



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP



Cristina Maria Rodrigues Ferreira Alves

Especiação de Metais Pesados em Sedimentos

Aplicação à Bacia Hidrográfica do Rio Ave

MEA

Porto, 2002



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESPECIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS.

APLICAÇÃO À BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO AVE

CRISTINA MARIA RODRIGUES FERREIRA ALVES

Licenciada em Engenharia Química pela Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de
Mestre em Engenharia do Ambiente
(Ramo de Tratamento de Águas e Águas Residuais)

Dissertação realizada sob a supervisão de:
Orientador: Professora Doutora Helena M.V.M. Soares
Co-Orientador: Doutor R. A. R. Boaventura,
do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dezembro 2002

"É preciso ser um bárbaro insensato para destruir o que não somos capazes de criar."

Anton Tchekhov

AGRADECIMENTOS

A elaboração de uma dissertação, embora sendo um trabalho individual, só é possível com a colaboração dos responsáveis pela orientação e condições favoráveis, quer no âmbito familiar quer do trabalho, que, de outra forma, dificilmente seria conseguida.

Assim, os meus sinceros agradecimentos, à Professora Doutora Helena Soares, minha orientadora, não só pela missão que cabe a um orientador científico, mas também pela amizade e paciência que me dedicou.

Ao Professor Doutor Rui Boaventura, co-orientador, muito agradeço, além dos ensinamentos, o apoio demonstrado ao longo da elaboração deste trabalho.

À Professora Doutora Teresa Vasconcelos, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, quero agradecer a gentil cedência do espectrofotómetro de absorção atómica com atomização electrotérmica para determinação de crómio.

Ao Professor Doutor Fonseca Almeida, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, agradeço a cedência do espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por chama.

Pela ajuda que prestaram, no empréstimo de material e instalações, ou ajuda de execução de alguma parte experimental, torna-se necessário endereçar uma palavra de estima à Dr^a Cristina Almeida, à Engenheira Carina Machado, à Engenheira Sílvia Pinho, à Engenheira Julanda Delgado, à Engenheira Alberta Macedo, à Engenheira Manuela Moura e à Engenheira Manuela Carneiro, e ainda ao Técnico Senhor Sousa Vale e à Catarina Faria.

A todos os colegas e amigos que permitiram, com a sua colaboração e amizade, a realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

À minha família, em especial ao meu filho e ao meu marido, uma palavra de gratidão pelo carinho que sempre manifestaram e pela compreensão pelo tempo que lhes foi subtraído. Aos meus pais desejo exprimir o reconhecimento pela educação que me proporcionaram e agradecer toda a amizade e o apoio sempre manifestados, ajudando-me a superar todas as dificuldades.

Agradeço ainda à direcção do Externato Delfim Ferreira pelo apoio demonstrado.

Cristina Alves

RESUMO

As actividades antropogénicas têm vindo a contaminar os sedimentos dos rios em todo o mundo com metais tóxicos. Em Portugal, a bacia do Ave, localizada no Norte de Portugal, está situada numa das regiões mais poluídas do país. Até há pouco tempo, os efluentes industriais eram descarregados directamente para os cursos de água sem nenhum tratamento. Actualmente, parte desses efluentes são encaminhados para as estações de tratamento de águas residuais já existentes nesta bacia.

É universalmente aceite que os sedimentos dos rios são bons indicadores da poluição metálica, devendo a quantificação do teor total de metais ser complementada com estudos de especiação por forma a se obter informação do potencial de mobilização desses metais.

Neste estudo, definiram-se doze estações de amostragem no rio Ave e alguns dos seus afluentes, onde foram efectuadas algumas determinações *in situ* na água (pH, condutividade, oxigénio dissolvido e potencial redox) e colhidas amostras de água e de sedimentos em dois períodos de amostragem (Inverno e Verão).

Nas amostras de água foram determinados os teores de ferro, manganês e carbono orgânico dissolvido.

Nos sedimentos (fracção com granulometria $<63\mu\text{m}$), quantificou-se a matéria volátil a 550°C e estudaram-se alguns metais (cádmio, chumbo, cobre, crómio e zinco).

Com o objectivo de avaliar a poluição metálica, as concentrações totais de metais foram determinadas nos sedimentos após digestão com água régia. A existência de contaminação foi determinada através dos factores de contaminação (F_c), os quais foram calculados como a razão entre o conteúdo de metal determinado num dado local e o teor natural previamente estabelecido (Soares *et. al.*, 1999).

Foi aplicado o processo de extracção sequencial do BCR (Quevauviller *et. al.*, 1997) a algumas amostras ($F_c > 6$). A performance do procedimento de extracção sequencial foi avaliada usando o sedimento de referência (CRM 601) certificado pelo BCR para estes metais, que foram especiados pelo processo descrito pelo BCR (Quevauviller *et. al.*, 1997).

Os teores de metal foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama ou com atomização electrotérmica e por técnicas voltamétricas.

O crómio foi o principal responsável pela contaminação metálica, não se tendo observado variações sazonais. De um modo geral, pode-se afirmar que os conteúdos de crómio na forma permutável-ácido solúvel e redutível são baixos, correspondendo a menos de 1 e 14% em cada uma das fases, respectivamente. As fracções de crómio associado à fracção oxidável e residual foram elevadas correspondendo, geralmente, a mais de 30%. Todavia, a fracção de crómio oxidável variou bastante para os diferentes sedimentos analisados, com percentagens entre 4 e 63%.

A análise do componente principal (ACP) foi usada como método de tratamento dos dados para tentar estabelecer relações entre as quantidades de crómio associadas às diferentes fracções e as características físico-químicas da coluna de água.

Em conclusão, os resultados obtidos, quando comparados com outros trabalhos anteriores da Bacia (Gonçalves *et. al.*, 1992; Soares *et. al.*, 1999), sugerem uma tendência decrescente da poluição metálica na zona da bacia estudada, provavelmente como consequência da implementação das estações de tratamento de águas residuais na região.

ABSTRACT

Anthropogenic activities have contaminated river sediments around the world with toxic metals. In Portugal, the Ave river basin, located in Northern Portugal, is highly contaminated. The main stream and its tributaries are located in one of the most populated regions of the country. Until recently, industrial effluents have been discharged directly into the local stream without any treatment. Nowadays, some of these effluents are discharged to the municipal wastewater treatment plants.

It is now widely accepted that, to assess the role of sediments as sinks or sources of heavy metals, the measurement of the total content must be complemented with the determination of metal partitioning among the different sediment phases, in order to obtain information of the potential availability of metals.

In this work, water and sediments samples were collected from 12 representative sites of Ave river and some of its tributaries. The field surveys were planned to cover two different periods of the year (before and after the critical low flow rate period) in order to investigate any seasonal changes in the metal contamination.

Some physico-chemical parameters (pH, conductivity, dissolved oxygen and redox potential) of the water column just above the sediments were determined *in situ*. Fe, Mn and organic carbon were quantified in water soluble phase. For sediment samples (<63µm), five metals (Cd, Cr, Cu, Pb and Zn) and volatile matter at 550°C were determined.

In order to check the heavy metal pollution, total metal concentrations were determined in sediments digested with aqua regia. Evidence of contamination was evaluated through contamination factors, which were calculated as the ratio between the metal content in the sediment at a given sampling site and the natural concentration level previously established (Soares *et. al.*, 1999).

For sediment samples (five stations in both field surveys) with higher (>6) contamination factors, the three-stage BCR sequential extraction procedure was applied (Quevauviller *et. al.*, 1997). The performance of the sequential extraction procedure was evaluated using a reference sediment (BCR - CRM 601) certified for

the amounts of metals, which can be extracted by the procedure (Quevauviller *et. al.*, 1997).

Metal contents were quantified by atomic absorption spectroscopy with flame or electrothermal atomisation or voltammetric techniques.

Regarding total concentrations, it was observed that chromium was the metal responsible for the strongest contamination.

In a general way, we can say that the chromium contents in the exchangeable, acid- and water soluble and reducible phases were low, corresponding to less than 1 and 14% in each phase, respectively. In all cases, the contents of chromium associated with the residual fractions were higher than 30% of the total amount. However, the amounts of chromium associated with the oxidizable fraction varied widely, ranging between 4 and 63 %.

Principal component analysis was used as a method for data treatment to establish general relationships among metal amounts accumulated in the different fractions and general water properties, which were expected to govern the metal distribution pattern.

In conclusion, the comparison of results obtained in this study with other works previously performed in the Basin (Gonçalves *et. al.*, 1992; Soares *et. al.*, 1999) suggests a decreasing tendency of the heavy metal pollution in the studied area of the Ave river basin. This fact is probably due to the implementation of the municipal wastewater treatment plants.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	2
RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	6
ÍNDICE GERAL.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	11
ÍNDICE DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	15
1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
1.2 A PROBLEMÁTICA DOS METAIS PESADOS.....	17
1.2.1 CÁDMIO.....	19
1.2.2 COBRE.....	19
1.2.3 CRÓMIO.....	20
1.2.4 CHUMBO.....	21
1.2.5 ZINCO.....	21
1.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS.....	21
1.3.1 TEMPERATURA.....	21
1.3.2 CONDUTIVIDADE.....	23
1.3.3 pH.....	23
1.3.4 OXIGÉNIO DISSOLVIDO.....	24
1.3.5 POTENCIAL REDOX.....	24
1.4 OBJECTIVOS DO TRABALHO.....	25
CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	27
2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM ATOMIZAÇÃO POR CHAMA	27

2.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM ATOMIZAÇÃO ELECTROTÉRMICA.....	27
2.3	VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA DIFERENCIAL COM IMPULSOS.....	29
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....		32
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO.....	32
3.2	PREPARAÇÃO DO MATERIAL.....	36
3.3	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	36
3.4	AMOSTRAGEM.....	36
3.5	MEDIÇÕES NO LOCAL.....	37
3.6	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	38
3.7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
3.7.1	DETERMINAÇÕES NAS AMOSTRAS DA ÁGUA.....	38
3.7.2	DETERMINAÇÕES NOS SEDIMENTOS.....	39
3.7.2.1	DIGESTÃO DOS SEDIMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DOS TEORES PSEUDOTOTAIS DE METAIS.....	40
3.7.2.2	EXTRACÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS.....	41
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		48
4.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NAS ÁGUAS.....	48
4.2	DETERMINAÇÕES NOS SEDIMENTOS.....	54
4.2.1	SEDIMENTO DE REFERÊNCIA - CRM601.....	54
4.2.1.1	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PSEUDOTOTAIS DE METAIS.....	54
4.2.1.2	TEOR DE METAIS NAS FRACÇÕES ESPECIADAS.....	56
4.2.2	SEDIMENTOS COLHIDOS NA BACIA DO AVE.....	59
4.2.2.1	TEOR PSEUDOTOTAIS DE METAIS.....	60
4.2.2.2	ESPECIAÇÃO DE METAIS.....	69
4.2.2.3	ANÁLISE MULTIVARIÁVEL.....	77
4.2.2.3.1	MATRIZ DE CORRELAÇÃO.....	78
4.2.2.3.2	ANÁLISE FACTORIAL.....	82

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	84
CAPÍTULO 6 – BIBLIOGRAFIA.....	85
CAPÍTULO 7 – ANEXOS.....	89
ANEXO A – INDÚSTRIAS TÊXTEIS EXISTENTES NA BACIA DO AVE.....	89
ANEXO B – SISTEMA INTEGRADO DO VALE DO AVE	90
ANEXO C – CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS RESIDUAIS.....	91
DA INDÚSTRIA TÊXTIL	

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 – Programa típico em EAA-AE.....	29
Fig. 3.1 – Bacia hidrográfica do rio Ave.....	33
Fig. 3.2 – Estações de amostragem.....	34
Fig. 3.3 – Esquema elucidativo do processo de digestão.....	40
Fig. 3.4.1 – Esquema elucidativo da etapa 1 do processo de extracção sequencial.....	42
Fig. 3.4.2 – Esquema elucidativo da etapa 2 do processo de extracção sequencial.....	43
Fig. 3.4.3 – Esquema elucidativo da etapa 3 do processo de extracção sequencial.....	44
Fig. 3.4.4 – Esquema elucidativo do processo de digestão de resíduo.....	45
Fig. 4.1 – Variação da condutividade ao longo do rio Ave.....	52
Fig. 4.2 – Factores de contaminação para o crómio obtidos para as.....	66
diferentes estações nas duas campanhas de amostragem	
Fig. 4.3 – Factores de contaminação para o cobre obtidos para as.....	66
diferentes estações nas duas campanhas de amostragem	
Fig. 4.4 – Factores de contaminação para o chumbo obtidos para as.....	67
diferentes estações nas duas campanhas de amostragem	
Fig. 4.5 – Factores de contaminação para o zinco obtidos para as.....	67
diferentes estações nas duas campanhas de amostragem	
Fig. 4.6 – Distribuição do teor de crómio, em percentagem, nas.....	71
amostras dos sedimentos colhidos na campanha de Inverno (Dezembro 1999)	
Fig. 4.7 – Distribuição do teor de crómio, em percentagem, nas.....	72
amostras dos sedimentos colhidos na campanha de Verão (Setembro 2001)	
Fig. 4.8 – Distribuição do teor de chumbo, em percentagem, nas.....	76
amostras do sedimento SG01 na campanha de Inverno.	
Fig. 4.9 – Distribuição do teor de zinco, em percentagem, nas.....	76
amostras do sedimento SG01 na campanha de Inverno.	
Fig. B1 – Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave.....	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Factores que influenciam a toxicidade dos metais.....	18
pesados em solução	
Tabela 1.2 – Solubilidade do oxigénio em água doce.....	22
Tabela 3.1 – Localização das estações de amostragem.....	35
Tabela 3.2 – Caudais médios do rio Ave.....	37
Tabela 3.3 – Condições experimentais usadas na análise dos.....	39
metais por EAA-C	
Tabela 3.4 – Condições experimentais usadas na análise de.....	46
metais por voltametria	
Tabela 3.5 – Condições experimentais usadas na análise de	47
crómio por EAA-AE	
Tabela 4.1 – Parâmetros físico-químicos determinados na água	48
para a amostragem de Dezembro de 1999	
Tabela 4.2 – Parâmetros físico-químicos determinados na água.....	49
para a amostragem de Setembro 2001	
Tabela 4.3 – Matriz de correlação para os parâmetros físico-.....	50
químicos da água	
Tabela 4.4 – Teores de metais na fracção <90µm.....	55
obtidos para o sedimento de referência CRM601	
Tabela 4.5 – Comparação dos métodos de curva de calibração e.....	57
de adição de padrão para determinação de crómio	
nas etapas 1,2 e 3 do sedimento de referência	
CRM601.	
Tabela 4.6 – Teor de metais resultantes da aplicação do	58
processo de extracção sequencial, ao sedimento de	
referência CRM601.	
Tabela 4.7 – Teores de metais e matéria volátil, na fracção.....	62
<63 µm dos sedimentos para a colheita de	
Dezembro de 1999.	
Tabela 4.8 – Teores de metais e matéria volátil, na fracção	63
<63 µm dos sedimentos para a colheita de	
Setembro de 2001.	

Tabela 4.9 – Nível de concentração natural na bacia do Ave	64
para todos os metais estudados na Bacia do Ave.	
Tabela 4.10 – Factores de contaminação para os diferentes	65
metais	
Tabela 4.11 – Teores de crómio obtidos por extracção sequencial	70
e digestão ácida, na fracção <63 µm do sedimento.	
Tabela 4.12 – Teores de chumbo e de zinco obtidos por extracção.....	75
sequencial e digestão ácida, na fracção <63 µm	
do sedimento seco colhido na estação SG01 na	
campanha de Inverno.	
Tabela 4.13 – Matriz de correlação entre os teores de Cr nas	79
fracções especiadas, o teor de matéria volátil nos	
sedimentos e as características físico-químicas da	
água.	
Tabela 4.14 – Valores próprios e variâncias de análise factorial.....	82
Tabela 4.15 – Composição dos factores após rotação Varimax.....	83
 Tabela A1 – Unidades industriais distribuídas por concelho.....	89
Tabela C1 – Características de efluentes industriais têxteis.....	91
(Boaventura, 1999)	
Tabela C2 – Características médias de efluentes têxteis da.....	92
Bacia do Ave (Boaventura, 1999)	

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACP – Análise de componente principal

BCR – Commission of the European Communities Bureau of Reference

C_B - Nível de referência natural

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

EAA – Espectroscopia de absorção atómica

EAA-C -Espectroscopia de absorção atómica com atomização por chama

EAA-AE -Espectroscopia de absorção atómica com atomização electrotérmica

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

F_C – Factor de contaminação

SIDVA – Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave

VRADI – Voltametria de Redissolução Anódica Diferencial com Impulsos

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Fundamentos Teóricos

Nos sistemas aquáticos, os metais podem encontrar-se distribuídos entre a água, nas formas particulada, coloidal e dissolvida, a biota e os sedimentos.

Os metais presentes na água são resultado da lixiviação química das rochas, drenagens de água, escoamento das margens e descargas de águas residuais urbanas e industriais.

As descargas de efluentes industriais à superfície da água são uma das principais fontes de contaminantes tóxicos no ambiente. Os rios nas zonas industrializadas contêm por vezes grandes quantidades de metais pesados, os quais podem afectar significativamente o ecossistema como resultado da sua toxicidade, persistência e bioacumulação. O aumento da concentração de metais pode suprimir ou inibir o desenvolvimento dos organismos aquáticos e afectar adversamente muitos animais, incluindo o Homem.

A quantificação de metais na água recolhida nos cursos de água não é um bom indicador da concentração habitual destas substâncias, porque por vezes são efectuadas descargas de efluentes que alteram os resultados e conduzem a conclusões erróneas. Assim, os sedimentos ou a biota aparecem como indicadores de poluição mais vantajosos, para se avaliar o grau de contaminação metálica, dado que a composição química dos sedimentos reflecte a composição da coluna de água.

Estudos anteriormente conduzidos na bacia do Ave (Gonçalves *et. al.*, 1992; Araújo *et. al.*, 1998; Soares *et. al.*, 1999) mostraram que os sedimentos superficiais colhidos em diferentes alturas do ano são bons indicadores ambientais da contaminação por metais pesados.

A capacidade dos sedimentos para concentrar no tempo níveis baixos de muitos contaminantes fazem deles indicadores particularmente úteis na monitorização de metais pesados.

A avaliação do potencial efeito toxicológico de um sistema aquático não pode ser efectuada apenas através da determinação da concentração total de metais. É, hoje, bem conhecido que a biodisponibilidade e os efeitos ecotoxicológicos dos metais dependem marcadamente da forma química em que os metais se encontram. Deste modo, a especiação química assume, hoje em dia, uma

importância extrema em termos ambientais. Por outro lado, concentrações elevadas de metais quer nas águas superficiais quer nos sedimentos podem sofrer fortes modificações como consequência de processos de deposição/remobilização.

A variação de quaisquer características químicas ou físicas (pH, salinidade, potencial redox) pode provocar a passagem dos metais para a fase aquosa, e portanto nestas condições ambientais os sedimentos podem tornar-se, eles próprios, importantes fontes de poluição.

A especiação química de metais pesados tem como objectivo determinar a forma em que o metal pesado se encontra nos sedimentos. A especiação química pode ser definida como o processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas e fases presentes no material, ou a variação entre elas. Na especiação, as espécies podem ser definidas: (i) pela sua função; (ii) pelo modo de operação usado para as isolar ou (iii) como compostos particulares ou estados de oxidação do elemento (Ure *et. al.*, 1995).

Os metais pesados presentes nos sedimentos que resultam da poluição antropogénica podem estar associados com a matéria orgânica, adsorvidos nos óxidos de ferro e manganês ou precipitados como hidróxidos, sulfuretos e carbonatos.

A especiação de metais pesados nos sedimentos envolve o uso de agentes extractantes para lixiviar as espécies metálicas associadas ao sedimento nas várias fases. Na extracção sequencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes adequados especificamente para dissolver as diferentes fases do sedimento (Davidson *et. al.*, 1994; Thomas *et. al.*, 1994).

A informação acerca da distribuição dos metais nas diferentes fases presentes nos sedimentos aumenta com o número de etapas usadas no procedimento. Ao mesmo tempo, a fiabilidade dos resultados decresce com o aumento do número de etapas usadas devido ao aumento das operações experimentais. O melhor compromisso entre o aumento da informação e a fiabilidade dos resultados varia de caso para caso dependendo do objectivo do estudo. No entanto, vários estudos demonstraram que uma elevada fiabilidade dos resultados é obtida por aplicação do procedimento em três etapas, não se verificando diferenças significativas entre as quantidades obtidas para um procedimento em três ou cinco etapas, à excepção do chumbo (Mester *et. al.*, 1998). Deste modo, o procedimento aplicado neste trabalho foi o processo de extracção sequencial em três etapas desenvolvido pela Commission of the European Communities Bureau of Reference, BCR, que actualmente possui a designação de Standards Measurements and Testing Programme (Quevauviller *et.*

al., 1997), porque é o que garante uma maior confiança e reprodutibilidade dos resultados, assim como permite efectuar comparações interlaboratoriais (Sahuquillo *et. al.*, 1995; Ianni *et. al.*, 2001; Mester *et. al.*, 1998).

Este processo de extracção é constituído por três passos, permitindo determinar os metais nas fracções permutável/ácido solúvel, redutível (óxidos de Mn e Fe) e oxidável (matéria orgânica e sulfuretos).

O teor total de um metal deve sempre ser determinado para que seja possível efectuar o balanço de massa ao elemento quando se efectua a especiação sequencial.

Para determinar o teor total de metal efectua-se a digestão dos sedimentos com uma mistura de ácidos fortes. Os ácidos fortes usados podem variar ligeiramente de método para método (Davidson *et. al.*, 1994; Tessier *et. al.*, 1979), mas os processos globalmente são semelhantes. Como é óbvio, para cada trabalho, deve-se aplicar o protocolo de determinação dos teores totais de metais correspondentes ao protocolo escolhido para efectuar a especiação química, pois só deste modo os resultados terão significado. O protocolo usado neste trabalho foi o proposto pelo BCR (Davidson *et. al.*, 1994).

1.2 A problemática dos metais pesados

Os metais pesados na água são resultado da lixiviação química das rochas, drenagens de água, escoamento das margens e descargas de águas residuais urbanas e industriais. Numerosos metais, especialmente os polivalentes e os metais de transição formam complexos com ligandos orgânicos e inorgânicos. As propriedades dos metais mais estáveis e dos complexos determinam o comportamento de cada elemento na água. Muitos dos metais participam activamente nos processos bioquímicos. De acordo com a direcção e a intensidade destes processos, a concentração dos metais pode sofrer de variações sazonais regulares.

Durante os períodos de intenso desenvolvimento do plâncton, os compostos metálicos são usados pelos microrganismos, pelo que as concentrações do metal dissolvido podem baixar. Este facto pode ser compensado pela mortalidade das algas, uma vez que a sua morte causa um novo aumento do conteúdo de metal dissolvido.

