



FEUP

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

**Modelação Matemática da Qualidade da Água do Rio Minho
Internacional**

Dissertação de Mestrado

desenvolvida no âmbito da unidade curricular do

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Joana Maria da Silva Leal e Lima

Orientadora: Doutora Cidália Botelho

Co-Orientador: Doutor Vítor Vilar



U. PORTO

Julho de 2010

Agradecimentos

Deixo aqui os meus profundos agradecimentos aos meus orientadores. À Professora Doutora Cidália Botelho e ao Doutor Vítor Vilar pelo apoio, disponibilidade e orientação bem como pelas sugestões dadas ao longo do projecto.

Quero agradecer à Doutora Sílvia Santos pela paciência, amizade, dedicação e ajuda prestada, sem as quais este trabalho não teria sido possível.

Agradeço também aos colegas do LSRE pela amizade e alento durante as incansáveis horas de trabalho. À D. Maria do Céu e à Engenheira Liliana Pereira, do Laboratório de Ciências do Ambiente, por toda a simpatia e colaboração nas análises efectuadas.

À Tatiana ao Micael e ao João Maria, que sempre acreditaram em mim e me apoiaram, um agradecimento especial. Uma palavra de apreço a todos os meus amigos, que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Por fim, à minha família, que me acompanhou e me ajudou a ultrapassar os momentos mais difíceis. Quero agradecer o esforço dispendido na minha formação pessoal e profissional, e o amor que demonstraram ao longo de todos estes anos.

Resumo

Este trabalho surge no âmbito do projecto de cooperação transfronteiriça Espanha – Portugal, POCTEP_NATURA_MIÑO_MINHO 2009-2010, com o objectivo de conhecer e simular o estado da qualidade da água do Rio Minho, avaliando e quantificando o impacto da descarga de efluentes domésticos, industriais e de instalações agro-pecuárias na qualidade da água. Para a modelação da qualidade da água do Rio Minho foi usado o modelo QUAL2Kw e os resultados de caracterização obtidos na campanha de amostragem de água e sedimentos de Março de 2010. Os locais de amostragem situam-se ao longo do troço internacional do Rio Minho, mais precisamente em Alevadas, Cabo, Salvaterra do Minho, Valença, Vila Nova de Cerveira, Caminha e Frieira e em alguns dos seus afluentes, Rio Coura, Rio Louro, Rio Tea e Rio Mouro.

As análises de água revelaram bom estado da qualidade da água, excepto em Caminha que apresentou um elevado teor em sulfatos e mercúrio total, de acordo com o Decreto-Lei 236/98. Segundo a classificação do INAG, Valença e o Rio Louro são classificados como os locais mais poluídos. No caso dos sedimentos, não existindo limites legais impostos para a avaliação da qualidade, os resultados de caracterização foram comparados com os valores de referência Canadianos e da Agência Ambiental Americana, tendo-se concluído que Valença, Rio Louro e Frieira são os locais onde os sedimentos apresentam teores de metais mais elevados, em particular em arsénio, cobre e níquel.

O modelo QUAL2Kw foi aplicado ao Rio Minho para avaliar e estimar a qualidade da água em locais que não foram objecto de monitorização e identificar possíveis erros nos dados. A calibração foi alcançada com sucesso para a maioria dos parâmetros.

Conforme os objectivos, foi feita uma previsão de cenários, avaliando a influência das descargas espanholas e seus afluentes, o impacte de todos os efluentes no troço do Rio Minho estudado e ainda a avaliação da qualidade da água do rio, considerando um valor mínimo de caudal à nascente.

Os três cenários previstos (pressão da margem espanhola, influência dos efluentes e um cenário para um caudal mínimo) revelaram que o Rio Minho é mais afectado pelos afluentes espanhóis (Rio Louro e Rio Tea) e pelo caudal. Por outro lado, os efluentes, tanto espanhóis como portugueses, têm uma relevância mínima na qualidade da água do Rio Minho.

Abstract

This thesis comes within the framework of the cooperation Project España – Portugal, POCTEP_NATURA_MIÑO_MINHO 2009-2010, with the purpose to understand and simulate the quality of Rio Minho's waters, evaluating and quantifying the impact of the discharge of domestic, industrial and agricultural or farming wastewater, on water quality. Characterization results from the sampling campaign of water and sediments, took place on March 2010, and QUAL2Kw model were used in order to modelate the quality of Rio Minho's waters. The sampling sites are situated along the international section of Rio Minho, more precisely in Alevadas, Cabo, Salvaterra do Minho, Valença, Vila Nova de Cerveira, Caminha and Frieira and in some of its affluents, Rio Coura, Rio Louro, Rio Tea and Rio Mouro.

