figura D6- Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 17 de dezembro de 2015).



Figura D7-. Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 11 de março de 2015).



Figura D8-. Área envolvente ao furo RA3 (Aldeia da Luz, 15 de julho de 2015).

## Anexo E- Valores médios de precipitação

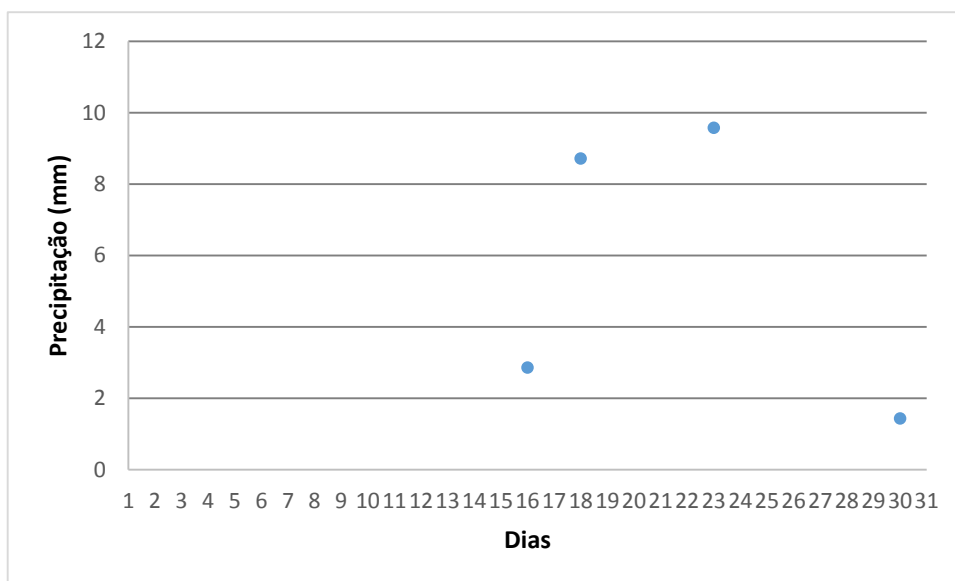


Figura E1. Valores médios de precipitação para o mês de setembro de 2014.

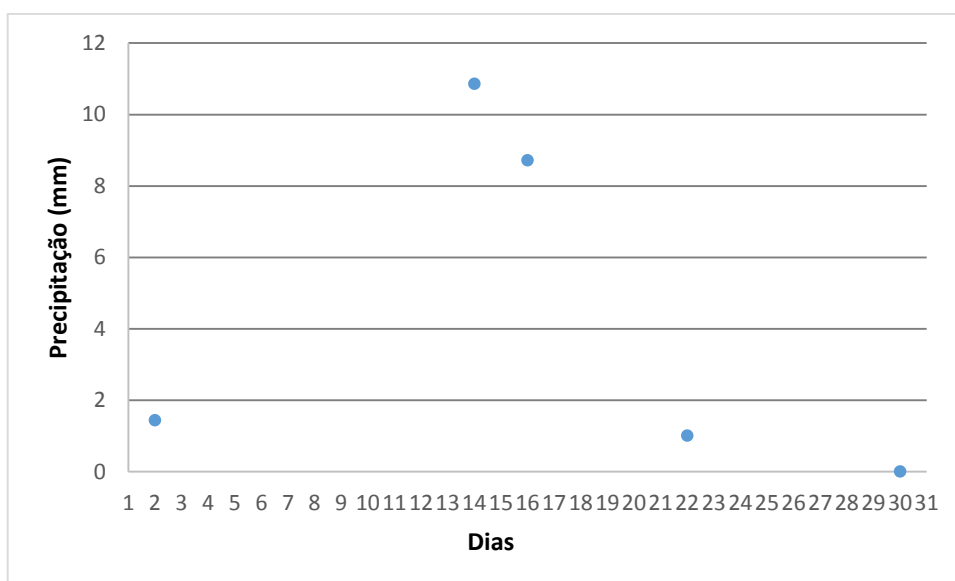


Figura E2- Valores médios de precipitação para o mês de outubro de 2014.