Vários factores que influenciam a toxicidade dos metais nos organismos aquáticos são apresentados na tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Factores que influenciam a toxicidade dos metais pesados em solução (Förstner e Wittmann, 1983).

			Ião
			Ião complexo
		Solúvel	Ião Quelato
	Inorgânica		Molécula
Forma do metal na água			
	Orgânica		Coloidal
		Particulada	Precipitada
			Adsorvida
		Sinergismo	
Presença de outros metais		Nenhuma Interacção	
		Antagonismo	
Factores que influenciam a fisiologia dos organismos e possibilitam várias formas de metal na água:			
- Temperatura - pH - Oxigénio Dissolvido - Luz - Salinidade			
Condições dos organismos:			
- Estado de vida da espécie (ovo, larva, etc.). - Mudanças do ciclo de vida - Idade e tamanho - Sexo - Fome - Actividade - Protecção Adicional - Adaptação aos metais			

1.2.1 Cádmio

O cádmio é um elemento não essencial à vida. Pelo contrário, é um elemento tóxico, mesmo em concentrações muito baixas, e é bioacumulável. Está na origem de tumores testiculares, mau funcionamento dos rins, hipertensão, arteriosclorose, inibição de crescimento e cancro.

A maioria das águas doces contém quantidades muito baixas de cádmio, as concentrações são normalmente inferiores a $1\mu\text{g/L}$.

O cádmio é usado na indústria metalúrgica, no fabrico de ligas metálicas, nas galvanoplastias, em corantes e pigmentos, em fotografia, nos catalisadores e em baterias. Devido às descargas destas indústrias para os cursos de água a sua quantidade aumenta significativamente, provocando efeitos indesejáveis no meio ambiente.

Como se referiu o cádmio é tóxico para o homem quando ingerido ou inalado e provoca náuseas, cólicas, vómitos e diarreia. É adsorvido pelo organismo e largamente armazenado nos rins e fígado, donde é excretado a uma velocidade muito lenta. Causa problemas renais, digestivos, hipertensão e alterações dos ossos. A toxicidade do cádmio para os peixes depende da espécie, da sua idade, da composição da água nos macroconstituintes, da temperatura e pH. Um aumento de dureza e/ou alcalinidade da água diminui a toxicidade do cádmio, enquanto que o zinco e os cianetos exercem um efeito sinérgico (Boaventura, 1994).

1.2.2 Cobre

O cobre aparece naturalmente nas águas superficiais em quantidades vestigiais; acima de $0,05\text{ mg/L}$ é geralmente resultado de descargas poluentes (Boaventura, 1994). O cobre metálico é utilizado na indústria dos componentes e aparelhos eléctricos, no fabrico de ligas e catalisadores (Boaventura, 1994). No entanto, também são usados sais de cobre na indústria têxtil, em fotografia, na cerâmica e na produção de insecticidas; são também componentes das tintas e preservantes.

O cobre é um elemento vital e encontra-se em concentrações vestigiais em todas as formas da vida animal e vegetal. Contrariamente ao que acontece com o cádmio, a maior parte do cobre ingerido é excretado, sendo apenas retida uma pequena quantidade. No entanto, a administração oral prolongada de quantidades excessivas deste metal pode causar danos para o fígado.

Para as plantas, o cobre é um elemento essencial, em quantidades traço, tem um papel muito importante na síntese da clorofila, ajuda no desenvolvimento e na realização das funções vitais através de várias enzimas.

A toxicidade do cobre para a vida aquática varia com a espécie, as características físico-químicas da água (temperatura, oxigénio dissolvido, dureza, turvação, CO₂ livre) e a presença de outros metais. O cádmio, mercúrio, zinco, magnésio e fosfatos exercem uma acção sinérgica na toxicidade do cobre. Pelo contrário a presença de nitritos e nitratos de sódio diminui o efeito tóxico dos sais de cobre. O cobre é mais tóxico na forma iónica do que complexado ou precipitado sob a forma de carbonato (Boaventura, 1994).

1.2.3 Crómio

O crómio é um elemento essencial ao Homem em quantidades vestigiais e pode-se apresentar em vários estádios de oxidação. No entanto, a forma mais comum é a trivalente. Este metal raramente se encontra nas águas doces e mesmo na água do mar aparecem geralmente em concentrações inferiores a 1µg/L. Na forma hexavalente, o crómio é utilizado em várias indústrias, tais como, corantes, tintas, explosivos, cerâmica, papel, anodização do alumínio, galvanização do alumínio, galvanização e decapagem de metais. O crómio trivalente é usado como mordente em tinturaria, na indústria dos curtumes, no fabrico do vidro, em cerâmica e fotografia (Boaventura, 1994).

Quando ingeridos oralmente, os sais de crómio não são absorvidos pelo organismo, mas doses elevadas de sais atacam o aparelho digestivo; o crómio(VI) é irritante e ataca as membranas mucosas podendo ser também responsável pelo cancro do pulmão, ulceração, perfuração do septo nasal e por uma variedade de complicações respiratórias e problemas de pele (Boaventura, 1994).

Para as plantas, a acção do crómio em pequenas quantidades conduz a um aumento do seu desenvolvimento; doses de 0,1mg/L afectam o crescimento e provocam uma diminuição do seu desenvolvimento.

A toxicidade do crómio para a vida aquática é afectada pela espécie e factores ambientais tais como temperatura, pH, dureza e a presença de outros metais.

1.2.4 Chumbo

As águas naturais contêm chumbo resultante da lixiviação de constituintes do solo, em concentrações da ordem de 0,2 a 0,6 mg/L (Boaventura, 1994). No entanto, pode-se verificar um aumento da concentração por contaminação de águas residuais. As fontes de poluição industrial deste metal são fábricas de pólvora, de corantes, e as explorações de minérios de chumbo.

O chumbo é um dos metais que é acumulado ao longo da cadeia alimentar. A toxicidade do chumbo é afectada pelo pH, dureza, teor de matéria orgânica e pela presença de outros metais. O chumbo tem tendência a acumular-se nos ossos. A acção tóxica do chumbo sobre os peixes manifesta-se pela formação de mucosidades nas brânquias, que se estendem depois a todo o corpo, conduzindo à morte por asfixia. A dureza da água diminui o efeito tóxico do chumbo.

1.2.5 Zinco

É um dos elementos mais abundantes, essencial para o ser humano. Está presente nas rochas graníticas pelo que aparece nos meios aquáticos naturais. Aparece em todos os mamíferos. Tal como o cobalto (II) o zinco (II) tem a capacidade de ocupar os centros simétricos das enzimas, e tem, por isso, uma função como constituinte essencial.

1.3 Parâmetros físico-químicos das águas

1.3.1 Temperatura

A temperatura é o factor ecológico mais importante entre todos os que se relacionam com os seres vivos. Isto porque a maior parte das reacções bioquímicas vitais diminuem de velocidade ou são mesmo interrompidas quando há um forte abaixamento de temperatura. Por outro lado, um aumento de temperatura pode causar a morte de certas espécies ou favorecer o desenvolvimento exagerado de outras, provocando em qualquer situação um desequilíbrio ecológico.

Ainda no que concerne ao ambiente aquático, uma elevação da temperatura das águas acelera os fenómenos de degradação biológica, o que, em situação de

aerobiose, se traduz numa diminuição do teor de oxigénio dissolvido (como se pode analisar na tabela 1.2).

Temperaturas elevadas fazem diminuir a solubilidade do oxigénio, isto é, a quantidade de oxigénio disponível; fazem aumentar a velocidade das reacções metabólicas e da respiração, implicando um maior consumo pelos peixes e outras espécies aquáticas; intensificam a acção tóxica de muitas substâncias e favorecem o aparecimento de fungos em ambientes anaeróbios.

Tabela 1.2 – Solubilidade do oxigénio em água doce (isenta de cloretos) em função da temperatura, exposta a ar saturado de água, a uma pressão total de 760 mmHg e uma pressão parcial de oxigénio de 160mmHg (admite-se que o ar seco contém 20,9% de oxigénio) (Boaventura, 1994).

°C	mgO ₂ /l	°C	mgO ₂ /l	°C	mgO ₂ /l
0	14,62	17	9,74	34	7,2
1	14,23	18	9,54	35	7,1
2	13,84	19	9,35	36	7,0
3	13,48	20	9,17	37	6,9
4	13,13	21	8,99	38	6,8
5	12,80	22	8,83	39	6,7
6	12,48	23	8,68	40	6,6
7	12,17	24	8,53	41	6,5
8	11,87	25	8,38	42	6,4
9	11,59	26	8,22	43	6,3
10	11,33	27	8,07	44	6,2
11	11,08	28	7,92	45	6,1
12	10,83	29	7,77	46	6,0
13	10,60	30	7,7	47	5,9
14	10,37	31	7,5	48	5,8
15	10,15	32	7,4	49	5,7
16	9,95	33	7,3	50	5,6

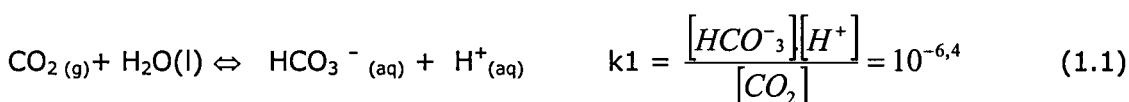
1.3.2 Condutividade

A condutividade eléctrica de uma água é uma função das espécies iónicas em solução (a relação é aproximadamente linear para baixas condutividades). Os sais dissolvidos são principalmente bicarbonatos, cloretos, sulfatos, fosfatos e, eventualmente, nitratos de cálcio, magnésio, sódio, potássio e, em menores concentrações, de ferro, manganês e outros metais.

Nas águas superficiais a condutividade é normalmente inferior a $1500\mu\text{S/cm}$.

1.3.3 pH

O principal sistema que regula o pH das águas naturais é o sistema dos carbonatos (CO_2 livre, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (H_2CO_3), HCO_3^- e CO_3^{2-}).



Se $\text{pH} = \text{pK}_1 = 6,4$: $[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-]$

Se $\text{pH} = \text{pK}_2 = 10,3$: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$

Para $\text{pH} < 6,4$ predomina o CO_2 dissolvido; para $6,4 < \text{pH} < 10,3$ predomina o HCO_3^- ; para $\text{pH} > 10,3$ predomina o CO_3^{2-} .

A concentração de hidrogeniões determina a concentração de muitas outras espécies, nomeadamente as resultantes da dissociação de ácidos e bases fracas.

Determinadas águas residuais são fortemente ácidas ou alcalinas, podendo a sua descarga incontrolada nos meios hídricos naturais levar a grandes variações de pH. Valores de pH entre 5 e 9 não afectam o equilíbrio ecológico.

De realçar que a toxicidade de muitos poluentes comuns é grandemente afectada pelo pH, tornando-se os poluentes normalmente mais tóxicos quando ocorre uma acidificação do meio.

1.3.4 Oxigénio Dissolvido

O teor de oxigénio dissolvido na água, em equilíbrio com o oxigénio do ar, é uma função da pressão atmosférica, da temperatura e da salinidade. A variação com a temperatura, à pressão atmosférica normal, foi apresentada na tabela 1.2. A solubilidade S' à pressão P' pode ser obtida da solubilidade S à pressão atmosférica pela expressão:

$$S' = S \cdot \frac{P'}{760} \quad (1.3)$$

sendo P' expresso em mmHg.

A variação do oxigénio dissolvido depende não só da presença na água de agentes químicos redutores ou oxidantes, mas também da actividade fotossintética. Pode-se verificar, em determinadas épocas do ano, uma variação do oxigénio dissolvido com a profundidade.

O efeito letal de baixas concentrações de oxigénio dissolvido aumenta com a presença de substâncias tóxicas tais como, cianetos, chumbo, cobre, zinco, etc.

1.3.5 Potencial Redox

O potencial de oxidação-redução (redox) é conjuntamente com a temperatura, o pH e o oxigénio dissolvido, um indicador básico da qualidade global da água (Boaventura, 1994). É também um bom indicador da actividade microbiológica.

O potencial redox, E , é definido pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{oxidante}]}{[\text{reductor}]} \quad (1.4)$$

em que E^0 corresponde ao potencial normal do par óxido-reductor, volt.

As águas naturais bem oxigenadas têm um potencial redox da ordem de 0,5V. No entanto junto dos sedimentos, o potencial é inferior, podendo mesmo ser negativo.

1.4 Objectivos do Trabalho

Este estudo tem como zona de incidência a bacia do Rio Ave, zona que se encontra muito poluída, nomeadamente, em termos de metais pesados, em virtude da enorme implantação industrial existente na região (Gonçalves *et. al.*, 1992; Araújo *et. al.*, 1998; Soares *et. al.*, 1999).

A qualidade das águas da bacia hidrográfica do Ave sofreu um agravamento em meados da primeira metade da década de 80, devido a um acréscimo da descarga de efluentes domésticos e industriais não tratados. As águas da bacia tornaram-se menos adequadas para a generalidade dos usos, como o abastecimento público e o suporte da vida aquática, sobretudo durante o Verão em que os caudais são menos elevados. A indústria, principalmente a têxtil, concentrada na cintura de Braga, Guimarães, Vila Nova de Famalicão e Santo Tirso, constitui a principal fonte de contaminação e também alguma indústria de curtumes.

O lançamento directo dos efluentes industriais na bacia hidrográfica do rio Ave, para além do elevado acréscimo poluente provoca um aumento de pH do meio hídrico. Com a entrada em funcionamento das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's) construídas na bacia, para além de uma redução drástica da carga poluente, é também de prever uma diminuição do pH da água.

Constitui assim, objectivo desta Tese avaliar as repercussões verificadas na poluição metálica na bacia do rio Ave como consequência da entrada em funcionamento das Estações de Tratamento de Águas Residuais. Para isso foram efectuadas colheitas de amostras de sedimentos e de água superficial ao longo do tempo. Nas primeiras, pretende-se efectuar a determinação total e especiada de metais pesados e nas segundas a determinação de parâmetros físico-químicos com vista a complementar a informação e permitir elucidar as modificações ocorrentes.

Foi ainda efectuada a análise multivariável dos resultados com o objectivo de correlacionar algumas características físico-químicas da coluna de água sobrejacente com as fracções especiadas de metais nos sedimentos.

CAPÍTULO 2- TÉCNICAS ANALÍTICAS

Com o objectivo de quantificar os metais existentes nas amostras analisadas, os métodos utilizados foram a Espectroscopia de Absorção Atómica com atomização por chama (EAA-C) ou com atomização electrotérmica (EAA-AE) e técnicas voltamétricas.

2.1 Espectroscopia de absorção atómica com atomização por chama

A EAA-C é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para determinação de baixas concentrações de metais. Este método baseia-se na absorção de radiação electromagnética por átomos de um determinado elemento num comprimento de onda específico.

A amostra em solução é aspirada como uma fina neblina (aerossol) para uma chama onde é convertida em vapor atómico. A maioria dos átomos mantém-se no estado fundamental podendo absorver radiação de comprimento de onda conveniente; as transições ocorrem passando o átomo do estado fundamental para o estado excitado.

A espectroscopia de absorção atómica por chama é uma técnica de análise bastante rápida embora menos sensível do que a EAA-AE.

Para algumas amostras não foi possível determinar a concentração de metal por EAA-C, pois a sua concentração encontrava-se abaixo ou muito próximo do limite de detecção. Nestes casos, recorreu-se à EAA-AE ou a técnicas voltamétricas.

2.2 Espectroscopia de absorção atómica com atomização electrotérmica

Muitas vezes a espectroscopia de absorção atómica por chama releva-se uma técnica ineficaz, quando as quantidades de metais a determinar são pequenas. Nestas circunstâncias, a espectroscopia de absorção atómica com atomização electrotérmica constitui uma das técnicas alternativas.

No processo de atomização electrotérmica mais extensamente usado, a amostra é colocada num tubo de grafite, o qual é rapidamente aquecido através de

uma corrente eléctrica elevada; a temperatura tem de ser suficientemente elevada para permitir a atomização da amostra.

A amostra (1 a 100 μL) é aplicada tipicamente através de uma injeção, por via de uma microseringa, no centro do tubo de grafite. Este tubo possui normalmente 20-30mm de comprimento e 5-10mm de diâmetro. A atomização ocorre rapidamente (1-2s) através de aquecimento electrotérmico no tubo de grafite. Esta técnica é também vulgarmente denominada espectroscopia de absorção atómica em câmara de grafite.

A mais importante característica desta técnica é que, os átomos são retidos no tubo por um tempo relativamente longo (mais de um segundo) o que torna esta técnica muito sensível. Os átomos não estão completamente aprisionados na câmara, isto porque podem difundir-se através dos extremos da câmara ou pelo orifício onde ocorre a injeção. Além disso, aquando do aquecimento ocorre uma forte expansão dos gases na câmara. Durante todo o processo, à excepção da fase de atomização, faz-se passar um pequeno caudal de um gás inerte (árgon ou azoto de elevado grau de pureza), que permite minimizar a formação de óxidos refractários, a oxidação da grafite e também provoca o fluxo da amostra na câmara. O árgon é o gás mais usado uma vez que é não reactivo e não absorve radiação ultravioleta; o azoto pode também ser usado a não ser nos casos em que é reactivo (por exemplo com titânio).

A espectroscopia de absorção atómica com atomização electrotérmica diminui entre 100 e 1000 vezes o limite de detecção quando comparada com a espectroscopia de absorção atómica por chama o que se traduz num aumento de sensibilidade.

Nesta técnica é usado um programa de temperaturas, que é normalmente constituído por três etapas:

- (i) Secagem, a cerca de 100°C onde ocorre a remoção do solvente;
- (ii) Pirólise, a cerca de 400-500°C onde ocorre a destruição da matéria orgânica. A estas temperaturas a maior parte das moléculas orgânicas quebram dando origem a pequenas moléculas voláteis que saem da fornalha;
- (iii) Atomização, a 2000-3000°C de modo a permitir um pico rápido de absorção.

Um programa típico de forno é apresentado na figura 2.1.

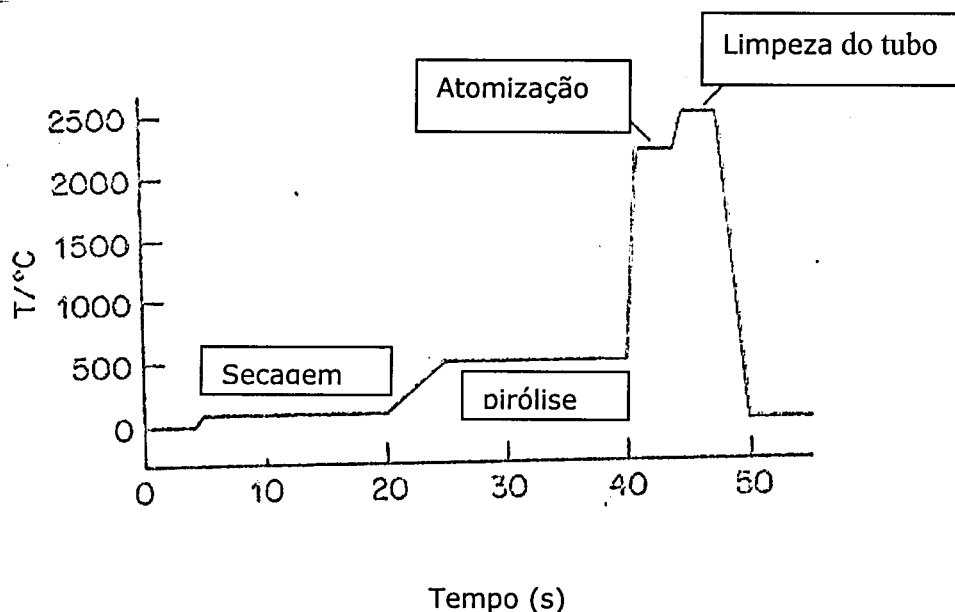


Fig. 2.1 – Programa típico em EAA-AE.

A temperatura de atomização usada tem de ser escolhida de modo a permitir uma atomização rápida e completa, sem no entanto, se usarem temperaturas excessivamente elevadas que podem danificar a câmara de grafite e/ou provocar a volatilização do analito.

2.3 Voltametria de Redissolução Anódica Diferencial com Impulsos

A voltametria de Redissolução Anódica Diferencial com Impulsos, VRADI, (ou Diferencial Pulse Anodic Strpping Voltammetry, DPASV) é efectuada numa célula electroquímica constituída por três eléctrodos (trabalho, referência e auxiliar), um tubo para borbulhar o gás de desarejamento e uma barra magnética ou, em alternativa, uma barra de agitação accionada por um motor a uma velocidade constante.

A necessidade de desarejamento da amostra deve-se ao facto de o oxigénio poder causar a oxidação dos metais amalgamados no eléctrodo de trabalho e à presença de iões hidróxilos formados durante a redução do oxigénio, que pode

provocar a precipitação dos iões metálicos no eléctrodo de trabalho. A reacção electroquímica ocorre no eléctrodo de trabalho, que normalmente é de mercúrio (de gota suspensa ou de carbono com filme de mercúrio). O potencial de deposição é escolhido de acordo com o potencial de redução das espécies a determinar e é mantido durante um período de tempo (tempo de deposição ou de redução) que depende das concentrações dos metais presentes na amostra.

De modo a minimizar os erros resultantes da resistência da célula no controlo do potencial do eléctrodo de trabalho, utiliza-se um eléctrodo auxiliar feito de um material inerte, geralmente de grafite ou platina.

O eléctrodo de referência tem como função fornecer um potencial estável e conhecido, insensível à concentração da amostra, que servirá de comparação com o potencial do eléctrodo de trabalho. O eléctrodo mais usado é o de Ag/AgCl, cujo contacto com a amostra a analisar é efectuado através de uma ponte salina.

A primeira fase da VRADI consiste na preconcentração electrolítica do metal a analisar no eléctrodo de trabalho; nesta fase é necessário aplicar um potencial de electrólise controlado, durante um período de tempo definido e sob condições reprodutíveis. Os iões metálicos a determinar são reduzidos, a um potencial negativo, à forma metálica e concentrados no eléctrodo de trabalho (sob a forma de uma amálgama, no caso do eléctrodo de trabalho ser um eléctrodo de mercúrio), através da seguinte reacção:



Na segunda fase, é efectuada a redissolução anódica do metal. No caso da VRADI, a fase de redissolução corresponde à oxidação dos metais por aplicação de potenciais crescentes, produzindo-se um pico quando o sistema atinge o potencial de oxidação de cada metal existente na solução.



Durante esta etapa são aplicados impulsos de igual amplitude, durante o varrimento do potencial; a amplitude destes impulsos é, normalmente, de 25 a 50mV e têm uma duração aproximada de 50ms. A corrente é lida duas vezes: uma antes da aplicação do impulso e outra imediatamente antes do final do impulso. A primeira corrente é subtraída à segunda, sendo esta diferença entre as correntes que dá o valor da intensidade da corrente total. O varrimento do potencial com a aplicação de impulsos contribui para o aumento da sensibilidade da técnica.