Water analysis revealed good levels of water quality, except in Caminha which showed a high concentration of total mercury and sulfate in accordance with DL 236/98. According to INAG's classification, Valença and Rio Louro are rated as the most polluted sites. In the case of sediments, with no legal limits imposed for the evaluation of its quality, the characterization results were compared with the American Environmental Agency and Canada's reference values, and it was concluded that Valença, Rio Louro and Frieira sediments have higher concentration of metals, in particular arsenic, copper and nickel.

The QUAL2Kw model was applied to Rio Minho in order to evaluate and estimate the water quality in some places that weren't subjects of monitoring and identify possible data errors. Calibration was achieved with success for most parameters.

As planned, a forecast of the possible scenarios was done, evaluating the influence of the Spanish discharges and its affluents, the impact of all discharges in the studied stretch of Rio Minho and the quality of its water, considering a minimum value of flux in the spring. The three scenarios envisaged (Spanish's shore pressure, discharges' influence and a scenario for a minimum flux) revealed that Rio Minho is mostly affected by the spanish affluents (Rio Louro and Rio Tea) and by the flux fluctuations. Moreover, the discharges, both spanish and portuguese, have a minimum impact in the water quality of Rio Minho.

Índice Geral

Agradecimentos	ii
Resumo.....	iii
Abstract	iv
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas.....	viii
Nomenclatura.....	ix
Símbolos Romanos	ix
1 Introdução	1
1.1 Modelação matemática da qualidade da água	1
1.2 Estado da Arte	7
1.3 O Rio Minho.....	9
1.4 Enquadramento e apresentação do projecto	10
1.5 Objectivos.....	10
2 Parte experimental.....	12
2.1 Amostragem	12
2.2 Métodos Analíticos.....	14
3 Resultados da Campanha de Monitorização.....	19
3.1 Água Superficial.....	19
3.2 Sedimentos.....	25
4 Modelação Matemática	28
4.1 Descrição do sistema em modelação.....	28
4.2 Calibração do modelo	28
4.3 Previsão de cenários.....	39
4.3.1 Influência da margem espanhola	39
4.3.2 Impacte de todas as descargas	41

4.3.3	Influência do caudal	42
5	Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro	45
5.1	Conclusões.....	45
5.2	Propostas para trabalho futuro.....	45
6	Referências.....	47
Anexos		49

Índice de Figuras

Figura 1 – Página inicial do modelo QUAL2Kw.....	7
Figura 2 – Esquema da rede hidrográfica da Bacia do Rio Minho (Adaptado da Bacia Hidrográfica do Rio Minho, 1990).....	10
Figura 3 - Localização dos pontos de monitorização (marcações a amarelo - amostragens no troço internacional do Rio Minho; marcações a azul - amostragens em afluentes).	13
Figura 4 – Rio Coura em Vilar de Mouros.	13
Figura 5 – Rio Minho, Frieira.	13
Figura 6 – Rio Minho, V. N. de Cerveira.	14
Figura 7 – Rio Mouro.....	14
Figura 8 – Esquema de segmentação do rio Minho, com as respectivas entradas e saídas e pontos de monitorização (pontos a vermelho).....	29
Figura 9 – Evolução do ajuste em função do número de gerações.	32
Figura 10 - Resultados da calibração para os parâmetros do caudal, profundidade, temperatura, condutividade, Sólidos suspensos Inorgânicos e Detritos.....	34
Figura 11 – Resultados da calibração para os parâmetros de Oxigénio Dissolvido, Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Orgânico, Azoto Amoniacal, Nitrato e Nitrito e Fósforo Orgânico.	35
Figura 12 – Resultados da calibração para os parâmetros de P-inorgânico, clorofila-a, alcalinidade, pH, Coliformes Totais e Carência Química de Oxigénio.....	36
Figura 13 – Resultados da calibração para os parâmetros de Azoto total, Fósforo Total e Sólidos Suspensos Totais.	37
Figura 14 – Comparação entre a situação inicial e os cenários previstos, para os parâmetros de Oxigénio Dissolvido, Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Total, Fósforo Total e Coliformes Totais.....	40
Figura 15 – Comparação entre a situação inicial e o cenário previsto, para os parâmetros de Oxigénio Dissolvido, Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Total, Fósforo Total e Coliformes Totais.....	41
Figura 16 – Comparação entre a situação inicial e o cenário previsto, para os parâmetros caudal, profundidade, tempo de passagem e Oxigénio Dissolvido.	42
Figura 17 - Comparação entre a situação inicial e o cenário previsto, para os parâmetros de Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Total, Fósforo Total e Coliformes Totais.....	43