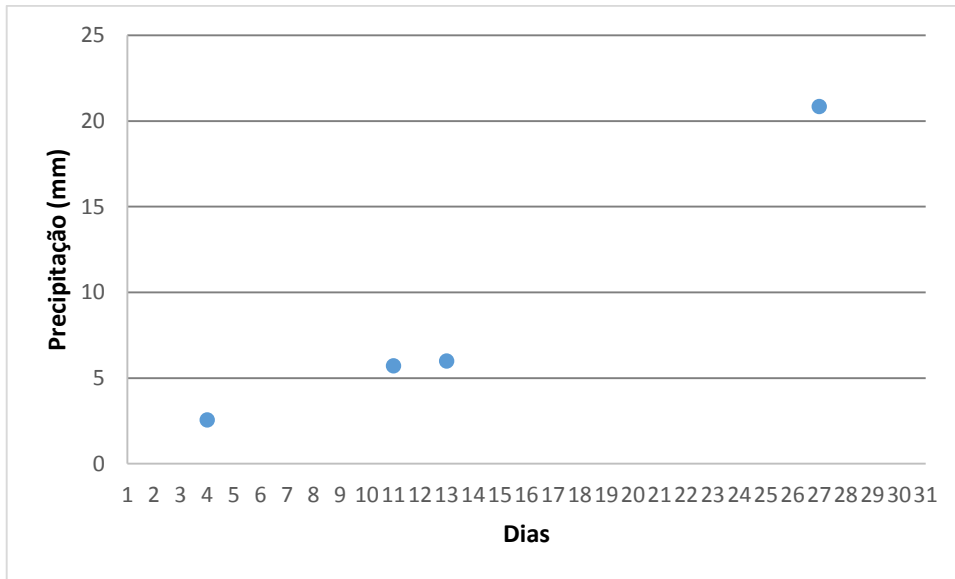


Figura E3- Valores médios de precipitação para o mês de novembro de 2014.

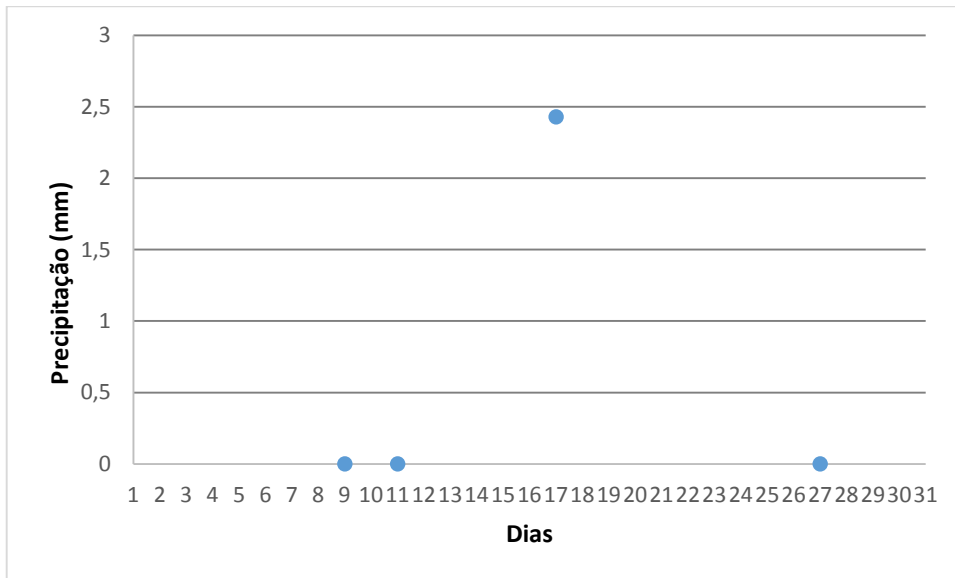


Figura E4- Valores médios de precipitação para o mês de dezembro de 2014.