A curva intensidade de corrente em função do potencial tem a forma de um pico, dando o potencial correspondente ao valor máximo do pico uma indicação qualitativa da identidade do ião metálico e a sua altura (ou área) uma medida quantitativa da concentração da espécie em solução.

A grande vantagem da voltametria de redissolução anódica reside na possibilidade de aplicação desta técnica, pouco dispendiosa, na análise de iões metálicos em concentrações vestigiais. Apresenta, no entanto, o inconveniente de se tratar de uma técnica morosa.

A sensibilidade das técnicas de redissolução anódica depende da quantidade de metal depositado no eléctrodo de trabalho, a qual é influenciada por vários parâmetros tais como, por exemplo, potencial do eléctrodo na fase de electrólise, tempo de deposição, condições hidrodinâmicas utilizadas, coeficiente de difusão da espécie que sofre redução e do processo de redissolução anódica utilizado.

A VRADI com eléctrodo de filme de mercúrio consiste na substituição do eléctrodo de trabalho descrito na técnica anterior (eléctrodo de mercúrio de gota suspensa) por um eléctrodo de filme de mercúrio. Para isso, recorre-se normalmente a um eléctrodo de grafite, no qual é depositado electroliticamente, previamente ou in situ, um filme de mercúrio.

A elevada razão área/volume que se obtém com este tipo de eléctrodo permite um enorme aumento da sensibilidade da técnica.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização da área em estudo

A bacia hidrográfica do Ave situada no noroeste português, ocupa uma área de 1388Km², que corresponde a 1,5 por cento da área do território nacional. Com uma precipitação média anual de 1800 mm, a bacia situa-se numa das zonas mais pluviosas do país, que tem uma média de precipitação de 900 mm.

Localiza-se numa zona de baixa produtividade aquífera, inferior a 50m³/km², que abrange o Norte, Noroeste, Beiras e Alentejo.

O escoamento médio anual de 1020 milhões de metros cúbicos na bacia do Ave, contribui com 1,5 por cento para o total do escoamento médio anual em Portugal continental.

Com origem na Serra da Cabreira, a cerca de 1200 m de altitude, o rio Ave percorre 94 km até à sua foz em Vila do Conde. Pelo caminho, banha também os concelhos de Vieira do Minho (onde nasce), Póvoa de Lanhoso, Guimarães, Vila Nova de Famalicão e Santo Tirso.

O seu afluente mais importante é o rio Vizela, situado na margem esquerda, que desagua a cerca de 40 km da foz do Ave. A bacia deste rio abrange a maior parte do concelho de Fafe e uma parte considerável de Guimarães. A bacia do Ave integra também os rios Ferro e Bugio (afluentes do Vizela), importantes pelas unidades industriais instaladas nas suas margens. Ainda, na margem esquerda, o Ave recebe as águas do Selho.

Por seu lado, o rio Este, com afluência na margem direita do Ave a cerca de 7 km da foz, constitui o segundo principal afluente desta bacia hidrográfica. A montante e ainda na margem direita, o Pele e o Pelhe contribuem também para o caudal do Ave. Na figura 3.1 representa-se a bacia hidrográfica do Ave.

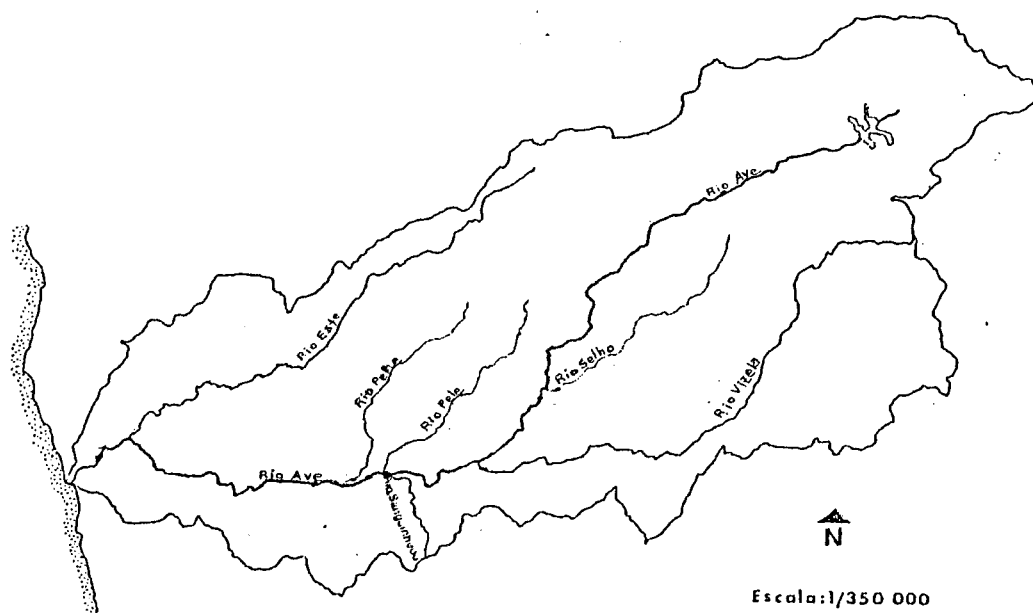


Figura 3.1 - Bacia hidrográfica do Rio Ave

Esta bacia encontra-se, desde longa data, muito poluída, nomeadamente em termos de metais pesados, em virtude da enorme implantação industrial existente na região.

As indústrias existentes na zona a montante do rio Este, segundo um estudo de 1989 (D.G.R.N., 1988) eram 828 unidades (ver anexo A). Embora não se dispondo de dados actuais relativos à distribuição das indústrias, sabe-se que entre 1988 e 1992 não se verificaram alterações significativas no número de indústrias existentes na área de estudo, mas actualmente podem chegar às 1200 unidades (Vale do Ave, 1996).

A qualidade das águas do Ave foi classificada como " má ou péssima", ou seja, águas poluídas de uso restrito ou excessivamente poluídas, portanto impróprias para qualquer uso.

Tendo como objectivo melhorar a situação existente é concebido o Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave (SIDVA). Este sistema integra uma rede de colectores instalados ao longo dos rios Ave, Vizela e Selho, e estações de tratamento de águas residuais (ETAR's): em Serzedelo, Agra e Rabada, que definem assim as três frentes de drenagem do SIDVA. No Anexo B, representa-se o Sistema integrado do Vale do Ave, nomeadamente, as três ETAR's referidas.

Com a entrada em funcionamento das ETAR's construídas na bacia e com a ligação das indústrias às estações de tratamento espera-se uma redução drástica da carga poluente, e também uma diminuição do pH da água, isto porque as águas residuais têxteis possuem, em regra, pH elevado. O SIDVA ainda não se encontra em pleno funcionamento uma vez que a rede de saneamento ainda não se encontra ligada aos colectores e as empresas industriais, a maior fonte poluidora, ainda não fizeram todas as suas ligações.

Tendo em conta esta situação e os estudos efectuados anteriormente, (Gonçalves *et. al.*, 1992; Soares *et. al.*, 1999; Araújo *et. al.*, 1998), definiram-se doze estações de amostragem (sete ao longo do rio Ave e uma estação na foz de cada um dos seguintes rios: Pele, Pelhe, Sanguinhedo, Selho e Vizela) as quais se encontram representadas na figura 3.2 .

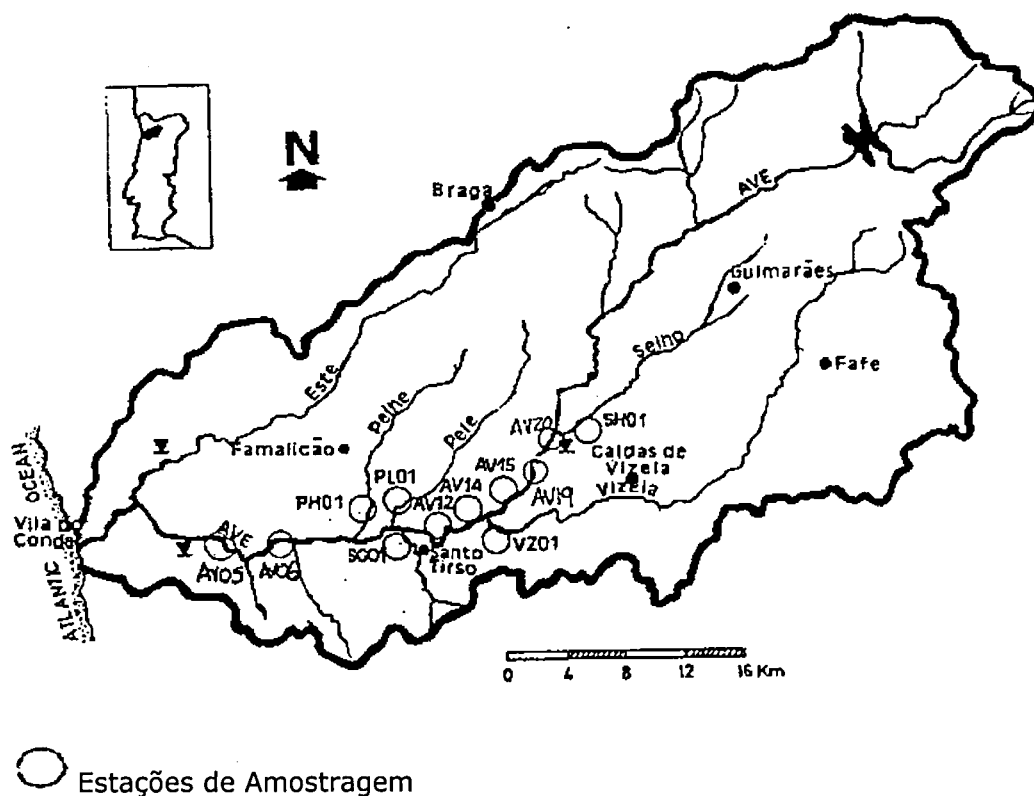


Figura 3.2 - Estações de amostragem

As estações de amostragem foram pré seleccionadas e são representativas do rio. A sua selecção dependeu da distribuição da actividade industrial e das aparentes fontes de poluição existentes. Foram também colocadas estações de amostragem a montante e jusante das ETAR's existentes no sentido de se avaliar o

efeito da despoluição das ETAR's no Rio. Foram ainda efectuadas colheitas nos pontos de confluência de alguns dos afluentes do Rio Ave, nomeadamente, do Vizela, do Selho, Pele, Pelhe e Sanguinhedo.

Na tabela 3.1, encontram-se localizadas as estações de amostragem seleccionadas.

Tabela 3.1 – Localização das estações de amostragem

Estação de amostragem	Localização
AV05	Jusante da ETAR, acima do açude. Entrada pelo desvio para a escola de Bairros.
AV06	Montante da ETAR, abaixo do açude. Berma direita da estrada nacional sentido Trofa-Vila do Conde, no lugar do Bicho.
PH01	Ponte sobre o rio Pelhe, junto a uma igreja-capela.
PL01	Foz do Pele, ponte sobre a estrada nacional no lugar de Palmeira.
SG01	Estrada Santo Tirso-Lousado, ponte por cima do rio Sanguinhedo em Argemil.
AV12	Lugar de Santo Tirso. Açude por baixo da ponte da estrada que liga Felgueiras/Santo Tirso.
AV14	Rio Ave, na ponte de Caniços.
VZ01	Foz do Vizela por baixo da ponte do caminho de ferro.
AV15	Rio Ave, ponte de Bairro, estrada que vai para a Vila das Aves.
AV19	Rio Ave, a jusante da foz do Selho, entrada pelos campos.
SH01	Rio Selho, na ponte de Serzedelo.
AV20	Rio Ave, por baixo da ponte de Serves.

Apesar da elevada contaminação metálica, nomeadamente por cádmio, descrita no rio Este (Gonçalves *et. al.*, 1992; Araújo *et. al.*, 1998; Soares *et. al.*, 1999), não foram seleccionadas estações de amostragem neste rio. Os motivos desta escolha prendem-se com o facto de por um lado este rio ter sido recentemente objecto de um estudo detalhado, em termos de poluição metálica (Botelho, 1998), e por outro lado, não ter sido construída nenhuma estação de tratamento de águas residuais. Deste modo, não se prevê, a curto prazo, alterações significativas nos parâmetros físico-químicos das águas do rio Este.

Parte das águas residuais, sobretudo de origem doméstica, mas também algumas industriais, são agora enviadas para o rio Cávado depois de passarem por uma estação de tratamento.

3.2 Preparação do material

Todo o material utilizado foi previamente descontaminado com uma solução de HNO_3 a 20% v/v durante 24 horas. Seguidamente o material foi passado abundantemente por água desionizada e seco na estufa.

3.3 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade p.a. ou superior.

Os ácidos nítrico e clorídrico usados na digestão dos metais foram da marca Merck.

O ácido acético, cloreto de hidroxilamina, o peróxido de hidrogénio e o acetato de amónio, usados na preparação das soluções para a extracção sequencial dos metais, foram da marca Merck.

Na preparação das soluções, usou-se água desionizada com resistividade $\geq 14 \text{ M}\Omega\text{cm}$.

3.4 Amostragem

A amostragem de sedimentos superficiais efectua-se, em geral, com uma draga ou com o auxílio de uma pá, nos locais em que o acesso ao curso de água é fácil.

Neste trabalho, utilizou-se uma draga do tipo Ekman-Lenz na estação AV14 na campanha de Verão, e em todos os outros casos a recolha de sedimento foi efectuada com uma pá.

As amostras dos sedimentos superficiais foram guardadas em sacos de plástico devidamente identificados e transportados rapidamente para o laboratório.

Procedeu-se à recolha de amostras de água no mesmo local e momento da amostragem dos sedimentos.

As amostras de água foram recolhidas directamente para frascos de polietileno, previamente descontaminados com ácido nítrico a 20%. Nos locais de difícil acesso, recorreu-se ao uso de um balde, o qual tinha sido também

previamente descontaminado. In situ, fez-se a determinação dos seguintes parâmetros físico-químicos na água: temperatura, pH, condutividade, potencial redox e oxigénio dissolvido.

No laboratório, as amostras de água foram filtradas e acidificadas. A filtração foi efectuada com uma bomba de vácuo, utilizando um filtro com uma porosidade de $0.45\mu\text{m}$ do tipo GN-6 Metrical da marca PALL CORPORATION. Após filtração as amostras foram acidificadas a pH menor ou igual a dois e conservadas no frio ($T\leq 4^{\circ}\text{C}$), até serem efectuadas as determinações nas amostras.

Com o objectivo de estudar os efeitos sazonais na quantidade de metais existentes nos sedimentos assim como nos parâmetros físico-químicos da água, foram realizadas duas campanhas de amostragem representativas de diferentes épocas do ano, às quais se encontram associados diferentes caudais (tabela 3.2):

- campanha de Inverno realizada durante o mês de Dezembro de 1999;
- campanha de Verão realizada durante o mês de Setembro de 2001.

Tabela 3.2 – Caudais médios do Rio Ave

Mês	Caudal médio (m^3/s)
Setembro	5 ± 4
Dezembro	82 ± 52

3.5 Medições no local

As medições de pH, condutividade, potencial redox, temperatura e oxigénio dissolvido foram efectuadas na coluna de água sobrejacente ao local onde foram colhidos os sedimentos, à excepção da estação AV14 na campanha de Verão. Neste caso, recolheu-se a água num balde onde foram efectuadas as determinações anteriormente referidas.

A condutividade foi determinada à temperatura de 20°C com um condutímetro WFW/LF-91.

Para a determinação do oxigénio dissolvido, utilizou-se um analisador portátil Hanna HI 9143.

A determinação do pH e do potencial redox foi efectuada recorrendo a um analisador multi-parâmetro WTW PH90.

3.6 Preparação das amostras

No laboratório, os sedimentos foram colocados em tabuleiros e secos à temperatura ambiente durante cerca de oito dias. Seguidamente, foram tamisados recolhendo-se a fracção de granulometria inferior a $63\mu\text{m}$ (Gonçalves *et. al.*, 1994; Davidson *et. al.*, 1994; Ure *et. al.*, 1995).

Em seguida os sedimentos foram secos na estufa à temperatura de 105°C até peso constante (Gonçalves *et. al.*, 1994; Davidson *et. al.*, 1994; Soares *et. al.*, 1999; Ure *et. al.*, 1995).

Algumas horas após a colheita, as amostras de água foram filtradas através de membrana filtrante com porosidade de $0.45\mu\text{m}$ e acidificadas a $\text{pH} \leq 2$. Estas amostras foram mantidas refrigeradas (4°C) durante um período máximo de uma semana até serem efectuadas as determinações.

3.7 Procedimento Experimental

3.7.1 Determinações nas amostras de água

Adicionalmente às medições efectuadas no local foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: ferro e manganês dissolvido e carbono orgânico dissolvido.

A determinação dos teores em ferro e manganês dissolvidos nas amostras de água, previamente acidificadas, foi efectuado por espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama (EAA-C) após concentração prévia das amostras. As determinações foram realizadas num espectrofotómetro de absorção atómica da marca UNICAM modelo SOLAAR 32AA Report acoplado a um sistema de aquisição de dados.

As condições instrumentais usadas nas determinações de ferro e manganês realizadas por EAA-C encontram-se descritas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Condições experimentais usadas nas análises dos metais por EAA-C

Parâmetros							
Elemento	Comprimento de onda (nm)	Abertura de fenda (nm)	Intensidade da corrente da lâmpada (mA)	Caudal de acetileno (L/min)	Número de replicados	Tempo de leitura (s)	Chama
Chumbo	217,0	0,5	7,5	0,8	3	4	Ar-acetileno
Cobre	324,8	0,5	3	2,0	3	4	Ar-acetileno
Cádmio	228,8	0,5	4	0,9	3	4	Ar-acetileno
Zinco	213,9	0,5	7,5	1,1	3	4	Ar-acetileno
Crómio	357,9	0,5	22,5	4,4	3	4	Protóxido de azoto -acetileno
Manganês	279,5	0,2	22,5	1,0	3	4	Ar-acetileno
Ferro	248,3	0,5	22,5	1,1	3	4	Ar-acetileno

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi doseado nas amostras de água filtradas num aparelho SHIMADZU modelo TOC – 5000A. Neste aparelho, a quantificação do carbono orgânico baseia-se na conversão catalítica do carbono orgânico dissolvido a dióxido de carbono e medição subsequente do teor deste gás por espectrofotometria de infra-vermelho após remoção prévia do carbono inorgânico por acidificação e borbulhamento de azoto.

3.7.2 Determinações nos sedimentos

Todas as determinações foram efectuadas na fracção de sedimento seleccionada previamente desidratada a 105°C. A quantificação do teor de matéria volátil a 550°C presente nas amostras de sedimentos foi efectuada numa mufla. Para isso pesou-se rigorosamente cerca de 0,5000g de sedimento e efectuou-se a calcinação das amostras até peso constante.

3.7.2.1 Digestão dos sedimentos para determinação dos teores pseudototais de metais

A solubilização dos metais presentes na fracção do sedimento foi efectuada com uma mistura de HCl (a 37%) e HNO₃ (a 65%), água régia, seguindo um procedimento analítico análogo ao que foi efectuado para a digestão do resíduo resultante da última etapa de extracção sequencial (item 3.7.2.2).

Na figura 3.3, apresenta-se um esquema elucidativo do procedimento adoptado.