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Identificação e localização dos pontos de amostragem de água de superficial na Bacia Hidrográfica do Rio Minho.....	12
Tabela 2 - Métodos analíticos utilizados na análise de águas superficiais.	15
Tabela 3 – Métodos analíticos utilizados na análise de águas superficiais – continuação.....	16
Tabela 4 - Métodos analíticos utilizados na análise de sedimentos.	17
Tabela 5 – Parâmetros medidos no local de amostragem.....	19
Tabela 6 – Parâmetros relativos à matéria orgânica e aos sólidos suspensos.	20
Tabela 7 – Parâmetros relativos a nutrientes e aniões inorgânicos dissolvidos (valores em mg/L)	20
Tabela 8 – Outros parâmetros da qualidade da água.	21
Tabela 9 – Concentração total de metais totais (valores em mg/L)	21
Tabela 10 – Parâmetros Microbiológicos (valores em ufc/100 mL) e Concentração de Clorofila-a (em µg/L).....	22
Tabela 11 – Conformidade dos parâmetros monitorizados nos doze pontos de amostragem com os objectivos de qualidade mínima de água superficiais (Decreto-Lei 236/98)	23
Tabela 12 – Classificação das águas por parâmetro de acordo com as suas características para usos múltiplos (Fonte: INAG)	24
Tabela 13 – Matéria volátil e análise granulométrica dos sedimentos (percentagens mássicas)	25
Tabela 14 – Teor total de metais (mg/kg) nos sedimentos ($\pm$ intervalo de confiança a 95%).....	26
Tabela 15 - Critérios de qualidade para sedimentos de rio (valores de referência para o teor total de metais, em mg/ kg).....	27
Tabela 16 – Parâmetros de calibração do QUAL2Kw para a modelação do Rio Minho.	32
Tabela 17 – Parâmetros de calibração do QUAL2Kw para a modelação do Rio Minho (continuação).	33
Tabela 18 – Classificação das águas por parâmetros de acordo com as suas características para usos múltiplos (Fonte: INAG)	49
Tabela 19 – Objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais.	50

Nomenclatura

Símbolos Romanos

AA	Absorção Atômica	ORP	Potencial Oxidação Redução
ARH	Administrações das Regiões Hidrográficas	ISS	<i>Inorganic Suspended Solids</i> (mg/L)
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio (mg O ₂ /L)	r_{oc}	Relação do O ₂ consumido/carbono orgânico oxidado a CO ₂
CBO5	Carência Bioquímica de Oxigénio aos 5 dias (mg O ₂ /L)	SST	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)
CBOC	Carência Bioquímica de Oxigénio Carbonácea (mg O ₂ /L)	SSV	Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)
CBOC _u	Carência Bioquímica de Oxigénio Carbonácea última (mg O ₂ /L)	TP	Fósforo Total
CBOD	Carência Bioquímica de Oxigénio Carbonácea (<i>Carbonaceous Biochemical Oxygen Demand</i>) (mg O ₂ /L)	TN	Azoto Total
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg C/L)	VBA	<i>Visual Basic Applications</i>
COS	Carência de Oxigénio nos Sedimentos		
CQO	Carência Química de Oxigénio (mg O ₂ /L)		
CT	Coliformes Totais (ufc/100 mL)		
CF	Coliformes Fecais (ufc/100 mL)		
EF	Estreptococos Fecais (ufc/100 mL)		
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético		
INAG	Instituto da Água		
MOV	Matéria Orgânica Volátil (%)		
OD	Oxigénio Dissolvido (mg O ₂ /L)		

1 Introdução

1.1 Modelação matemática da qualidade da água

1.1.1 Modelação Matemática

Por modelos matemáticos entende-se um conjunto de relações matemáticas e hipóteses lógicas, de forma a representar um problema real de tomada de decisão.

Os modelos são uma representação do mundo real. Os fenómenos são muitas vezes complexos, o que exige a sua simplificação para se iniciar o processo de modelação. Os modelos devem ser vistos como ferramentas de compreensão dos fenómenos e de decisão sobre as alterações dos sistemas que se analisam.

Duas características importantes dos modelos matemáticos incidem no facto de serem sempre uma simplificação da realidade e na necessidade de incorporação cuidada de todos os detalhes, de modo a que os resultados atinjam os objectivos preestabelecidos, o modelo seja consistente com as informações disponíveis e analisado no tempo disponível para tal.

A utilização de modelos matemáticos está relacionada fundamentalmente com causas económicas e temporais.

Como se pode compreender, a análise de um sistema real, quando possível, é muito mais dispendiosa do que a utilização de modelos.