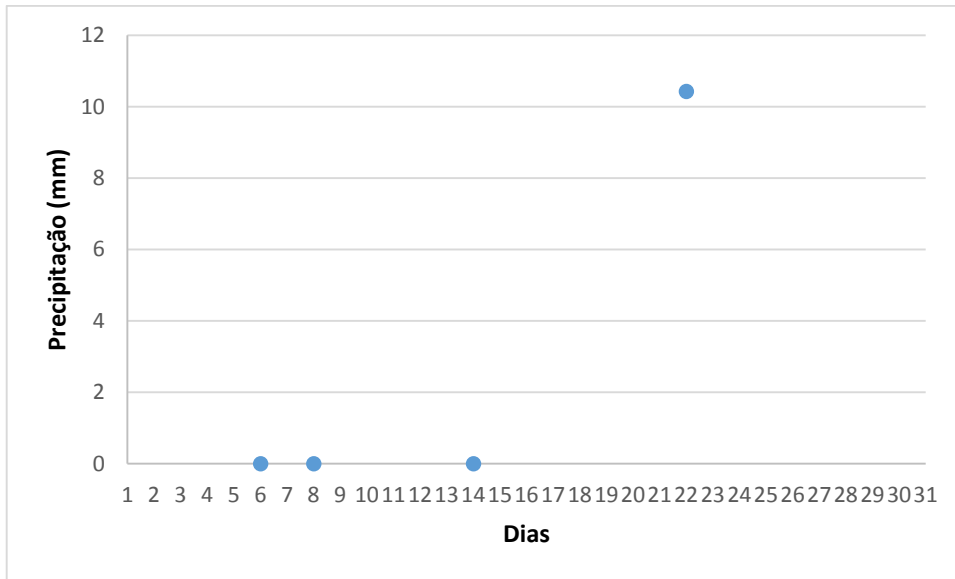


Figura E5- Valores médios de precipitação para o mês de janeiro de 2015.

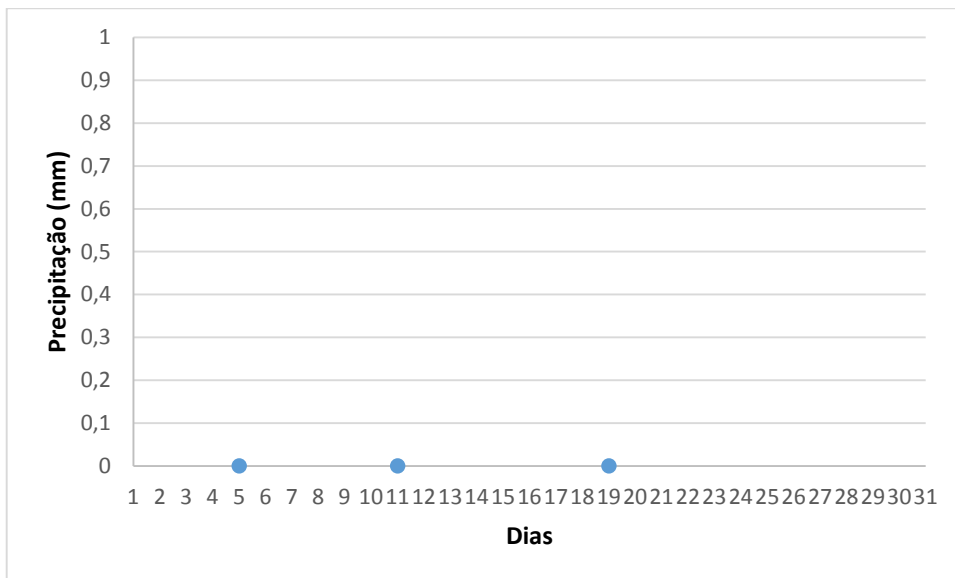


Figura E6- Valores médios de precipitação para o mês de dezembro de 2015.