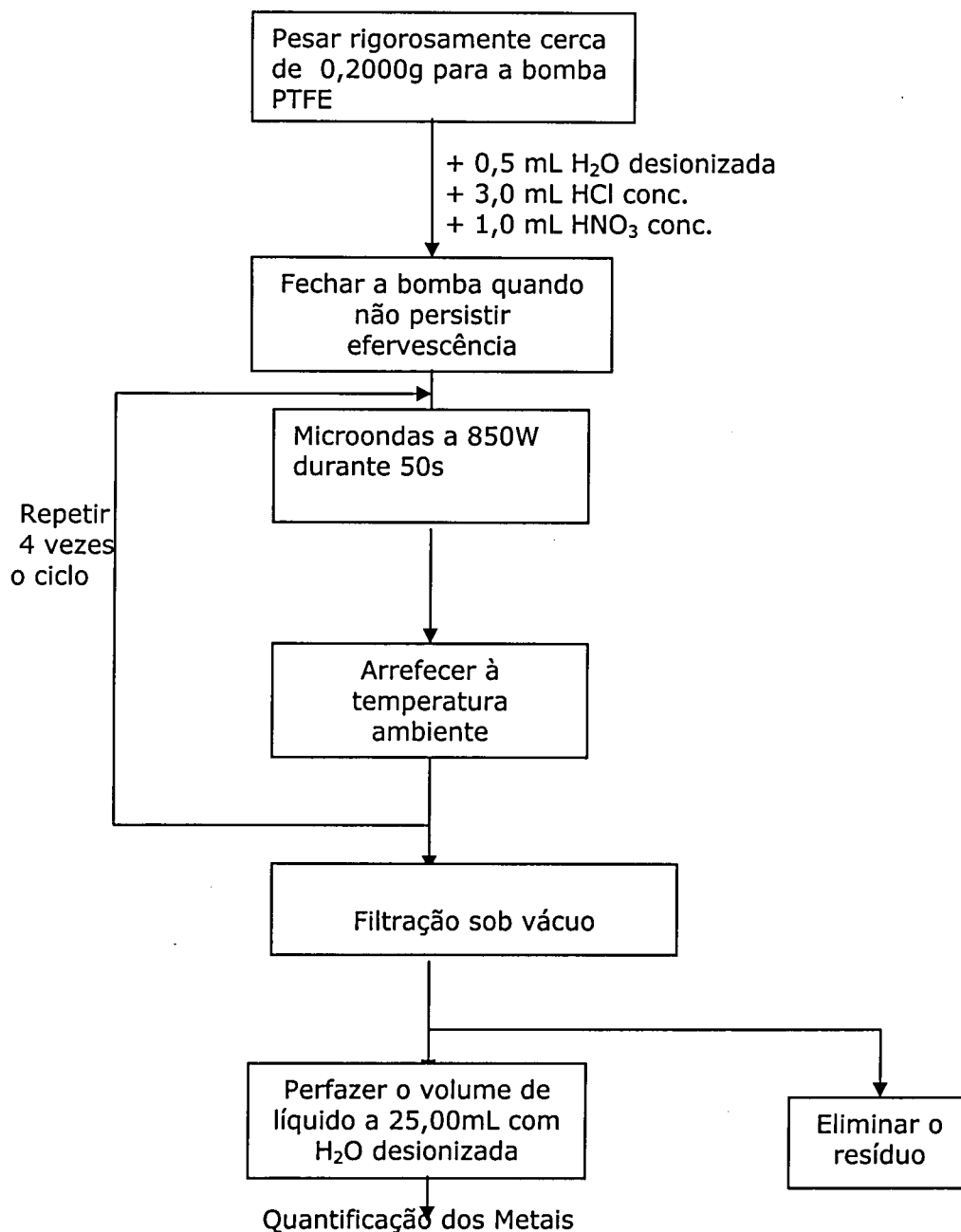


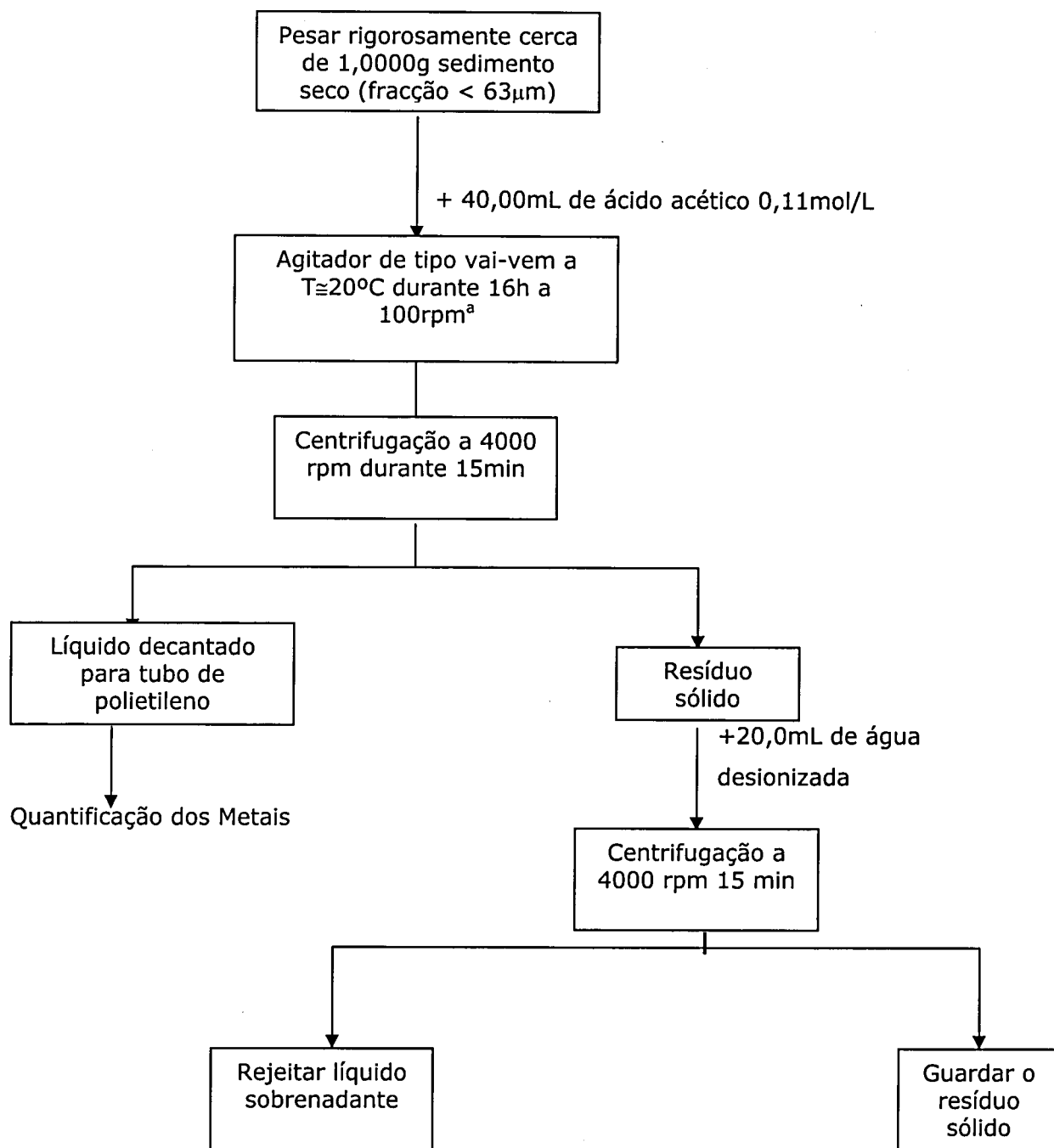
Fig. 3.3 – Esquema elucidativo do processo de digestão

3.7.2.2 Extracção Sequencial de metais dos sedimentos

O processo adoptado para a extracção sequencial dos metais foi o procedimento tri-etápico certificado pelo BCR (Quevauviller *et. al.*, 1997). Na figura 3.4, encontra-se um esquema representativo do procedimento experimental seguido.

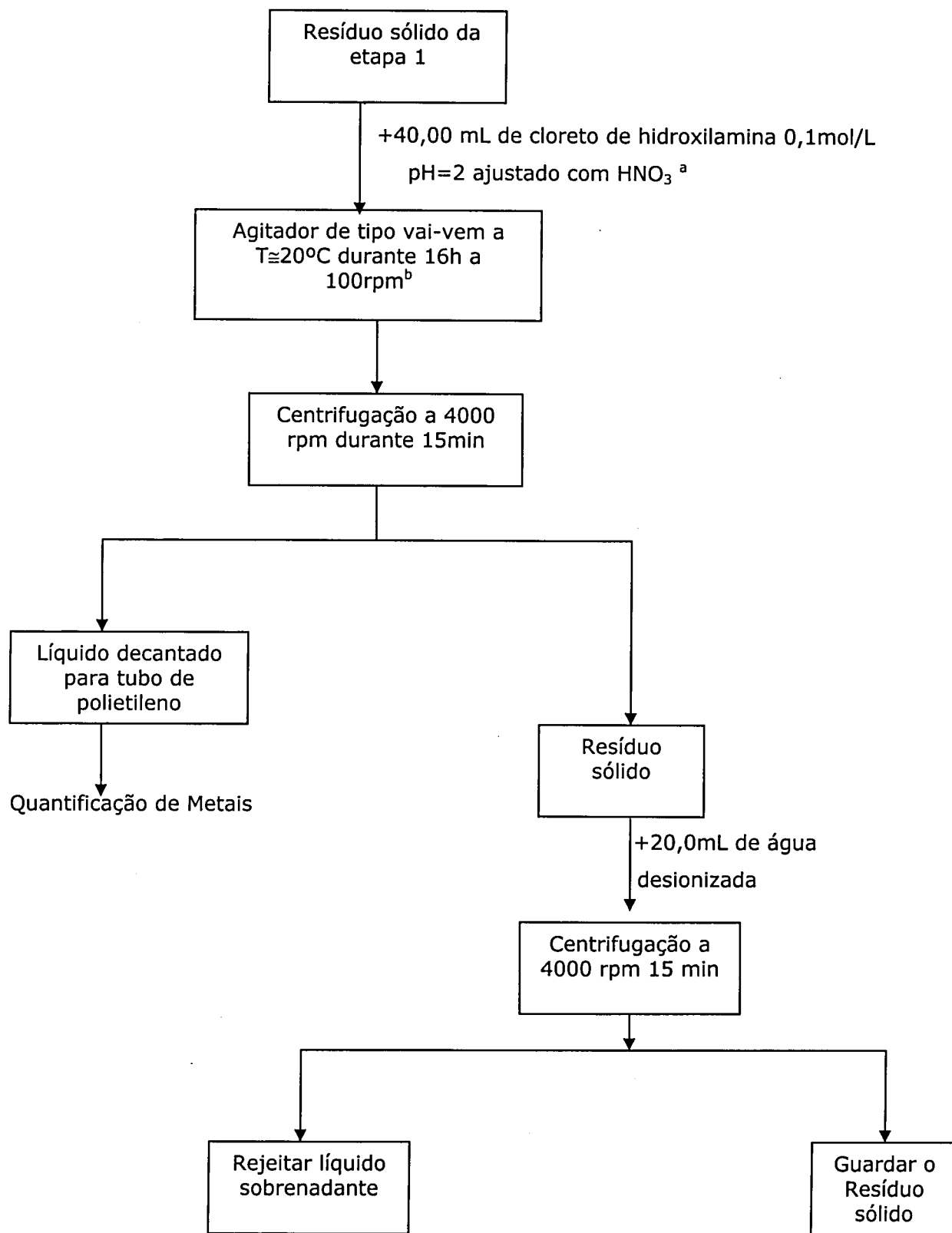
Alguns estudos referem que a velocidade de agitação a usar deve ser 30 ou 40rpm (Davidson *et. al.*, 1994; Thomas *et. al.*, 1994). Além disso, o documento que acompanha o sedimento de referência chama a atenção para a necessidade de se verificar que o sedimento se mantenha em suspensão durante a extracção. Neste sentido, num primeiro ensaio foram utilizadas 40rpm, mas verificou-se que o sedimento não ficava em suspensão. Deste modo, foram testadas várias velocidades de agitação: 50, 60, 80 e 100rpm. Verificou-se que o sedimento permanecia em suspensão com 100rpm, pelo que foi esta a velocidade de agitação usada no procedimento experimental.

Não deve decorrer espaço de tempo entre a adição da solução extractante e o início da agitação.

Etapa 1

^a – ver item 3.7.2.2

Fig. 3.4.1 – Esquema elucidativo da etapa 1 do processo de extracção sequencial

Etapa 2

^a – a solução deve ser preparada no próprio dia

^b - ver item 3.7.2.2

Fig. 3.4.2 – Esquema elucidativo da etapa 2 do processo de extração sequencial

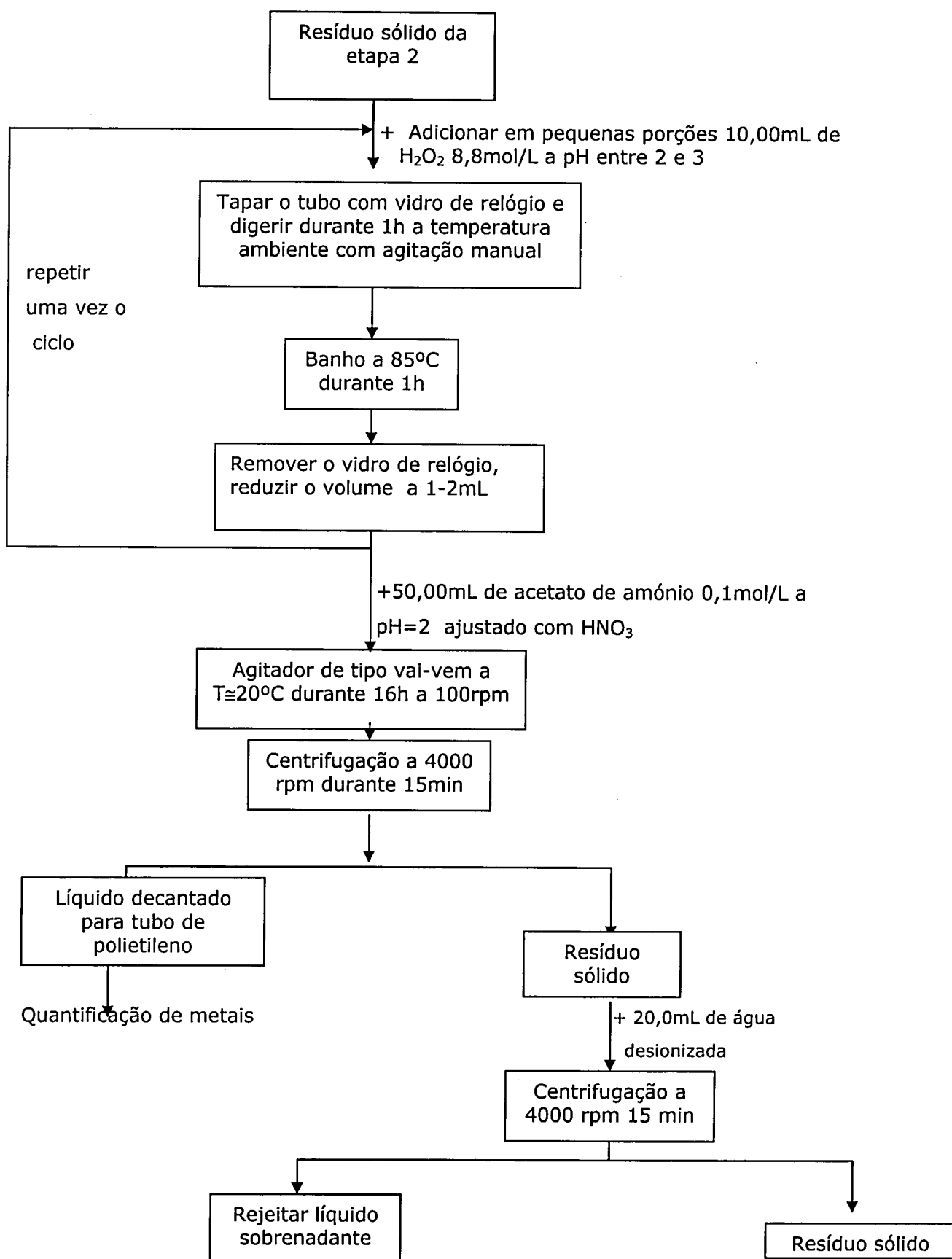
Etapa 3

Fig. 3.4.3 – Esquema elucidativo da etapa 3 do processo de extracção sequencial

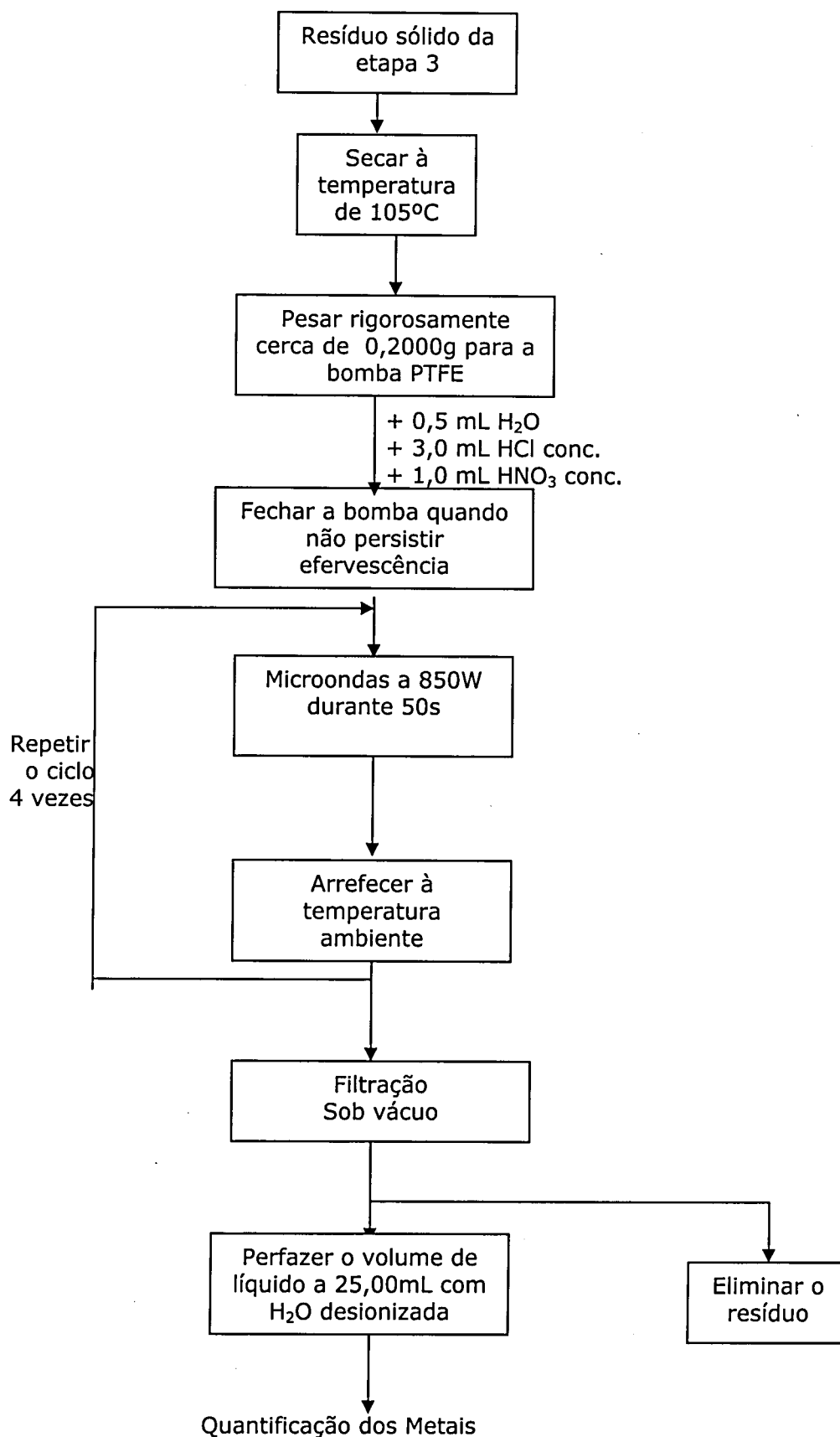
Digestão do resíduo:

Fig. 3.4.4 - Esquema elucidativo do processo de digestão do resíduo

Quer nos sobrenadantes resultantes das várias etapas de extracção sequencial quer nos filtrados resultantes da digestão, as determinações dos vários metais (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn) foram efectuadas por EAA-C, contra uma curva de calibração num espectrofotómetro marca UNICAM modelo SOLAAR32 AA Report acoplado a um sistema de aquisição de dados. As condições experimentais usadas encontram-se referidas na tabela 3.3.

Nos casos em que os níveis de concentração foram inferiores ao limite de detecção obtido por EAA-C, as determinações de metais foram efectuadas por espectrofotometria de absorção atómica com atomização electrotérmica (crómio) ou por voltametria de redissolução anódica diferencial com impulsos (cádmio, cobre e chumbo com eléctrodo de gota suspensa de mercúrio e no caso do cádmio também com eléctrodo de filme de mercúrio). Neste último caso, adicionou-se um dado volume de nitrato de mercúrio (II) às soluções a analisar na célula voltamétrica de modo a que a concentração de Hg^{2+} (aq) fosse 4mg/L.

No caso das determinações voltamétricas as concentrações de metais foram sempre determinadas através do método da adição de padrão.

As determinações voltamétricas foram efectuadas usando um polarógrafo MICROAUTOLAB (Eco Chemie) acoplado a um posto polarográfico METROHM 663VA. Como eléctrodo de trabalho, foram utilizados o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa ou o eléctrodo de filme de mercúrio; como eléctrodos de referência usou-se Ag/AgCl (s) KCl 3M e eléctrodo de carbono vítreo, respectivamente.

As condições experimentais usadas nesta técnica analítica, encontram-se na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições experimentais usadas em VRADI

	Cádmio	Chumbo	Cobre
Potencial de deposição (V)	-1.0	-0.9	-0.8
Tempo de deposição (s)	120	60	120
Tempo de equilíbrio (s)	20	20	20
Velocidade de varrimento(mV/s)	10	10	10
Amplitude do impulso(mV)	50	50	50

Na quantificação de crómio das amostras resultantes da extracção sequencial, usou-se um espectrofotómetro de absorção atómica com atomização electrotérmica 4100 ZL Perkin-Elmer acoplado a um amostrador automático AS-70 Perkin-Elmer. Neste equipamento, a correcção de fundo é efectuada por efeito de Zeeman.

As condições instrumentais usadas na determinação de crómio realizadas por EAA-AE são dadas na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Condições experimentais usadas nas análises de crómio por EAA-AE.

Comprimento de onda: 357,9 nm

Largura de banda: 0,7 nm

Intensidade de corrente de lâmpada: 10mA

Volume de injeção das amostras e dos padrões: 20 μ L

Programa de Temperaturas:

Fase	Temperatura (°C)	Tempo (s)	
		Rampa	Permanência
Secagem	80	1	5
Secagem	300	10	1
Pirólise	1600	10	5
Atomização	2400	0	5
Limpeza	2600	1	3

Na preparação de soluções intermédias ou de padrões para as determinações por EAA ou por voltametria, partiu-se de soluções padrão (1000 ppm de metal) comercializadas pela Merck e diluídas na mesma matriz das soluções a analisar, no caso das soluções padrão.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas tabelas e gráficos apresentados, as estações de amostragem estão ordenadas de montante para jusante, intercalando as estações de amostragem dos afluentes de acordo com a posição da sua confluência: de cima para baixo, no caso das tabelas, e da esquerda para a direita, no caso das figuras.

4.1 Parâmetros físico-químicos nas águas

Nas tabelas 4.1 e 4.2, são apresentados os resultados analíticos obtidos nas amostras de água colhidas nas campanhas de Inverno e de Verão, respectivamente.

Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos determinados na água para a amostragem de Dezembro 1999.

Estação	Dia da colheita	Hora da Colheita	Temp. (°C)	pH	Condut. (μ S/cm)	Potencial Redox (mV)	O ₂ Dissolvido (mg/L)	COD (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
AV20	17/12	11:30	9,2	6,6	64	159	11,2	1,93	0,017	0,056
SH01	17/12	10:45	9,9	7,6	205	173	10,7	5,12	0,083	nd
AV19	17/12	12:10	10,1	6,9	nd	147	9,6	2,46	0,017	0,569
AV15	06/12	16:20	10,9	7,4	190	129	9,4	4,34	0,052	0,550
VZ01	06/12	17:00	10,3	7,4	173	143	10,0	3,78	0,013	0,157
AV14	06/12	15:45	10,6	7,5	166	128	9,3	3,17	0,024	0,239
AV12	06/12	14:30	11,2	7,5	196	124	9,1	2,89	0,014	0,200
SG01	06/12	15:00	12,1	7,3	375	115	7,5	10,59	0,058	0,287
PL01	06/12	12:45	12,2	7,3	414	110	6,5	11,65	0,052	0,470
PH01	06/12	11:45	11,2	6,9	216	150	8,6	2,98	0,037	0,091
AV06	06/12	10:15	10,7	6,7	243	176	8,9	5,57	0,040	0,276
AV05	06/12	10:45	10,8	7,8	258	183	9,4	4,59	0,030	nd

nd – valor não determinado

Tabela 4.2 - Parâmetros físico-químicos determinados na água para a amostragem de Setembro 2001.