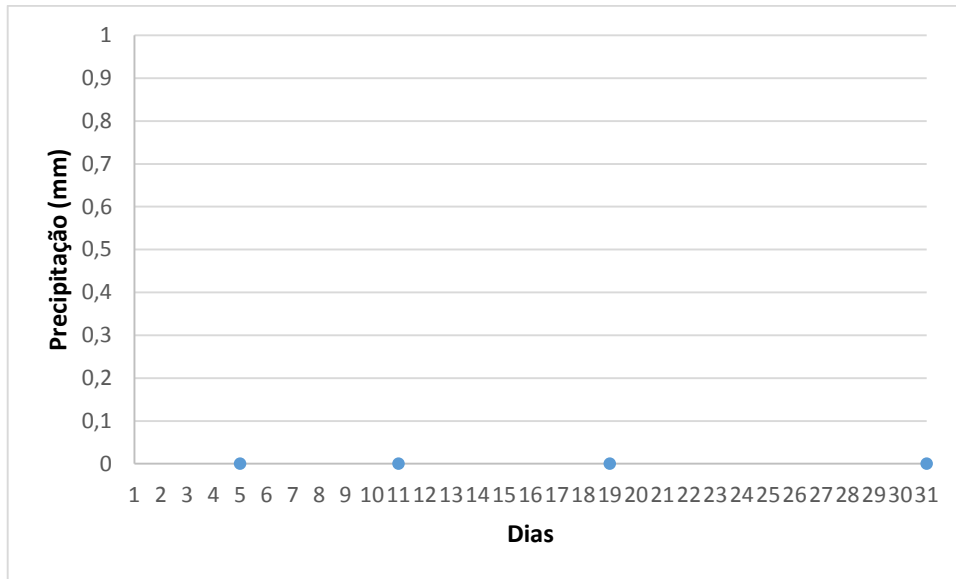


Figura E7- Valores médios de precipitação para o mês de março de 2015.

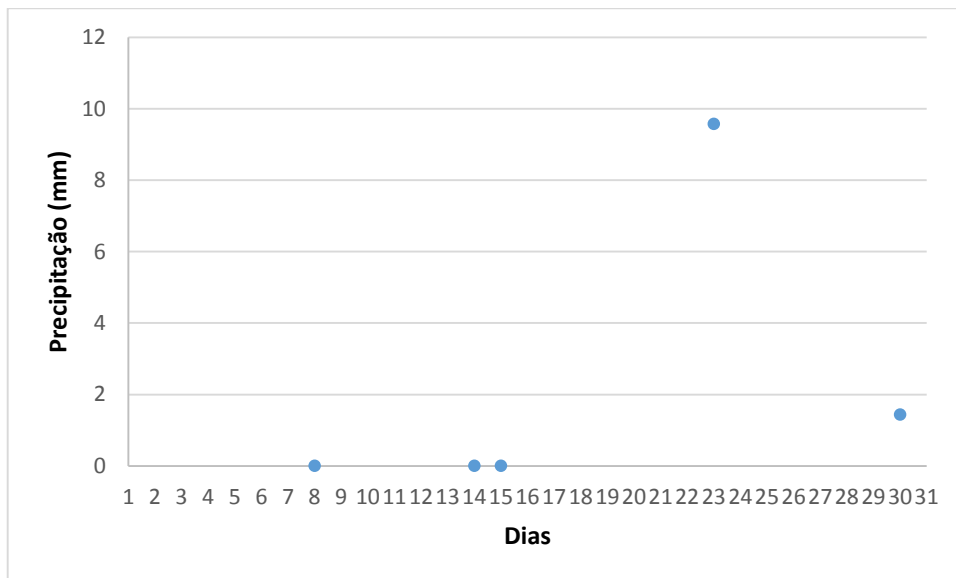


Figura E8- Valores médios de precipitação para o mês de abril de 2015.