Estação	Dia da colheita	Hora da Colheita	Temp.	pH	Cond.	Potencial Redox	O ₂ Dissolvido	COD	Mn	Fe
			(°C)		(S/cm)	(mV)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
AV20	25/09	15:50	23,0	9,0	712	21,2	5,5	3,52	0,015	0,125
SH01	25/09	15:15	20,4	9,1	449	59,0	8,2	7,60	0,087	0,111
AV19	25/09	16:05	23,5	9,8	807	12,0	4,5	8,39	0,023	0,194
AV15	25/09	16:20	22,0	8,8	700	11,0	<0,5	23,25	0,213	0,460
VZ01	25/09	16:55	21,2	8,8	642	72,0	8,7	10,58	0,012	0,236
AV14	25/09	17:10	22,4	8,6	904	14,3	1,4	19,66	0,070	0,362
AV12	27/09	10:10	19,5	7,8	874	94,8	5,0	16,03	0,037	0,385
SG01	27/09	10:50	16,3	7,4	524	nd	1,8	21,34	0,098	0,338
PL01	27/09	12:30	15,8	7,7	763	76,0	1,0	13,03	0,175	0,628
PH01	27/09	11:20	16,3	7,1	904	64,0	4,2	17,78	0,105	0,598
AV06	27/09	13:00	20,3	7,6	1263	2,4	3,2	13,06	0,159	0,528
AV05	27/09	15:00	21,1	7,8	1150	89,3	7,2	13,61	0,133	0,514

nd - valor não determinado

De forma a contribuir para uma melhor avaliação da qualidade físico-química da água nas várias estações de amostragem, calculou-se a respectiva matriz de correlação múltipla que é apresentada na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Matriz de correlação para os parâmetros físico-químicos da água.

	Temp. (°C)	pH	Condut. (μS/cm)	Potencial Redox (mV)	O ₂ dissol. (%)	COD (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	MV sed. (%)
Temp.	1								
pH	,827**	1							
Cond.	,857**	,481	1						
Potencial Redox	-,89**	-,768	-,82**	1					
O ₂ dissolvido	-,476	-,264	-,643	,657	1				
COD	,587	,236	,789*	-,577	-,716*	1			
Fe	,194	-,094	,555	-,293	-,573	,677	1		
Mn	,260	-,119	,660	-,372	-,669	,595	,812**	1	
MV sedimento	,433	,610	,176	-,463	-,270	,058	-,182	-,252	1

Negrito = coeficientes de correlação > 0,500

(*) = Coeficientes de correlação > 0,700

(**) = Coeficientes de correlação > 0,800

Os valores de temperatura registados nas campanhas de Inverno e de Verão estão dentro do que seria de esperar tendo em conta a época do ano.

Na tabela 4.3, destaca-se uma correlação entre o pH e a temperatura, o que era de esperar uma vez que a temperatura vai alterar o equilíbrio entre as espécies presentes na água e a cinética das reacções químicas ou bioquímicas, nomeadamente as reacções de biodegradação da matéria orgânica.

No que diz respeito aos valores de pH, estes encontram-se de um modo geral próximos da neutralidade, à excepção das estações SH01, AV20, AV19, AV15,

VZ01 e AV14 na campanha de Verão, nas quais foram registados valores de pH anormalmente elevados. Para este facto admite-se que contribuíram descargas de efluentes têxteis (Anexo A), que apresentam normalmente valores de pH alcalino (anexo C), nos afluentes (SH01 e VZ01) e no rio Ave, numa época do ano em que os caudais são baixos (tabela 3.2). Este facto é corroborado pelos valores elevados de COD registados nas estações AV15 e AV14 (tabela 4.2) e de matéria volátil nos sedimentos nas estações AV20 e AV19 (tabela 4.8). É possível, embora tal facto não tenha sido comprovado analiticamente, que pelo menos nas estações SH01 e VZ01, os elevados teores de pH possam, em parte, ser explicados pela actividade fotossintética de algas e plantas submersas.

A análise da matriz de correlação (tabela 4.3) evidencia uma correlação (0,610) entre os valores de pH medidos na água e a matéria volátil determinada nos sedimentos. De facto, valores de pH elevados na água favorecem a insolubilização e consequente precipitação de ferro e manganês. É sabido que a matéria orgânica tem tendência a ser adsorvida à superfície destas partículas (Perin *et. al.*, 1997).

Com excepção das estações SG01 e PL01, os valores de condutividade eléctrica registados na amostragem de Inverno encontram-se dentro dos valores esperados para este tipo de águas naturais e são, de um modo geral, cerca de duas a onze vezes inferiores aos valores obtidos durante o Verão. A tabela 4.3 mostra uma correlação entre este parâmetro e a temperatura. Uma vez que a condutividade eléctrica traduz a concentração das espécies iónicas dissolvidas em solução, a diminuição do caudal das águas observada durante a época do Verão (tabela 3.2) reflecte-se num aumento deste parâmetro. Justifica-se, assim, um coeficiente de correlação positivo entre a condutividade e a temperatura. O aumento da mobilidade iónica com a temperatura actua no mesmo sentido.

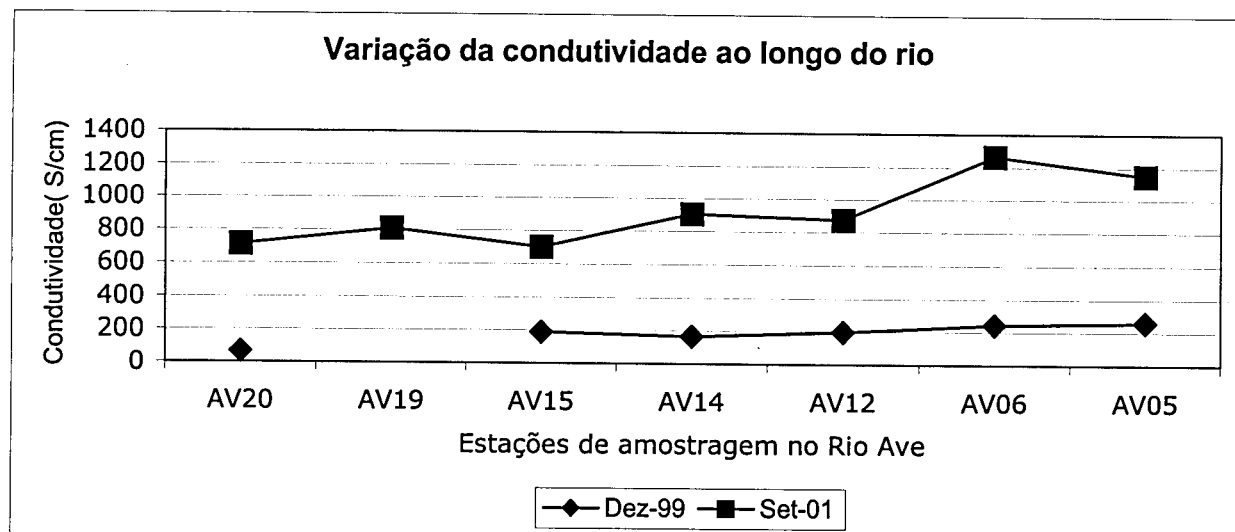


Fig. 4.1 – Variação da condutividade ao longo do rio Ave.

As estações estão ordenadas da nascente para a foz.

A análise da figura 4.1 permite-nos ainda concluir que, de um modo geral, a condutividade das águas ao longo do rio Ave aumenta de montante para jusante, independentemente da época do ano. Algumas variações contrárias podem ser explicadas pela entrada de um afluente "mais limpo", o que faz diminuir a condutividade da água, no rio Ave, a jusante.

A matriz de correlação também evidencia uma correlação entre a condutividade e as concentrações de ferro e manganês dissolvidos na água e o teor de carbono orgânico. Uma vez que a condutividade traduz a concentração de espécies iónicas em solução é lógico que um aumento de iões ferro e manganês, partículas de carga eléctrica positiva, contribua para um aumento deste parâmetro.

A correlação com o teor de COD explicar-se-à, provavelmente, pela presença conjunta, nos efluentes industriais descarregados para os cursos de água, de elevadas concentrações de matéria orgânica e sais minerais dissolvidos (por exemplo, cloreto de sódio nos efluentes têxteis).

No que concerne ao potencial redox observou-se que os valores registados na amostragem de Inverno são sempre superiores aos valores registados no Verão. De facto, os valores de concentração de oxigénio dissolvido medidos na campanha de Inverno são superiores a 60% do valor de saturação enquanto que na campanha de Verão as estações apresentam valores de oxigénio dissolvido inferiores a essa percentagem, à excepção das estações SH01, AV20, VZ01 e AV05. Observa-se também que, de um modo geral, a percentagem de oxigénio dissolvido numa dada estação de amostragem é sempre menor no Verão do que no Inverno. Esta

variação sazonal no oxigénio dissolvido é acompanhada de idêntica variação no potencial redox, tal como seria de esperar, uma vez que estas duas características devem variar no mesmo sentido, ou seja maiores valores de potencial redox devem corresponder a maiores de valores de oxigénio dissolvido, o que pode ser comprovado através de um factor de correlação de 0,657 entre estes dois parâmetros (tabela 4.3). No entanto, quando se analisam estas duas grandezas, para algumas estações de amostragem parecem existir algumas incongruências. Por exemplo, para a campanha de Setembro de 2001, a estação SH01 possui um valor de potencial redox inferior ao da estação AV12 enquanto que, em termos de oxigénio dissolvido, a estação SH01 regista um valor superior.

No entanto, no Verão, apesar de os caudais serem mais baixos (regime de escoamento não turbulento) de um modo geral as amostras de água foram colhidas em locais de baixa profundidade, pelo que se admite que não há ou é desprezável o gradiente de concentração de oxigénio dissolvido na coluna de água.

Note-se também que a estação AV12 possui um valor de COD muito mais elevado do que a estação SH01, o que significa que pode ocorrer um consumo de oxigénio devido a actividade microbiológica que não é repostado na interface água/ar.

O teor de matéria orgânica dissolvida foi avaliado através da determinação do COD. Os valores obtidos na campanha de Verão são significativamente superiores aos valores registados na campanha de Inverno. Este comportamento explica-se pelo menor caudal do rio durante a época de estiagem (tabela 3.2). É de notar ainda os valores elevados registados nas estações AV15, AV14, AV12, SG01 e PH01, na campanha de Verão, e nas estações SG01 e PL01, na campanha de Inverno, quando comparados com os teores observados noutros sistemas aquáticos (Botelho, 1998).

Estes valores atribuem-se à descarga de efluentes domésticos e industriais, sobretudo da indústria têxtil. No caso dos valores registados nas estações SG01 e PL01 na campanha de Inverno, contribui também o facto de se tratarem de afluentes de baixo caudal.

Quando se comparam estações de amostragem que possuem valores próximos de potencial redox, por exemplo SG01 e PL01, na amostragem de Inverno, e AV19 e AV15, na amostragem de Verão, verifica-se que quanto maior é o teor de carbono orgânico dissolvido menor é o teor de oxigénio dissolvido, o que se deve à actividade dos microorganismos no processo de degradação da matéria orgânica em regime aeróbio.

Ora, valores superiores de COD no Verão significam que a actividade microbiológica é mais intensa neste período, o que provoca uma rápida diminuição

do oxigénio dissolvido nas proximidades dos sedimentos, sendo assim mais difícil repor o oxigénio dissolvido na água. A matriz de correlação mostra uma correlação positiva, 0,587, entre o COD e a temperatura (tabela 4.3).

Foram ainda observadas algumas correlações apreciáveis que não apresentam justificação aparente.

4.2 Determinações nos sedimentos

4.2.1 Sedimento de Referência – CRM 601

Com o objectivo de avaliar os vários procedimentos analíticos (digestão das amostras de sedimentos para a determinação de pseudototais de metais e processo de extracção sequencial) a realizar neste trabalho, adquiriu-se um material de referência (sedimento fluvial CRM-601) (Quevauviller *et. al.*, 1997) do Community Bureau of Reference, BCR, (actualmente designado por Standards Measurements and Testing Programme) da União Europeia e começou-se por fazer a aplicação dos protocolos experimentais descritos anteriormente neste sedimento.

4.2.1.1 Determinação do teor de pseudototais de metais

Na tabela seguinte, apresentam-se os teores de pseudototais de metais pesados obtidos para o sedimento de referência CRM-601, assim como valores indicativos obtidos por outros autores.

Tabela 4.4 - Teor de metais (mg metal/kg sedimento seco) na fracção <90µm obtidos para o sedimento de referência CRM-601.

Metal	Quantidade obtida (mg/kg sed. seco) ^{a,b} n=3	Valor indicativo (mg/kg sed. seco) ^{b,c}	Valor indicativo (mg/kg sed. seco) ^d (Mester <i>et al.</i> ,1998)
Cádmio	11±2	12±2	8
Chumbo	307±12	288±52	272
Cobre	227±11	230±15	200
Crómio	204±1 ^e 91±2 ^f	112±10	136
Zinco	839,5±0,9	833±17	800

^a Resultados obtidos neste trabalho; apresenta-se a média e o desvio padrão (n≥3)

^b Digestão efectuada com HCl+HNO₃;

^c Valores baseados em resultados de seis laboratórios; as determinações dos metais foram efectuadas por EAA-C, EAA-AE ou espectrofotometria de emissão atómica induzida por plasma.

^d Digestão efectuada com H₂O₂+HF+HNO₃

^e Valores determinados por EAA com chama de protóxido azoto -acetileno

^f Valores determinados por EAA com chama de ar-acetileno

Os teores pseudototais de metais para o sedimento de referência, CRM-601, não são fornecidos no manual que acompanha este sedimento. Por conseguinte, compararam-se os resultados obtidos neste trabalho com resultados descritos na literatura (Mester *et al.*,1998) e com os valores médios de resultados obtidos por seis laboratórios, os quais foram cedidos a título pessoal. Com excepção do crómio, todos os valores determinados concordam com os valores indicativos referidos na tabela 4.4.

O teor de crómio total é muito superior ao valor encontrado por outros autores apresentados na tabela 4.4. Uma análise dos procedimentos analíticos utilizados evidencia que no caso do trabalho desenvolvido por Mester *et al.* (1998) foi utilizada uma mistura ácida oxidante mais forte (H₂O₂+HF+HNO₃) do que a usada neste trabalho e pelas outras equipas dos seis laboratórios (HCl+HNO₃). Este facto poderá explicar os valores ligeiramente mais elevados que foram obtidos

por Mester *et. al.* (1998) relativamente aos obtidos pelas outras equipas, como consequência da solubilização total do crómio presente na matriz do sedimento, inclusivé a fracção associada aos silicatos.

Com o objectivo de se perceber porque é que os valores encontrados neste trabalho foram significativamente superiores aos obtidos pelos outros autores, efectuou-se a quantificação de crómio recorrendo também a uma chama de ar-acetileno. Nestas condições, o valor encontrado (91 ± 2 mg/kg sedimento) correlaciona-se razoavelmente com o valor encontrado pelas outras equipas (112 ± 10 mg/kg sedimento) podendo ser esta a razão da discrepância nos resultados obtidos.

4.2.1.2 Teor de metais nas fracções especiadas

É universalmente reconhecido que a partição dos metais pesados obtida através dos procedimentos de extracção sequencial é condicionada por parâmetros experimentais tais como a escolha dos reagentes extractantes, o tempo de reacção, a temperatura e a razão reagente/sedimento (Suriya e Branica, 1995).

Além disso, o comportamento de cada metal na extracção sequencial depende das suas propriedades e das características físico-químicas do sedimento (especialmente composição química).

Uma vez que as condições experimentais usadas e as características dos sedimentos condicionam a lixiviação dos metais durante o processo de extracção sequencial, a comparação dos resultados obtidos torna-se muitas das vezes impossível quando se utilizam protocolos diferentes. Deste modo, nesta tese optou-se pela adopção do protocolo de extracção sequencial proposto pelo BCR (Quevauviller *et. al.*, 1997) por se tratar de um método certificado intra e interlaboratorialmente.

Segundo alguns autores (Thomas *et. al.*, 1994; Davidson *et. al.*, 1994), observam-se interferências de matriz na determinação do crómio nas etapas 1 e 2 por EAA-AE. Outros autores (Sahuquillo *et. al.*, 1995), porém, não observaram interferências nas etapas 1 e 2 e referem apenas um ligeiro efeito supressivo (<6%) na etapa 3.

Para verificar a ausência ou presença de interferências químicas nas determinações de crómio por EAA-AE, compararam-se os teores de crómio nas várias etapas (1, 2 e 3) resultantes da extracção sequencial obtidos pelo método da

adição padrão com os obtidos através de curva de calibração traçada com padrões preparados na solução extractante. Uma vez que os declives das rectas obtidas pelo método de adição de padrão e pela curva de calibração foram estatisticamente comparáveis para as várias etapas (1, 2 e 3) (Tabela 4.5), concluiu-se que não deveriam existir interferências químicas importantes. Por conseguinte, as amostras dos sedimentos do rio Ave e afluentes foram analisados por EAA-AE contra a curva de calibração traçada com padrões preparados no agente extractante.

Tabela 4.5 – Comparação dos métodos de curva de calibração e de adição de padrão para determinação de crómio nas etapas 1, 2 e 3 do sedimento de referência CRM601

Etapa	Declive da Calibração ^a	
	Curva de calibração	Método da adição padrão
1	0,0254±0,0008	0,023±0,003
2	0,044±0,004	0,0454±0,0009
3	0,021±0,002	0,021±0,003

^a Apresentam-se os intervalos de confiança para um grau de probabilidade de 95% (n≥4).

Na tabela 4.6, encontram-se os valores obtidos, neste trabalho, para os diferentes metais analisados nas várias fracções resultantes da extracção sequencial. Foram ainda colocados os valores que acompanham o boletim do sedimento de referência com vista a proceder-se a uma análise comparativa.

Tabela 4.6 - Teor de metais (mg metal/kg sedimento seco) resultantes da aplicação do processo de extracção sequencial ao sedimento de referência CRM-601. Entre parênteses encontram-se os valores certificados(*) ou indicativos(✱) (Quevauviller *et. al.*, 1997).

	Cádmio	Chumbo	Cobre	Crómio	Zinco
Etapa 1					
Encontrado ^a	3,3±0,6	1,91±0,03	5,0±0,3	0,31±0,02	253±1
(Quevauviller <i>et. al.</i> , 1997)	(4,14±0,23)*	(2,68±0,35)*	(8,32±0,46)✱	(0,36±0,04)*	(264±5)*
Etapa 2					
Encontrado ^a	3,4±0,2	46,4±1,5	24,5±0,8	2,9±0,2	186±12
(Quevauviller <i>et. al.</i> , 1997)	(3,08±0,17)*	(33,1±10,0)✱	nc	nc	(182±11)*
Etapa 3					
Encontrado ^a	2,4±0,4	106±3	90±9	30,3±0,7	176±20
(Quevauviller <i>et. al.</i> , 1997)	(1,83±0,20)*	(109±13)*	nc	nc	nc
residual					
encontrado ^a	1,9±0,1	113±2	77±6	249±6	475±42
Soma^b					
Encontrado	11,0	267	197	283	1090

^a Apresenta-se a média e o desvio padrão (n≥3)

^b valor resultante da soma dos valores das três etapas com o residual

nc – valor não certificado

No que concerne ao cádmio, os valores obtidos nas três etapas são concordantes com os valores certificados, tendo em conta a margem de erro associada aos resultados analíticos.

Para o chumbo, apenas os valores referentes às etapas 1 e 3 se encontram certificados pelo BCR. Tendo em conta as margens de erro associadas, o teor de

metal referente à terceira etapa está de acordo com o valor certificado. No caso do valor obtido na primeira etapa, observa-se uma diferença, de cerca de 15%, entre o valor inferior certificado e o limite do valor superior encontrado neste estudo.

Para o crómio, o teor de metal obtido para o primeiro passo da extracção sequencial é concordante com o valor certificado ($0,36 \pm 0,04 \text{ mg/kg}$ de sed. seco), sendo este o único valor que se encontra certificado.

Relativamente ao zinco, a análise dos valores das etapas 1 e 2, as quais se encontram certificadas, evidenciam concordância entre o valor obtido neste trabalho e o valor certificado, para a primeira etapa, e uma ligeira discrepância (a diferença entre o limite superior do valor encontrado neste trabalho e o limite inferior do valor certificado é de 2%) para o valor da segunda etapa.

Em relação ao cobre, nenhuma das etapas foi certificadas pelo BCR. É, no entanto, de registar a diferença obtida para o valor da primeira etapa. O valor bastante mais baixo determinado neste estudo (cerca de 40%) poderá dever-se à instabilidade do cobre nesta etapa tal como é referido no estudo de estabilidade efectuado pelo BCR (Quevauviller, 1997).

Todos os restantes valores encontram-se na gama dos valores certificados ou indicativos do BCR.

Com excepção da etapa 1 para o chumbo, pode-se afirmar que os valores que se obteve para a especiação efectuada no sedimento de referência se encontram satisfatoriamente de acordo com os valores certificados pelo BCR.

4.2.2 Sedimentos colhidos na Bacia do Ave

Um dos problemas quando se comparam resultados de poluição metálica em sedimentos prende-se com a utilização de fracções de sedimento com diferentes granulometrias.

É sabido que a acumulação de metais, quer de origem natural quer de origem antropogénica, acentua-se nas fracções finas dos sedimentos, o que faz com que as concentrações de metal (expressas em massa de metal por massa de uma das fracções do sedimento) diminuam com o aumento da granulometria.

Um dos modos de ultrapassar este problema consiste em adoptar a utilização de uma fracção com uma dada granulometria. Förstner e Salomons (1980) sugeriram o uso da fracção com granulometria $<63 \mu\text{m}$ porque apresenta algumas vantagens: (1) trata-se de uma granulometria que tem sido usada por

muitos autores; (2) reflecte a matéria em suspensão presente na água; (3) os metais pesados estão fundamentalmente associados a argilas e limo.

Neste trabalho as determinações de metais pesados nos sedimentos foram efectuadas na fracção $<63\mu\text{m}$ após prévia tamização dos sedimentos secos à temperatura ambiente. Foi ainda determinado o teor de matéria volátil presente nestas amostras.

A escolha dos metais pesados a analisar teve como base o tipo de indústrias existentes na zona, essencialmente galvanoplastias, têxteis e de curtumes, bem como os resultados obtidos em estudos anteriores (Gonçalves *et. al.*, 1992; Araújo *et. al.*, 1998; Soares *et. al.*, 1999). No trabalho desenvolvido por Gonçalves *et. al.* (1992), verificou-se existirem elevadas concentrações de todos os metais em alguns locais do Rio Ave, sendo as concentrações de poluentes mais elevadas nos seus afluentes.

Deste modo, os metais seleccionados foram cádmio, cobre, crómio, chumbo e zinco para determinação nos sedimentos.

É prática corrente normalizar as concentrações dos metais tomando como referência um elemento representativo da fracção fina do sedimento. Recentemente, Soares *et. al.*, (1999) mostraram que a normalização das concentrações de metais, determinadas na fracção $<63\mu\text{m}$ relativamente à matéria volátil determinada na fracção de sedimento com a mesma granulometria parece ser um método adequado de avaliação de poluição metálica.

4.2.2.1 Teores Pseudototais de Metais

Nas tabelas 4.7 e 4.8, encontram-se os teores de metais pesados e de matéria volátil determinados nas fracções de sedimentos com granulometria inferior a $63\mu\text{m}$, previamente desidratados a 105°C , obtidos nas amostragens de Inverno e de Verão, respectivamente.