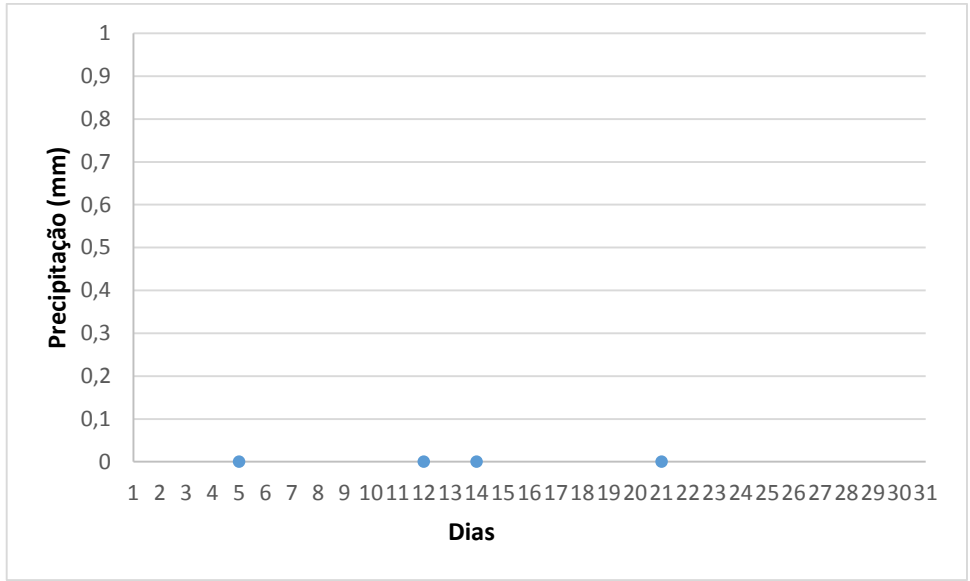


Figura E9- Valores médios de precipitação para o mês de maio de 2015.

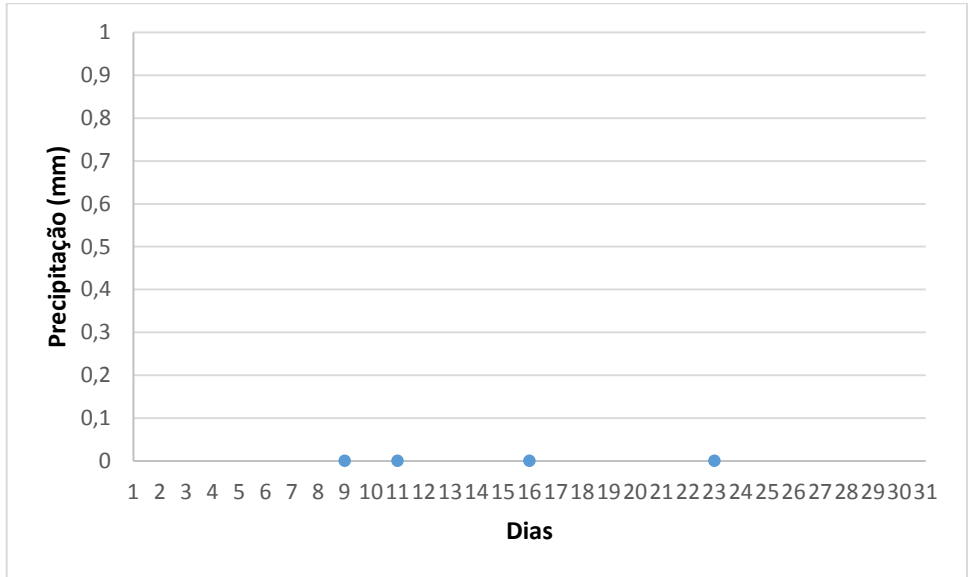


Figura E10- Valores médios de precipitação para o mês de junho de 2015.



## Anexo F- Análise de variância para validação do método de análise eletroquímico por análise espectrofotométrica

Tabela F1-Tabela de análise de variância - ANOVA fator único e análise estatística das regressões (Microsoft® Excel, 2011).

### SUMMARY

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
Column 1	8	277,3578595	34,66973	130,5569
Column 2	8	289,567771	36,19597	141,1539

### ANOVA

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	9,317621	1	9,317621	0,068585	0,797222	4,60011
Within Groups	1901,976	14	135,8554			
Total	1911,293	15				