A análise global dos teores de matéria volátil permite-nos afirmar que foram observados teores mais elevados durante a campanha de Verão. Este facto poderá estar associado à diferença de caudais (tabela 3.2) observados durante as duas épocas do ano. Concretamente, o teor de matéria volátil oscilou entre 2,14%, na estação SG01, e 14,60% na estação AV12 com uma média de 11,7% no Rio Ave, na amostragem de Inverno. Na amostragem realizada em Setembro de 2001, o teor de matéria volátil oscilou entre 5,7% na estação AV05 e 27,9% na estação AV19 com um valor médio de 17,2% no Rio Ave.

Salienta-se o teor anormalmente baixo registado na estação SG01 durante a campanha de Inverno, correspondendo a um sedimento tipicamente arenoso.

Não são apresentados os valores obtidos para o cádmio porque foram sempre inferiores ao limite de detecção do método analítico utilizado (EAA-C). Uma tentativa de quantificação por VRADI, quer com eléctrodo de gota suspensa quer com eléctrodo de filme de mercúrio, revelou-se sem sucesso (ausência de sinal analítico). Este facto pode ter sido devido à formação de compostos inter-metálicos.

Quando uma liga inter-metálica é formada, o pico dos metais que se pretende analisar pode ser muito suprimido ou deslocado. Há um elevado número de elementos que formam ligas inter-metálicas, tais como, Ag-Cd, Ag-Cu, Ag-Zn, Au-Cd, Au-Ga, Au-Mn, Au-Sn, Au-Zn, Co-Zn, Cu-Cd, Cu-Ga, Cu-In, Cu-Mn, Cu-Ni, Cu-Sb, Cu-Sn, Cu-Ti, Cu-Zn, Fe-Mn, Mn-Ni, Ni-Ga, Ni-Sb, Ni-Sn, Ni-Zn, Pt-Sb, Pt-Sn e Pt-Zn (Wang, 1985). Tendo como base estes factos e uma vez que as amostras analisadas possuíam quantidades de cobre apreciáveis é de considerar a hipótese da formação de compostos inter-metálicos entre o cobre e o cádmio que vão suprimir o pico do cádmio.

Também para o crómio os valores determinados foram inferiores ao limite de detecção por EAA-AC.

Houve assim necessidade de recorrer a um laboratório exterior (Faculdade de Ciências da Universidade do Porto) para utilizar um espectrofotómetro de absorção atómica com atomização electrotérmica. Por este facto e porque em estudos anteriores (Gonçalves *et. al.*, 1992; Soares *et. al.*, 1999) se verificou que a contaminação por crómio é, nesta zona da bacia do rio Ave, mais elevada do que por cádmio, optou-se por analisar apenas o crómio por EAA-AE. Reconhece-se, todavia, que o cádmio é um elemento que causa maior preocupação em termos de toxicidade.

Tabela 4.7 - Teor de metais (g metal/kg MV)^a e matéria volátil (%)^b na fracção <63µm dos sedimentos para a colheita de Dezembro 1999.

Estação	Cr g/kg MV	Cu g/kg MV	Pb g/kg MV	Zn g/kg MV	MV g/100g sedimento
AV20	1,46	0,45	0,32	1,20	11,8
SH01	3,29	0,57	0,54	2,41	10,0
AV19	2,16	0,50	0,34	2,12	10,6
AV15	2,38	0,53	0,44	1,85	10,5
VZ01	0,94	0,59	0,34	1,42	12,7
AV14	1,97	0,54	0,44	1,78	11,9
AV12	1,51	0,54	0,30	1,23	14,6
SG01	3,73	1,02	1,49	2,90	2,1
PL01	1,48	0,56	0,31	1,03	6,7
PH01	1,77	0,82	0,51	1,72	9,5
AV06	1,52	1,01	0,38	1,90	9,7
AV05	1,28	0,73	0,36	2,56	13,1

^a Os valores apresentados correspondem à média dos valores determinados de pelo menos 3 digestões de sedimentos independentes.

^b Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos a partir da calcinação de 3 amostras de sedimento independentes.

Tabela 4.8 - Teor de metais (g metal/kg MV)^a e matéria volátil (%)^b na fracção <63µm dos sedimentos para a colheita de Setembro 2001.

Estação	Cr g/kg MV	Cu g/kg MV	Pb g/kg MV	Zn g/kg MV	MV g/100g sedimento
AV20	1,17	0,50	0,44	1,92	17,7
SH01	3,43	0,41	0,57	1,42	14,5
AV19	2,17	0,50	0,22	0,95	27,9
AV15	2,15	0,36	0,39	1,49	11,6
VZ01	1,47	0,53	0,41	0,40	11,1
AV14	1,67	0,42	0,40	1,30	16,8
AV12	1,67	0,88	0,55	1,46	14,4
SG01	1,34	0,69	0,47	1,30	14,5
PL01	1,63	0,40	0,38	1,24	12,5
PH01	1,87	1,12	0,56	2,19	19,0
AV06	2,21	0,56	0,57	1,84	7,6
AV05	2,78	0,56	0,59	1,73	5,7

^a Os valores apresentados correspondem à média dos valores determinados de pelo menos 3 digestões de sedimentos independentes.

^b Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos a partir da calcinação de 3 amostras de sedimento independentes.

Com o objectivo de avaliar de um modo mais preciso a contaminação antropogénica dos sedimentos, em termos de metais pesados, calculou-se os factores de contaminação para cada metal em cada estação de amostragem e para cada campanha de amostragem. O Factor de contaminação para cada metal (F_C) foi calculado pela seguinte expressão:

$$F_C = C_M/C_B \quad (4.1)$$

Em que C_M representa o teor de metal (g metal/kg MV sedimento) em cada estação de amostragem e C_B o nível de concentração natural (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Nível de concentração natural (g metal/kg MV sedimento) para todos os metais estudados na Bacia do Ave (Soares *et. al.*, 1999)

Elemento	C_B
Chumbo	0,41
Cobre	0,85
Crómio	0,33
Zinco	0,76

O factor de contaminação reflecte o grau de contaminação de cada metal em cada estação de amostragem. Se $F_C \leq 1$, o conteúdo de metal reflecte uma origem natural e ausência de contaminação; se por outro lado $F_C > 1$, traduz um aumento do conteúdo como consequência da intervenção humana.

Uma análise da tabela 4.10 e das figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 permite afirmar que a contaminação antropogénica metálica deve-se sobretudo a crómio e, em menor extensão, a zinco.

Tabela 4.10 - Factores de contaminação para os diferentes metais

Estação	Metal							
	Cr		Cu		Pb		Zn	
	Inverno Dez-99	Verão Set./01	Inverno Dez-99	Verão Set./01	Inverno Dez-99	Verão Set./01	Inverno Dez-99	Verão Set./01
AV20	4,43	3,54	0,53	0,59	0,77	1,08	1,58	2,52
SH01	*9,96	*10,41	0,67	0,48	1,32	1,39	3,17	1,87
AV19	*6,54	*6,57	0,59	0,59	0,84	0,52	2,78	1,25
AV15	*7,21	*6,51	0,62	0,43	1,07	0,96	2,43	1,96
VZ01	2,85	4,45	0,69	0,62	0,82	1,01	1,87	0,53
AV14	5,96	5,07	0,64	0,50	1,07	0,96	2,34	1,71
AV12	4,57	5,07	0,64	1,04	0,73	1,35	1,62	1,93
SG01	*11,30	*4,07	1,20	0,81	*3,63	1,14	*3,81	1,71
PL01	4,48	4,93	0,65	0,47	0,75	0,92	1,36	1,63
PH01	5,38	5,68	0,96	1,32	1,25	1,36	2,26	2,88
AV06	4,60	6,70	1,18	0,66	0,92	1,40	2,50	2,42
AV05	3,89	*8,42	0,68	0,65	0,89	1,44	3,37	2,88

* F_c para as estações de amostragem que sofreram especiação

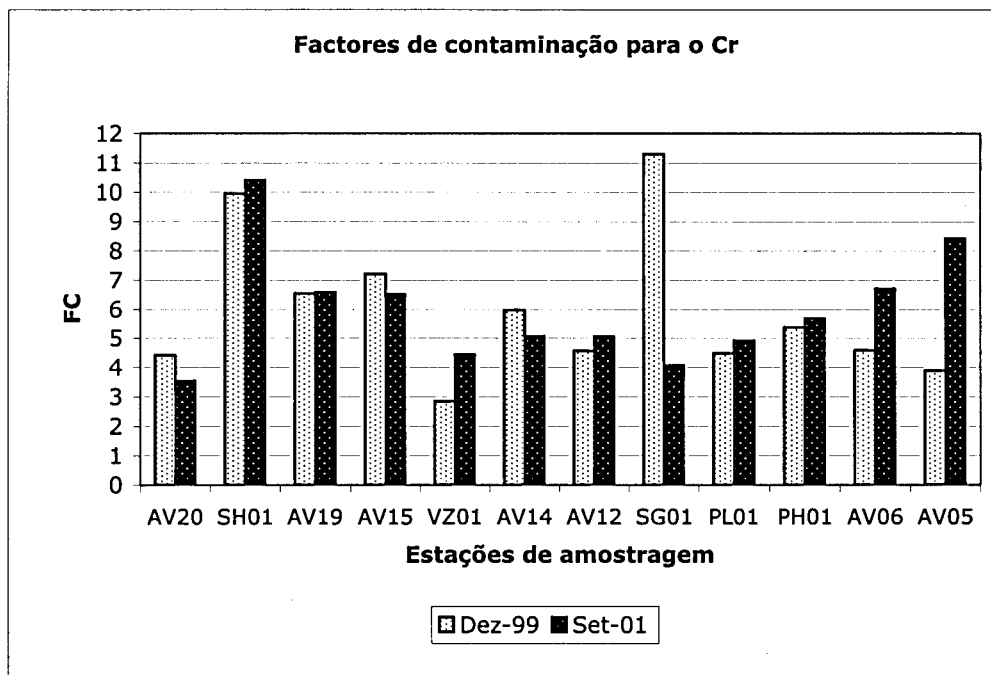


Fig. 4.2- Factores de contaminação para o Cr obtidos para as diferentes estações nas duas campanhas de amostragem

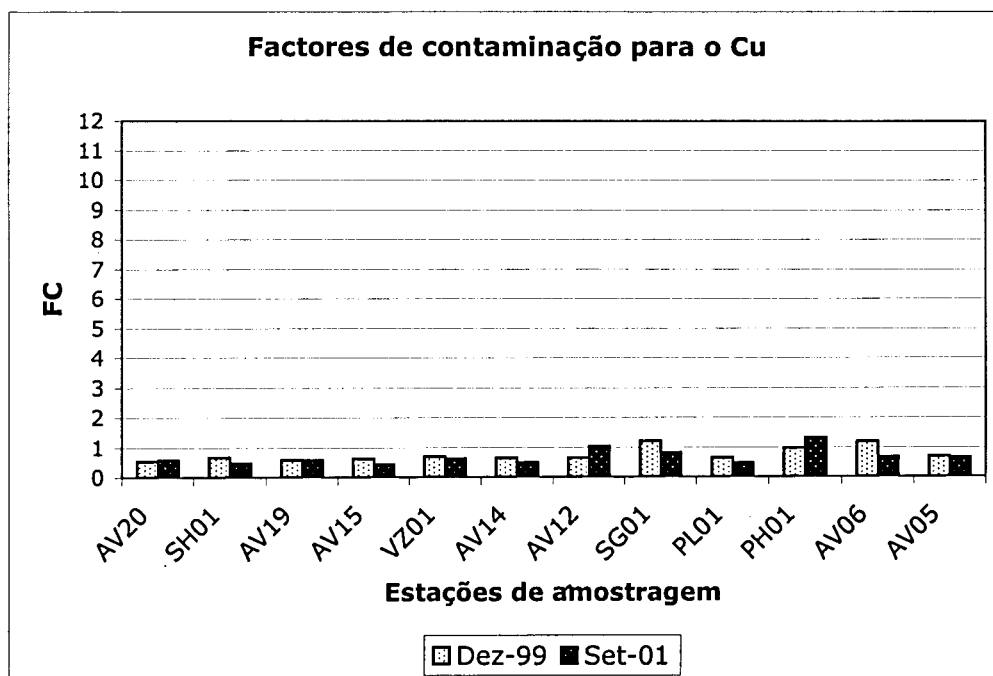


Fig. 4.3 - Factores de contaminação para o Cu obtidos para as diferentes estações nas duas campanhas de amostragem

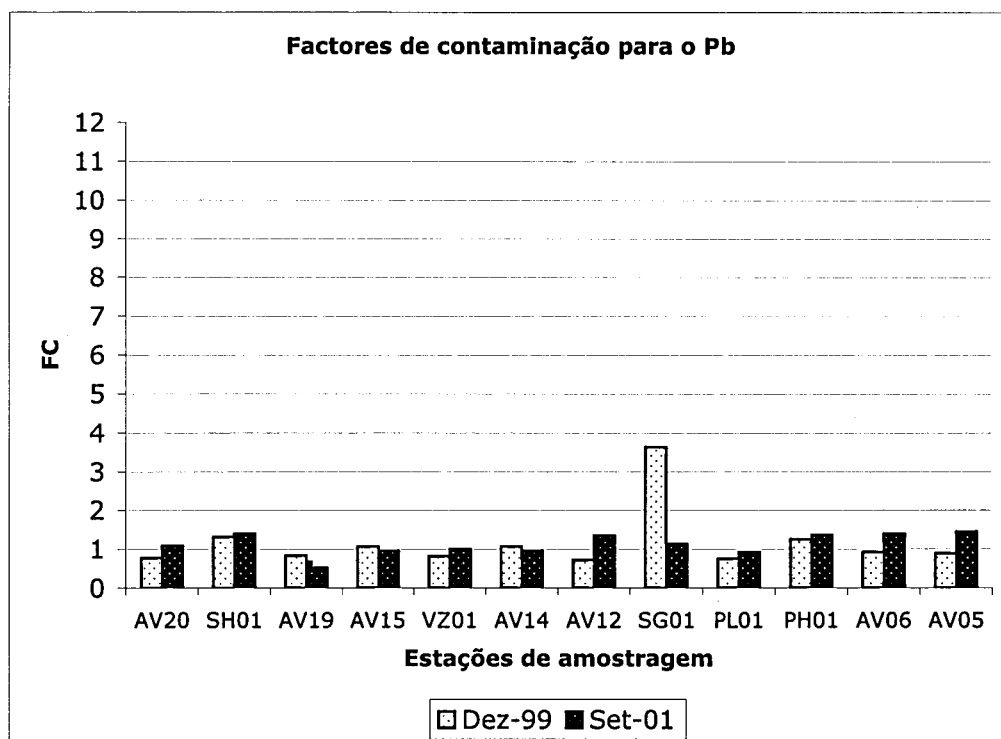


Fig. 4.4 – Factores de contaminação para o Pb obtidos para as diferentes estações nas duas campanhas de amostragem

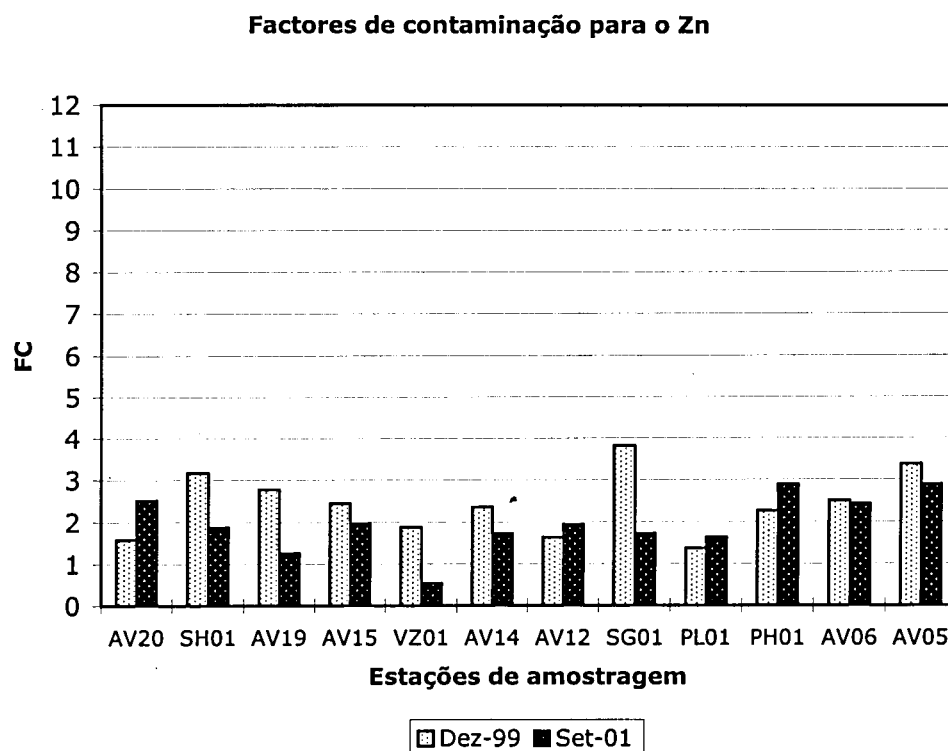


Fig. 4.5 – Factores de contaminação para o Zn obtidos para as diferentes estações nas duas campanhas de amostragem

A figura 4.3 mostra que a contaminação antropogénica para o cobre é inexistente ($F_c \leq 1,2$).

Para o chumbo também não se verifica poluição considerável ($F_c < 1,4$) à excepção da estação SG01 na campanha de Dezembro de 1999 ($F_c = 3,63$) (fig. 4.4). Este valor tem, no entanto, de ser analisado com reservas na medida em que nesta estação se registou um teor de matéria volátil anormalmente baixo.

Para o zinco, observam-se factores de contaminação entre 3 e 4 nas estações SH01, AV19, SG01 e AV05, na amostragem de Inverno, e nas estações PH01 e AV05, na amostragem de Verão.

Relativamente ao crómio, observa-se contaminação em todas as estações de amostragem ($F_{cs} > 1$) em ambas as campanhas de amostragem. Com excepção do nível de contaminação obtido na estação SG01 na amostragem de Inverno, os valores mais acentuados foram registados na estação SH01 em ambas as épocas do ano. A contaminação por crómio observada nesta estação resulta de descargas de águas residuais de indústrias de curtumes sediadas na zona de Guimarães. Os elevados factores de contaminação ($F_c \geq 6$) observados nas estações AV19 e AV15, em ambas as épocas do ano, evidenciam que contaminação de crómio se estende para o rio Ave, para além da confluência do rio Selho.

Há ainda a possibilidade da contaminação por crómio estar associada à descarga de efluentes têxteis, embora as concentrações de metal neste tipo de efluentes sejam normalmente baixas.

Quando se faz uma comparação dos factores de contaminação obtidos neste estudo com os valores obtidos em estudos realizados anteriormente (Gonçalves *et. al.*, 1992; Soares *et. al.*, 1999), verifica-se que a bacia hidrográfica do Ave se encontra agora menos poluída uma vez que, de um modo geral, os factores de contaminação dos vários metais são inferiores (à excepção dos valores obtidos para as estações PH01 e PL01).

Em relação ao crómio, os factores de contaminação obtidos neste estudo são cerca de metade dos valores obtidos nos estudos anteriores (estações AV12, AV14 e AV15) e cinco vezes menor para o rio Selho (estação de amostragem SH01). No entanto, nos rios Pele e Pelhe, estações PL01 e PH01, respectivamente, os factores de contaminação do crómio são mesmo ligeiramente superiores aos obtidos anteriormente.

No rio Selho verificou-se em 1998 contaminação por chumbo, $F_c \cong 4$ (Soares *et. al.*, 1999) e actualmente não se verifica contaminação, dado que F_c é cerca de 1,4.

No rio Vizela era de salientar a elevada contaminação por cobre, ($F_C \cong 7$) chumbo, ($F_C \cong 11$) e zinco ($F_C \cong 10$) (Gonçalves *et al.*, 1992). Actualmente não foi observada contaminação neste rio para nenhum dos metais referidos (cobre, $F_C < 0,7$; chumbo, $F_C < 1,0$ e para o zinco, $F_C < 1,9$).

A diminuição dos níveis de contaminação registados neste trabalho relativamente aos valores determinados em estudos anteriores parece evidenciar uma tendência positiva de despoluição metálica.

Note-se que não se verifica uma variação sazonal apreciável no teor de metais acumulados nos sedimentos estudados.

4.2.2.2 Especiação de metais

Tendo em conta a contaminação metálica anteriormente avaliada, as amostras de sedimentos escolhidas para proceder à extracção sequencial de metais foram aquelas em que se obtiveram factores de contaminação mais elevados para crómio ($F_{Cs} \geq 6$) por serem essas que indicavam maior poluição de origem antropogénica. Efectuou-se ainda a determinação dos teores de chumbo e de zinco na estação SG01 colhida na campanha de Inverno, visto apresentar factores de contaminação superiores a 3.

Na tabela 4.11, encontram-se registados os teores de crómio obtidos nas diferentes etapas de extracção sequencial, na fracção residual, assim como o teor em pseudototal para as várias amostras de sedimentos analisadas. Adicionalmente, nas figuras 4.6 e 4.7, pode-se visualizar a distribuição do teor em crómio nas várias fracções nas duas campanhas.

Tabela 4.11 – Teores de crómio obtidos por extracção sequencial e digestão ácida (mg de metal/kg de sedimento) na fracção <63µm de sedimento. Entre parênteses encontra-se a percentagem de recuperação de metal para cada etapa.

Estação	SH01		AV19		AV15		AV05	SG01	
	Dez.99	Set.01	Dez.99	Set.01	Dez.99	Set.01	Set.01	Dez.99	Set.01
Etapas^a									
1	1,25 (0,48)	3,79 (0,93)	0,33 (0,15)	2,90 (0,59)	0,89 (0,38)	2,15 (0,97)	0,38 (0,23)	0,06 (0,17)	1,32 (0,93)
2	11,7 (4,5)	6,5 (1,6)	30,4 (13,6)	8,28 (1,68)	8,5 (3,7)	2,0 (0,90)	0,70 (0,43)	0,05 (0,13)	0,69 (0,49)
3	113,2 (43,9)	177,4 (43,6)	32,0 (14,3)	307,2 (62,6)	66,8 (29,0)	67,8 (30,5)	10,9 (6,7)	1,38 (3,79)	13,7 (9,6)
Resíduo^a	131,6 (51,1)	218,7 (53,8)	160,6 (71,9)	172,1 (35,1)	154,5 (67,0)	150,4 (67,7)	150,2 (92,6)	34,9 (96,0)	127,3 (89,0)
Soma^b	257,8	406,4	223,3	490,5	230,6	222,3	162,2	36,4	143,0
Pseudo-total	328,0	498,3	228,9	604,8	249,3	248,5	159,0	50,6	160,4
Recuperação^c (%)	78,6	81,6	97,6	81,1	92,5	89,5	102,0	71,9	89,2

^a Apresenta-se o valor médio das determinações efectuadas (n≥3)

^b Soma das três etapas com o residual

^c Recuperação=[Soma/(Pseudo-total)]x100

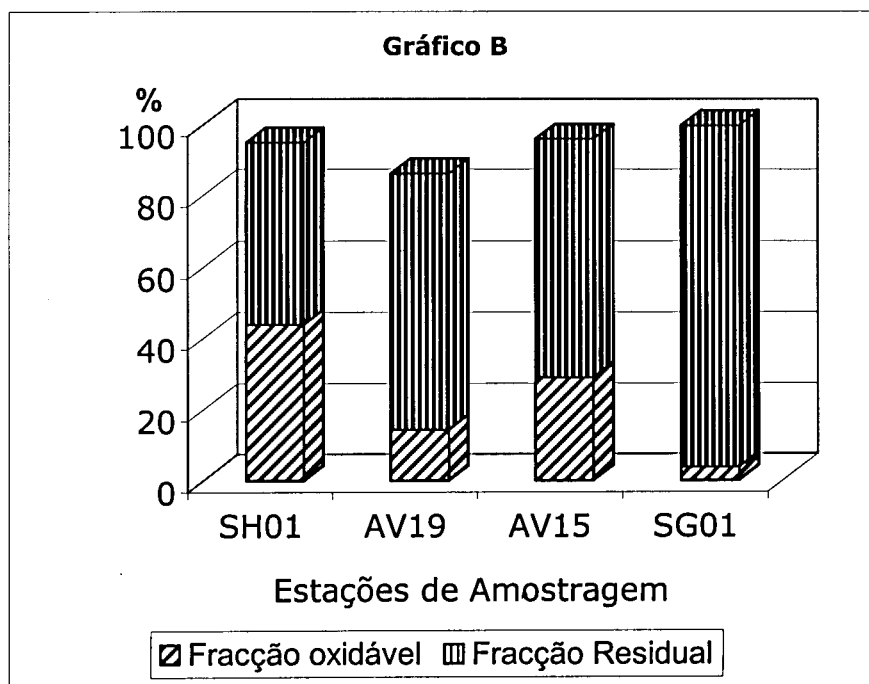
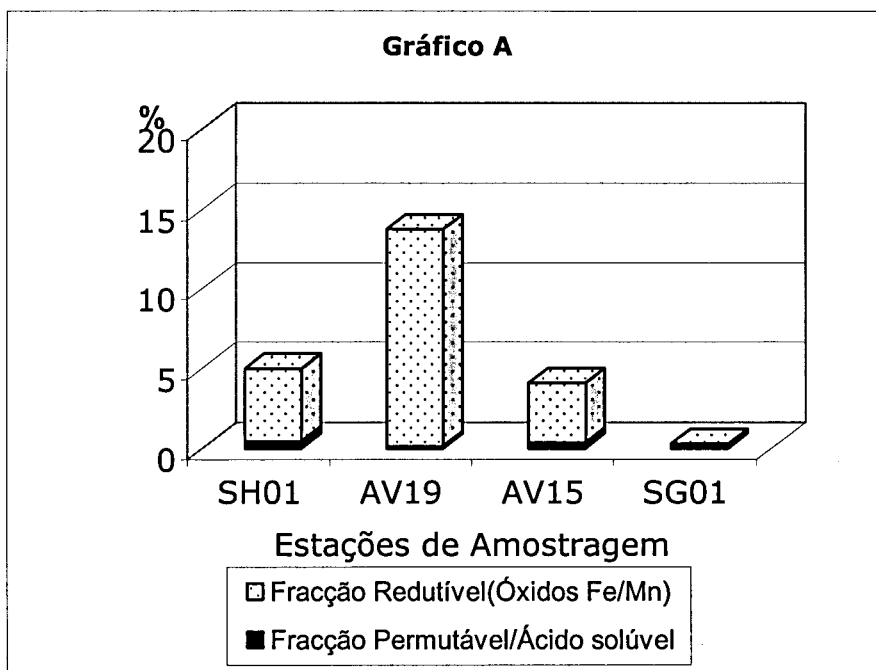


Fig.4.6 - Distribuição do teor de crómio, em percentagem, nas amostras de sedimento colhidas na campanha de Inverno (Dezembro 1999).

Gráfico A - Fracção Permutável/ácido solúvel + Fracção redutível

Gráfico B - Fracção Oxidável + Fracção residual

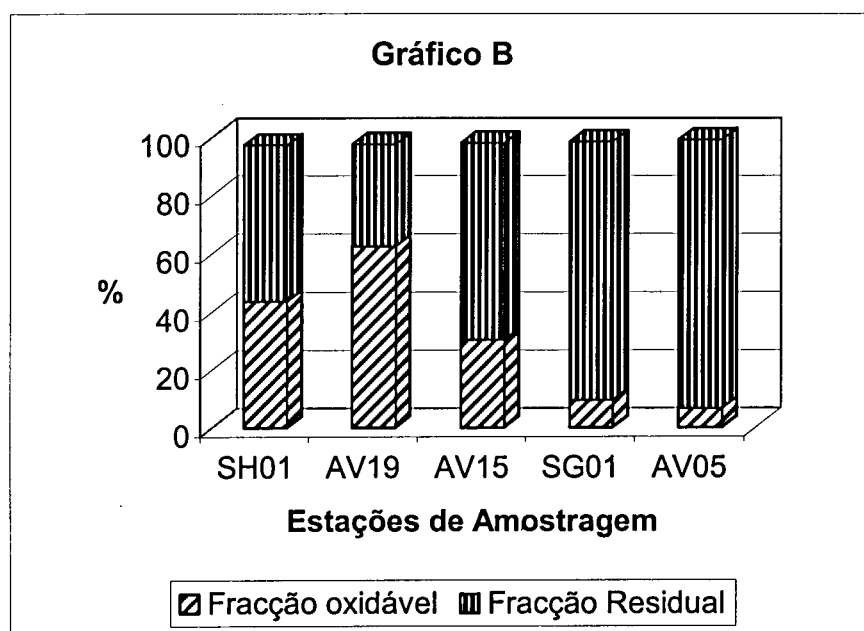
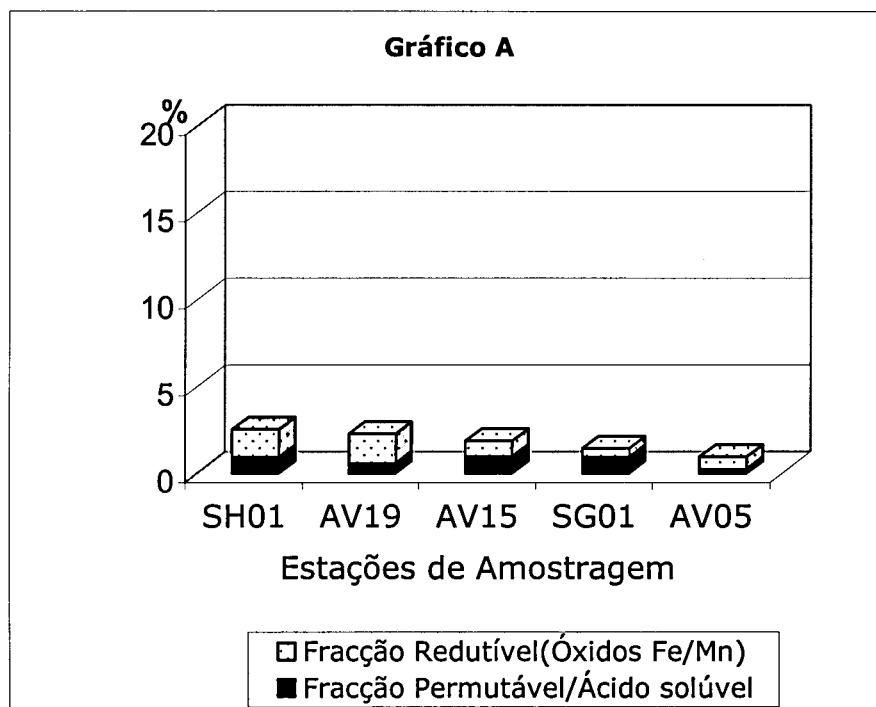


Fig. 4.7 – Distribuição do teor em crómio, em percentagem, nas amostras de sedimentos colhidos na campanha de Verão (Setembro 2001)

Gráfico A – Fracção Permutável/ácido solúvel + Fracção redutível

Gráfico B – Fracção Oxidável + Fracção residual

Com excepção da estação SG01 na campanha de Inverno, a soma dos teores de crómio nas três etapas e no resíduo foram comparáveis com os valores determinados após digestão com água régia (percentagens de recuperação entre 81 e 102%), em todas as restantes amostras analisadas. A fraca concordância obtida para a estação SG01 na campanha de Inverno poderá dever-se à heterogeneidade da amostra. Esta amostra apresenta um aspecto arenoso e um baixo teor de matéria volátil (2%).

A análise das figuras 4.6 e 4.7, mostra que o crómio está pouco associado à fracção permutável/ácido solúvel (por exemplo carbonatos) (percentagens inferiores a 1% em todas as estações analisadas) (tabela 4.11) e pouco associado à fracção redutível fracção associada aos óxidos de Fe e Mn (percentagens inferiores a 15%). De facto, nesta última fracção as percentagens são, em geral, inferiores a 5%, à excepção da estação AV19 na campanha de Inverno, em que a percentagem é de 13,6% (tabela 4.11).

A baixa quantidade de crómio extraída na etapa 1, através do ácido acético, pode ser explicada pela carga elevada das espécies de crómio que formam complexos fortes à superfície ou são precipitados sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à superfície dos óxidos ou silicatos de alumínio. A "adesão" do crómio à superfície dos sedimentos é tão forte que o ácido acético não consegue remover o crómio adsorvido (Coetzee *et. al.*, 1995). Mesmo na etapa 2, em que a hidroxilamina é usada para reduzir óxidos de ferro e manganês e deste modo libertar os metais adsorvidos ou oclusos nestes óxidos, a fracção de crómio libertada é muito pequena.

Os níveis de crómio associados à fracção oxidável (matéria orgânica e sulfuretos) são sempre superiores aos associados às fracções permutável-ácido solúvel e redutível, variando as percentagens entre 4% para a estação SG01-Dez99, e 63% para a estação AV19-Set01) (tabela 4.11). O valor baixo da fracção oxidável registado na estação SG01 deveu-se ao facto de a amostra de sedimento colhida apresentar um teor de matéria volátil anormalmente baixo. Saliente-se ainda que no caso das estações SH01 em ambas as campanhas e na estação AV19 (Setembro 2001), os valores de crómio associados à fracção oxidável são mais elevados ($\geq 44\%$) do que os valores habitualmente descritos na literatura (Izquierdo, 1997; Martin *et. al.*, 1998; Mester *et. al.*, 1998) e correlacionam-se com os teores de matéria volátil (ver análise multivariável).

O facto de quantidades significativas de crómio serem extraídas na terceira etapa (fracção oxidável) pode ser explicada pela oxidação do Cr(III) a Cr(VI) por

acção da H_2O_2 presente no agente extractante adicionado nesta fase, segundo a reacção: $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{CrO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Este fenómeno também foi verificado por Coetzee *et. al.* (1995) quando aplicou um modelo de extracção sequencial a sedimentos (Coetzee e Gouws, 1997). Com excepção da estação AV19 na campanha de Verão, o crómio está preferencialmente associado à fracção residual ($\geq 51\%$).

O perfil de distribuição do crómio nas várias fracções obtido neste trabalho (elevada percentagem de crómio associado à fracção litogénica e em menor extensão à matéria orgânica/sulfuretos) é semelhante ao descrito por outros autores (Gouws e Coetzee, 1997; Izquierdo, 1997; Martin *et. al.*, 1998; Mester *et al.*, 1998). Saliente-se que de um modo geral, estes autores obtiveram percentagens mais elevadas de crómio associado à fracção litogénica ($\geq 75\%$).

Os resultados de especiação obtidos para o chumbo e para o zinco na estação SG01 durante a campanha de Inverno encontram-se registados na tabela 4.12. Adicionalmente nas figuras 4.8 e 4.9, encontra-se a distribuição dos teores de chumbo e de zinco respectivamente.

Verifica-se que as percentagens de recuperação são aceitáveis e estão dentro do intervalo de valores apresentados na literatura (Mester *et. al.*, 1998). Para ambos os metais observaram-se perfis de distribuição equivalentes para as fracções redutível e permutável/ácido solúvel, esta última em pequena quantidade. Ambos os elementos encontram-se maioritariamente associados à fracção residual, embora em maior extensão para o caso do chumbo. Observa-se ainda que a fracção de metal associada à matéria orgânica/sulfuretos foi mais elevada no caso do zinco do que para o chumbo.

A elevada percentagem de metal, quer chumbo quer zinco, associada à fracção residual deve-se à constituição do sedimento colhido (arenoso e com baixo teor de matéria volátil).

Para todos os metais analisados neste trabalho (Cr, Pb e Zn), verifica-se que, de um modo geral, eles estão mais acumulados na fracção residual e as quantidades de metais encontrados nas fracções permutável/ácido solúvel e associados com os óxidos de Fe e Mn são baixas ($\leq 10,3\%$).

De um modo geral, pode-se afirmar que, à excepção dos teores metálicos determinados na fracção residual, os teores associados à fracção redutível e oxidável, foram os mais representativos para todos os metais e para todas as amostras de sedimentos analisadas. Este comportamento não é surpreendente já que é reconhecido que os óxidos de ferro e manganês e a matéria orgânica são

considerados os principais adsorventes, uma vez que apresentam elevada área superficial (até 300m²/g e 1900m²/g no caso dos hidróxidos e da matéria orgânica, respectivamente).

Tabela 4.12 - Teores de chumbo e de zinco obtidos por extracção sequencial e digestão ácida (mg metal/kg de sedimento) na fracção <63µm de sedimento seco colhido na estação SG01 na campanha de Inverno. Entre parênteses, encontra-se a percentagem de recuperação de metal para cada etapa

Metal	Pb	Zn
Etapa^a		
1	0,70 (2,21)	2,41 (3,1)
2	2,42 (7,63)	7,95 (10,3)
3	1,87 (5,9)	15,3 (19,7)
Resíduo	26,7 (84,2)	51,9 (66,9)
Soma^b	31,7	77,6
Pseudo-total	31,8	62,0
Recuperação^c (%)	99,7	125,2

^a Apresenta-se o valor médio das determinações efectuadas (n≥3)

^b Soma das três etapas com o residual

^c Recuperação= [Soma/(Pseudo-total)]x100

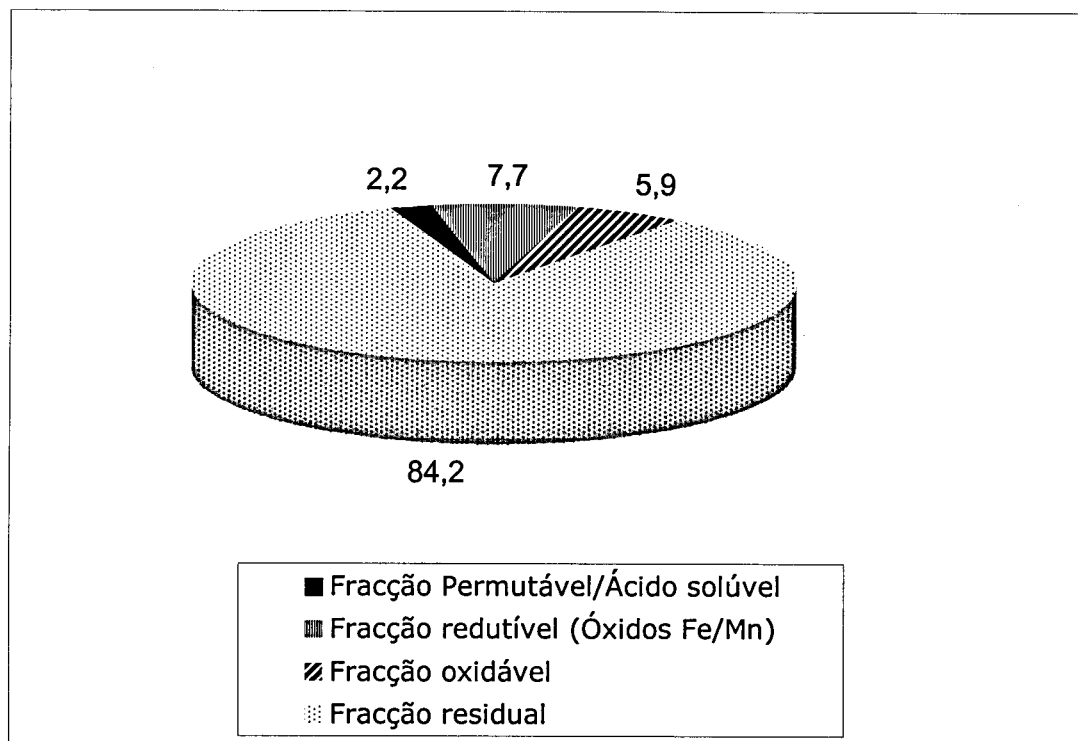


Fig. 4.8 - Distribuição do teor de chumbo, em percentagem, na amostra de sedimento SG01 colhida na campanha de Inverno

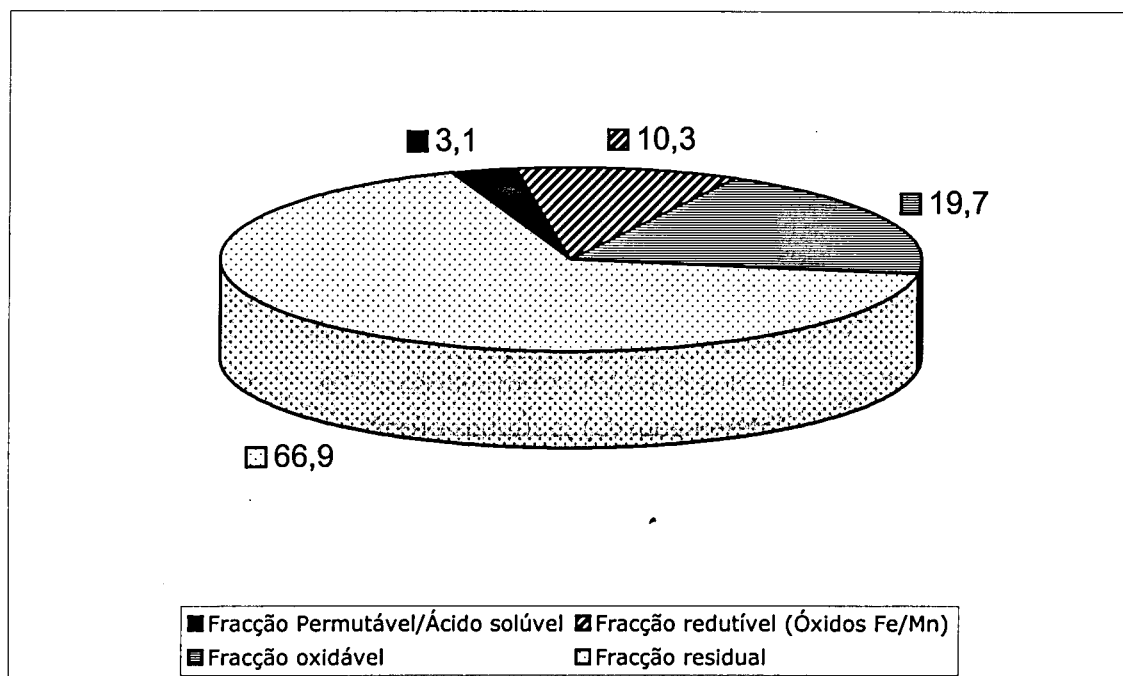


Fig. 4.9 - Distribuição do teor em zinco, em percentagem, na amostra de sedimento SG01 colhida na campanha de Inverno.

4.2.2.3 Análise Multivariável

É sabido que as relações físico-químicas entre as fracções especiadas dos metais nos sedimentos encontram-se relacionadas com as características físico-químicas da água intersticial do sedimento, uma vez que é com esta que se estabelecem relações cinéticas e de equilíbrio.

Por outro lado, os sedimentos depositados num dado local reflectem de uma forma temporal mais ou menos abrangente a matéria particulada (e indirectamente a fase dissolvida, já que estas duas últimas se encontram em interacção permanente) presente na coluna de água, a qual desde que encontre condições hidrodinâmicas e físico-químicas favoráveis sedimenta.

Podemos, por isso, em última análise prever que alguns das características físico-químicas da coluna de água imediatamente sobrejacente ao sedimento possam condicionar a distribuição dos metais nas várias fracções presentes nos sedimentos.

Com o objectivo de verificar se alguns dos parâmetros físico-químicos determinados na coluna de água sobrejacente aos sedimentos se encontram correlacionados com o conteúdo de crómio presente em cada uma das fracções especiadas, construiu-se uma matriz de correlação. Para isso utilizou-se o programa Statview 512, num computador Apple onde foram introduzidas as variáveis seguintes:

A) Relativas aos sedimentos:

- Conteúdo de crómio obtido nas fracções permutável/ácido solúvel, redutível, oxidável e residual (em %);
- Conteúdo de matéria volátil dos sedimentos (em %).
- Factores de contaminação de crómio.

B) Relativas às amostras de água:

- pH;
- Condutividade eléctrica (em $\mu\text{S}/\text{cm}$);
- Potencial redox (mV);
- Oxigénio dissolvido (em % de saturação);
- Teor de carbono orgânico dissolvido (mg/L);

- Ferro dissolvido (mg/L);
- Manganês dissolvido (mg/L);

para as estações de amostragem SH01, SG01, AV19, AV15 para as campanhas de Dezembro de 1999 e Setembro de 2001 e para a estação AV05 para a campanha de Verão.

Convém, no entanto referir, que nesta análise:

1. procurou-se fazer a colheita das amostras de água o mais próximo possível dos sedimentos, uma vez que a coluna de água não era muito elevada (note-se que todos os sedimentos à excepção da estação AV14 na campanha de Verão, foram colhidos com pá);
2. considerou-se que os parâmetros físico-químicos medidos numa zona mais afastada dos sedimentos se mantinham constantes ao longo da coluna de água. Os erros cometidos, nestas circunstâncias, são pequenos quando o regime de escoamento é turbulento ou no caso em que a coluna de água é pequena.

4.2.2.3.1 Matriz de Correlação

Na tabela 4.13 apresenta-se a matriz de correlação obtida para o conjunto de variáveis anteriormente descritas. Na análise da matriz valorizaram-se, de um modo geral, apenas correlações $\geq 0,600$.

Tabela 4.13 – Matriz de correlação entre os teores de Cr nas frações especiadas, factores de contaminação e teor de matéria volátil nos sedimentos e as características físico-químicas da água.

	Cr	Cr	Cr	Cr	MV	pH	Cond.	Potencial	CDO	Fe	Mn	O ₂	FC
	Etapa	etapa	etapa	residual				redox					
	1	2	3										
Cr etapa1	1												
Cr etapa2	,165	1											
Cr etapa3	,713	,331	1										
Cr residual	-,715	-,380	-,999	1									
MV	,556	,244	,975	-,967	1								
pH	,749	-,063	,917	-,896	,906	1							
Conduktiv.	,344	-,356	,715	-,780	,813	,871	1						
Pot. redox	-,619	,193	-,861	,833	-,891	-,981	-,949	1					
COD	-,213	-,989	-,267	,319	-,153	,112	,450	-,259	1				
Fe	-,622	,648	-,401	,361	-,377	-,726	-,686	,745	-,629	1			
Mn	,401	-,108	-,352	,342	-,539	-,238	-,544	,353	-,042	-,220	1		
O ₂ dissolv.	,547	,243	-,125	,100	-,344	-,143	-,568	,306	-,383	-,072	,932	1	
FC	-,065	-,709	-,668	,689	-,720	-,362	-,317	,339	,599	-,370	,731	,433	1

A matriz de correlação evidencia uma correlação elevada (0,975) entre o teor de crómio associado à matéria orgânica (crómio na etapa 3) e a matéria volátil nos sedimentos e em menor extensão (0,556) entre o crómio lixiviado na primeira etapa e a matéria volátil. Relativamente ao primeiro caso, este facto era de esperar uma vez que por um lado a matéria volátil determinada a 550°C é um bom indicador da quantidade de matéria orgânica presente no sedimento e por outro lado o crómio na fracção três traduz a quantidade de metal associado à matéria orgânica e sulfuretos. A elevada correlação verificada (0,975) sugere que a fracção de crómio associada com sulfuretos é inexistente ou negligenciável.

A correlação observada entre o crómio associado à etapa 1 e a matéria volátil (0,556) mostra que uma parte significativa do crómio lixiviado nesta etapa se deveu a crómio fracamente ligado a matéria orgânica. Saliente-se, que a extracção com ácido acético 0,11M realizada nesta etapa provoca uma remobilização de metais associados a carbonatos assim como metal fracamente ligado a outras matrizes constitutivas do sedimento (Gouws e Coetzee, 1997).

A correlação observada entre o pH da água e a matéria volátil dos sedimentos (0,906), associada às duas correlações discutidas anteriormente mostra que as correlações observadas entre o pH com o crómio da etapa 3 (0,917) e entre o pH e o crómio da etapa 1 (0,749) são correlações indirectas. Estas duas últimas correlações sugerem que o crómio lixiviado nas etapas 1 e 3 se encontra provavelmente ligado a grupos coordenadores presentes na matéria orgânica cuja capacidade de coordenação é favorecida pelo aumento do pH.

Ainda que não se tenha verificado correlação entre a matéria volátil dos sedimentos e o COD das águas para este conjunto de estações de amostragem, pode-se afirmar que pelo menos parte da matéria orgânica presente nestes sedimentos tem origem nas descargas de efluentes industriais. Esta evidência é corroborada pelas elevadas correlações observadas entre a matéria volátil e o pH (0,906) e sobretudo entre a matéria volátil e a condutividade (0,813). É sabido, que a carga orgânica neste troço da Bacia Hidrográfica do Rio Ave se deve maioritariamente às descargas de efluentes têxteis e de curtumes, os quais descarregam também quantidades apreciáveis de sais.

A matriz evidencia ainda uma correlação razoável (0,648) entre o crómio associado à etapa 2 e o ferro dissolvido na água. Este resultado sugere que o crómio associado à fase redutível (óxidos de ferro e manganês) deve encontrar-se essencialmente associado aos óxidos de ferro, como consequência por um lado

dos teores de ferro mais elevados presentes nas águas (tabela 4.1 e 4.2) e por outro lado da maior insolubilidade apresentada pelo hidróxido de ferro (III).

A correlação observada entre o teor de crómio da etapa 3 (crómio associado à matéria orgânica, cuja correlação é muito elevada, 0,975) e a condutividade (0,715) deriva do facto de a matéria volátil presente nos sedimentos e os sais presentes na água terem a mesma origem (descargas industriais), como já foi discutido anteriormente.

A elevada correlação negativa (-0,999) observada entre os teores de crómio na etapa 3 e os teores de crómio na fase residual traduz de uma forma inequívoca uma relação inversa entre os teores de crómio obtidos nestas duas fases.

Observa-se ainda uma correlação negativa apreciável entre o potencial redox das águas e a matéria volátil dos sedimentos (-0,891). A degradação microbiológica da matéria orgânica provoca uma diminuição dos teores do oxigénio dissolvido e consequentemente do potencial redox. Este fenómeno traduz-se numa correlação negativa entre estes dois parâmetros (matéria volátil e potencial redox).

As correlações observadas entre o potencial redox e o teor de crómio na etapa 3 (-0,861) e entre o potencial redox e o teor de crómio na fase residual (0,833) não têm uma explicação aparente. No primeiro caso, a correlação negativa observada é uma consequência de se observarem correlações elevadas, mas de sinal contrário, entre o potencial redox e a matéria volátil (-0,891) e entre o teor de crómio na etapa 3 e a matéria volátil (0,975). No segundo caso, a correlação positiva encontrada (0,833) resulta das correlações, ambas negativas, registadas entre os teores de crómio nas fases oxidável e residual e entre o potencial redox e o teor de crómio na fase oxidável.

É de salientar ainda a correlação obtida entre o factor de contaminação e o teor de crómio residual (0,689), a qual evidência que uma parte significativa do crómio considerado como poluente ($F_c \geq 1$, ver tabela 4.10) relaciona-se com o crómio presente na fase residual.

Segundo Rubio *et. al.* (1991), a contaminação metálica de origem antropogénica encontra-se maioritariamente associada com as três primeiras etapas (permutável-ácido solúvel, redutível e oxidável), enquanto que a quantidade de metal na fracção residual tem uma origem litogénica. Assim sendo, os resultados de crómio obtidos na especiação parecem indicar um grau de contaminação de crómio muito mais baixo do que aquele que foi previamente avaliado pela determinação dos pseudototais. Esta análise tem no entanto de ser

considerada sob reserva já que segundo alguns autores (Rauret *et. al.*, 1989) teores elevados de metais determinados na fracção residual podem dever-se a uma solubilização incompleta do metal nas etapas anteriores.

4.2.2.3.2 Análise Factorial

A análise de componente principal (ACP) (ou análise factorial, AF) foi efectuada a partir da matriz de correlação.

Usou-se a ACP para o tratamento dos dados de modo a estabelecer relações gerais entre a quantidade de metal (crómio) obtido nas diferentes etapas do processo de extracção sequencial, as propriedades dos sedimentos (conteúdo de matéria volátil) e as características físico-químicas da coluna de água.

A análise de componente principal consiste num procedimento familiar para remover as variáveis correlativas e representar as variáveis como um pequeno conjunto de variáveis derivadas ou factores. Neste trabalho, foi usada a rotação Varimax para redefinir os factores.

Nas tabelas 4.14 e 4.15, encontram-se os resultados obtidos para este estudo. A tabela 4.14 mostra que a variação dos dados é explicada por três factores (100%). O factor 1, representa 51,8% da variância e reflecte sobretudo o crómio da etapa 3 e, em menor extensão, o crómio da etapa 1 (tabela 4.15). Sugere ainda a ligação deste metal à matéria orgânica (quantificada pela matéria volátil) e a sua origem industrial (através da condutividade e pH). O factor 2, corresponde a 26,9% da variância e pode ser maioritariamente atribuído ao crómio da etapa 2, provavelmente, associado aos óxidos de ferro. O factor 3, cuja variância vale 21,3% deve-se novamente a crómio da primeira etapa mas sugerindo neste caso uma associação provável a óxidos de manganês.

Tabela 4.14 - Valores próprios e variância da análise factorial

Factor	Valores próprios	Variância	Variância cumulativa
1	6,734	0,518	0,518
2	3,491	0,269	0,787
3	2,775	0,213	1,000

Tabela 4.15 – Composição dos factores após rotação
Varimax

Variável	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Cr etapa1	,856	,089	,684
Cr etapa 2	,071	,998	,081
Cr etapa 3	,957	,267	-,02
Cr residual	-,943	-,317	,0006
MV	,907	,189	-,239
pH	,999	-,133	,041
Condutividade	,78	-,402	-,383
Potencial redox	-,945	,256	,113
CDO	-,037	-,985	-,221
Fe	-,686	,706	-,313
Mn	,132	-,123	,955
O ₂ dissolvido	,011	-,219	,987
FC	-,386	-,698	,507

Parte dos resultados apresentados foram apresentados numa Conferência Internacional (Alves *et. al.*, 2002).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Neste estudo, praticamente não foi observada contaminação por chumbo, cobre e zinco. O crómio foi o metal responsável pela contaminação mais elevada. A poluição metálica por crómio observa-se quer no Rio Ave quer nos seus afluentes, nomeadamente no Selho e no Sanguinhedo.

A análise comparativa dos resultados obtidos nesta Tese com resultados de estudos anteriores parece sugerir que a bacia hidrográfica do rio Ave se encontra menos poluída, provavelmente como consequência da implementação das estações de tratamento de águas residuais na região.

Não foram verificadas variações sazonais de contaminação metálica de crómio. Os conteúdos de crómio na forma permutável-ácido solúvel e redutível foram muito baixos (percentagens inferiores a 1 e 14% em cada uma das fases, respectivamente). As fracções de crómio associadas à fracção oxidável e residual foram elevadas correspondendo, geralmente, a mais de 30%. No entanto, na fracção oxidável o teor de crómio variou bastante para os diferentes sedimentos analisados, com percentagens entre 4 e 63%.

A análise de componente principal mostra que a variação dos dados é explicada por três factores. O factor 1, que representa 51,8% da variância, reflecte principalmente o crómio na etapa 3 e, em menor extensão, o crómio na etapa 1. Este factor sugere também a ligação deste metal à matéria orgânica (quantificada pela matéria volátil) e a sua origem industrial (através da condutividade e pH). Com 26,9% de variância, o factor 2 pode ser maioritariamente atribuído ao crómio na etapa 2 provavelmente associado aos óxidos de ferro. O factor 3, com uma variância de 21,3%, deve-se mais uma vez ao crómio na primeira etapa mas sugerindo neste caso uma associação provável a óxidos de manganês.

CAPÍTULO 6 - BIBLIOGRAFIA

Alves, C. M. , Boaventura, R. A. R., Soares, H. M. V. M. (2002). Speciation of Heavy metals in sediments of the Ave river Basin (Portugal), International Symposium on the Environment and Analytical Chemistry, Plymouth, Inglaterra .

Araújo, M.F., Valério, P., Jouanneau, J.M. (1998). Heavy Metals Assessment in Sediments of the Ave River Basin (Portugal) by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Specrometry, **27**, 305-312.

Boaventura, R. (1994). Indicadores de Qualidade de água, FEUP.

Boaventura, R. (1999). Notas sobre caracterização e Tratabilidade de Águas Residuais, FEUP.

Botelho C. (1998). Especiação de iões metálicos em três estações do Rio Este em diferentes épocas do ano, Dissertação para Doutoramento. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Universidade do Porto.

Coetzee, P.P., Gouws, K., Ddemanns, P., Yacoby, M., Howell, S., Den Drijver, L. (1995). Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model sediments, Water SA, **21**(1), 51-60.

Coetzee, P.P., Gouws, K. (1997). Determination and partitioning of heavy metals in sediments of Vaal Dam System by sequential extraction, Water SA, **23**, 217-226.

Davidson, C. M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A.M. (1994). Evalutiation of sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments, Analytica Chimica Acta, **291**, 277-286.

Direcção Geral de Recursos Naturais, Ministério do Plano da Administração do Território (1988). Drenagem, Tratamento e Rejeição de Águas Residuais no Vale do Ave, Secretaria de Estado do Ambiente e Recursos Naturais.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W. (1983). Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer-Verlag, Berlin.

- Förstner, U., Salomons, W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, **1**, 494-505.
- Gonçalves, E.P.R., Boaventura, R. A. R., Mouvet, C. (1992). Sediments and aquatic mosses as pollution indicators for heavy metals in the Ave River basin (Portugal), *Science of the Total Environment* **114**, 7-24.
- Gonçalves, E.P.R., Soares H.M.V.M., Boaventura, R.A.R., Machado, A.A.S.C., Esteves da Silva, J.C.G. (1994). Seasonal variations of heavy metals in sediments and aquatic mosses from the Cávado river basin (Portugal), *The Science of the Total Environment*, **142**, 143-156.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A., Hooper R.P. (1989). The prediction of aquatic sediment-associated trace element concentrations using readily obtainable geochemical factors. In: *Proc. Int. Conf. Heavy metals in Environment*, **2**, 493-496, Genena.
- Ianni, C., Ruggieri, N., Rivaró, P., Frache, R. (2001). Evaluation and comparison of two selective extraction procedures for heavy metal speciation in sediments, *Analytical Sciences*, **17**, 1273-1278.
- Izquierdo, C., Usero, J., Gracia, I. (1997). Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic Coast of Spain, *Marine Pollution Buletin*, **34**,2, 123-128.
- Jansen, R.A.G., Leeuwen, H.P.V., Cleven, R.F.M.J., Van den Hoop, M. A.G.T. (1998). Speciation and lability of zinc(II) in Rivers Waters, *Environmental Science and Technology*, **32**, 3882-3886.
- Martin, R., Sanchez, D. M., Gutierrez, A.M. (1998). Sequential extraction of U, Th, Ce, La and some heavy metals in sediments from Ortigas river, Spain, *Talanta* **46**, 1115-1121.
- Mester, Z., Cremisini, C., Ghiara, E., Morabito, R. (1998). Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples, *Analytica Chimica Acta*, **359**,33-142.
- Pérez, M., Usero, J. and Garcia , I. (1991). Trace metals in sediments from the Ria de Huelva, *Toxicology and Environmental Chemistry*, **31-32**, 275-283.

- Perin, G., Bonardi, M., Fabris, R., Simoncini, B., Manente, S., Tosi, L., Scotto, S. (1997). Heavy metals pollution in central Venice Lagoon Bottom sediments: evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure, *Environmental Technology*, **18**, 593-604.
- Quevauviller, Ph., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A. M., Muntau H. (1997) EUR Report nº 17554N, Brussels.
- Sahuquillo A., López - Sánchez, J. F. , Rubio R., Rauret, G., Hatje, V. (1995). Sequential extraction of trace metals from sediments I. Validation of Cr determination in the extracts by AAS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **351**, 197-203.
- Samanidou, V., Fytianos, K. (1987). Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions from rivers in northern Greece. *Science Total Environmental*, **67**, 279-285.
- Soares, H.M.V.M., Boaventura, R.A.R., Machado, A. A. S. C., Esteves da Silva, J.C.G. (1999). Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data, *Environmental Pollution* **105**, 311-323.
- Suriya, B., Branica, M. (1995). Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction, *The Science of Total Environment*, **170**, 101-118.
- Takamatsu T., Kaawashima M. and Koyama M. (1985). The role of Mn^{2+} - rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Research* , **198**, 1029-1032.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.
- Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D. (1994). Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments, *Analytica Chimica Acta*, **286**, 423-429.

- Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F. , Casassas, E. (1989). Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted rivers sediments, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **35**, 89-100.
- Rubio, R., López-Sánchez, J. F., Rauret G. (1991). La especiación sólida de trazas de metales en sedimentos. Aplicación a sedimentos muy contaminados. *Anales de Química.*, **87**, 599-605.
- Ure, A. M., Davidson, C. M., Thomas, R.P. (1995). Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment, *Techniques Instrumentation in Analytical Chemistry*, **17**, 505-523.
- Vale do Ave (1996). *Revista da Associação de Municípios do Vale do Ave*, 1, Ano I, Novembro.
- Wang, J., (1985). *Stripping analysis: principles, instrumentation and applications*, VCH, Florida.

CAPÍTULO 7 -ANEXOS

ANEXO A – Indústrias existentes na bacia do Ave

Segundo o estudo efectuado em 1989, as unidades industriais existentes na bacia do Rio Ave foram classificadas segundo as seguintes categorias:

- A – Unidades têxteis poluentes;
- B – Unidades têxteis não poluentes;
- C – Destilarias;
- D – Galvanoplastias;
- E – Outras;
- F – Ramo de produção desconhecido.

Neste estudo, foram consideradas como unidades têxteis não poluentes (grupo B) as que integram apenas os processos fabris secos (fiacção, tecelagem, confecção e certos acabamentos).

Na tabela A1, representa-se informação sintética em termos de números de unidades industriais.

Tabela A1 – Unidades industriais distribuídas por concelho (D.G.R.N., 1988)

Concelho	Tipos						Totais
	A	B	C	D	E	F	
Guimarães	73	19	-	3	5	183	283
Vila Nova de Famalicão	34	9	-	2	12	20	77
Santo Tirso	68	27	20	3	30	70	218
Fafe	18	37	-	-	19	161	235
Vieira do Minho	-	-	-	-	1	-	1
Vila do Conde	3	-	-	2	-	9	14
Totais	196	92	20	10	67	443	828

Do total de 828 unidades, 443 são do ramo de produção desconhecido (grupo F) e das remanescentes cerca de 90 serão têxteis não poluentes (grupo B), com o que o número de unidades poluentes na região a montante da confluência do Este será, pelo menos, 293, não ultrapassando 736 (D.G.R.N., 1988).

ANEXO B – Sistema Integrado do Vale do Ave

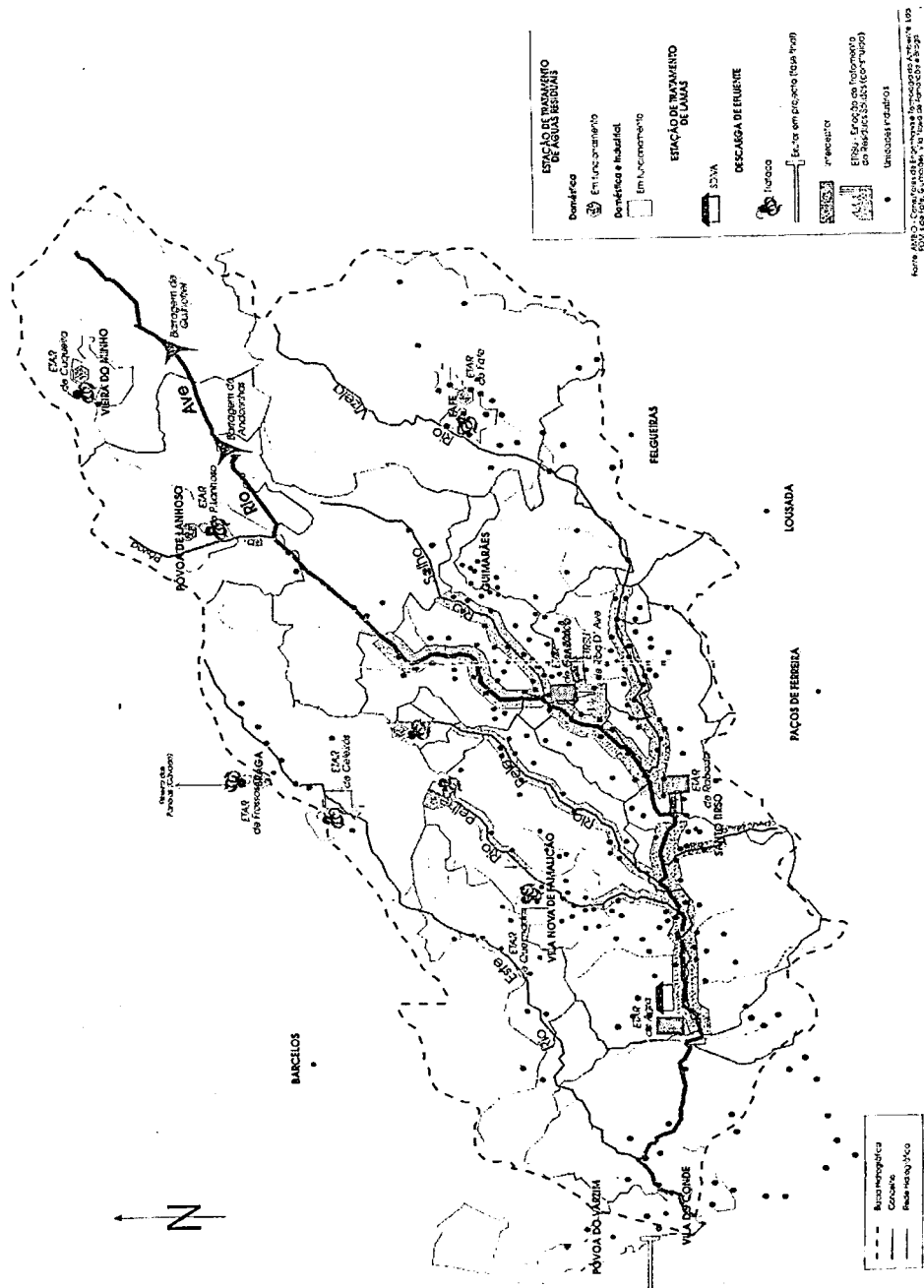


Figura B1 - Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave

ANEXO C – Características das águas residuais da indústria têxtil

As águas residuais da indústria têxtil, em particular do sector do algodão e das fibras sintéticas, apresentam normalmente:

- caudais e cargas poluentes muito variadas;
- contaminação sobretudo na forma solúvel, com baixos teores de sólidos em suspensão;
- coloração;
- carga orgânica elevada;
- pH na gama alcalina;
- baixos teores de nutrientes, em particular azoto;
- baixos teores de produtos tóxicos (aparecem, por vezes, Cu, Cr, Hg, compostos fenólicos, sulfuretos, etc),
- ausência de microorganismos patogénicos e, nalguns casos, são praticamente estéreis.

Apresenta-se na tabela C1 alguns valores apresentados na literatura referentes a efluentes industriais têxteis.

Tabela C1 – Características de efluentes industriais têxteis (Boaventura, 1999)

Parâmetro	Mínimo	Máximo
pH	4	12
CBO ₅ , mg/L	80	500
CQO, mg/L	250	1500
Cor, unid. Pt-Co	500	2000
SST, mg/L	30	400
S ₂ ⁻ , mg/L	0	50
Cr(VI), mg/L	1	1

A tabela C2 apresenta valores médios obtidos para alguns parâmetros num conjunto de cerca de 50 efluentes industriais têxteis da bacia do Ave.

Tabela C2 – Características médias de efluentes têxteis da bacia do Ave
(Boaventura, 1999)

Parâmetro	Valor médio
pH	10,1
SST, mg/L	55
CQO, mg/L	680
CBO ₅ , mg/L	200
N amoniacal, mg/L	10
N nítrico, mg/L	100
P total, mg/L	6,7





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000079575