O aspecto temporal é evidenciado pela flexibilidade do modelo. Assim, ao encurtar o tempo de análise, permite-se que muitos anos sejam analisados em tempos extremamente curtos. Por outro lado podem ser analisadas diferentes alternativas, muitas vezes mediante simples alterações dos parâmetros.

Ainda se pode referir o lado educacional na utilização dos modelos, pois estes são ferramentas de aprendizagem uma vez que os processos de tentativa/erro podem ser explorados “gratuitamente”, e não só contribuem para a melhor compreensão do sistema mas também estimulam a concepção de novas ideias e linhas de acção.

1.1.2 Modelação matemática de sistemas fluviais

Os recursos hídricos desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de qualquer sociedade. A crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas tem intensificado o uso dos recursos hídricos tanto no que se refere ao aumento da

quantidade necessária para determinada utilização, assim como no que se refere à variedade desses usos, tornando urgente o adequado planeamento e gestão dos recursos hídricos. Para tal é necessária a utilização de técnicas e ferramentas capazes de auxiliar os processos de análise, operação, planeamento e tomadas de decisões.

Na década passada o modelo mais utilizado na simulação da qualidade de sistemas fluviais terá sido o QUAL2E (Chaudhury *et al.*, 1998), embora actualmente o modelo QUAL2Kw (Vieira, 2007) o tenha substituído com uma versão mais actualizada.

A metodologia empregue na utilização do modelo segue usualmente três etapas; a primeira consiste na descrição do sistema a ser modelado e calibração dos dados experimentais. Esta é a principal etapa, pois é nela que se pode minimizar o erro da simplificação da realidade, através da fiabilidade dos dados observados, o domínio das condições hidráulicas e morfológicas da bacia, a localização exacta das fontes pontuais de poluição e dos pontos de extracção. O aumento do conhecimento dos parâmetros da bacia hidrográfica em estudo permite que os resultados obtidos estejam mais próximos da realidade observada.

A segunda etapa caracteriza-se pela realização de simulações, usando os dados introduzidos anteriormente para calibração. Estas têm o objectivo de simular a qualidade da água em situações extremas, tais como descargas de poluentes pontuais ou condições de baixo caudal, e ainda prever situações futuras em função da alteração de parâmetros ambientais ou climáticos, de modo a poder evitar futuras contaminações.

Por fim, a última etapa, consiste na análise dos dados da bacia em estudo, permitindo uma adequada gestão dos recursos hídricos e uma intervenção no processo de decisão em relação à bacia hidrográfica.

1.1.3 Descrição do modelo

Neste trabalho utilizou-se o modelo QUAL2Kw (versão 5.1), desenvolvido por Pelletier *et al.* (2008) e disponível gratuitamente (<http://www.ecy.wa.gov/>), para avaliar a qualidade da água do Rio Minho. Esta é uma versão actualizada do modelo de QUAL2E (Brown e Barnwell, 1987) e uma adaptação do modelo de QUAL2K desenvolvido originalmente por Chapra e Pelletier (2003).

O modelo QUAL2Kw é uma ferramenta de suporte usada na simulação da qualidade da água em correntes e rios. A ferramenta de suporte inclui um algoritmo genético para facilitar a calibração do modelo em aplicação a corpos de água específicos. O algoritmo genético é utilizado para encontrar a combinação dos parâmetros cinéticos e das constantes do modelo que melhor descrevem os dados observados.

O modelo QUAL2Kw mantém ainda alguns dos aspectos do modelo QUAL2E, tais como:

- Unidimensionalidade. O canal é perfeitamente agitado vertical e lateralmente.
- Hidráulica de estado constante. Caudal não uniforme é simulado.
- Balanço térmico diário. O balanço térmico é simulado como função da meteorologia numa escala de tempo diária.
- Cinética da qualidade de água diária. Todas as variáveis da qualidade da água são simuladas numa escala de tempo diária.
- Entrada de calor e de massa. As cargas pontuais e difusas são simuladas, assim como as extracções.

Por outro lado, existem novos elementos que vêm actualizar o modelo. Dentro desses elementos, podem destacar-se os seguintes:

- QUAL2Kw é executado dentro do ambiente de *Microsoft Windows*. É programado na linguagem macro de *Windows: Visual Basic* para Aplicações (VBA) e usa o *Excel* como a interface gráfica do utilizador.
- O QUAL2E segmentava o sistema em trechos do rio compreendidos em elementos igualmente espaçados. Por contraste, o QUAL2Kw apresenta a possibilidade de segmentar o rio em trechos desigualmente espaçados. Além disso, múltiplas fontes de poluição, pontuais ou dispersas e extracções podem ser introduzidas em qualquer trecho do rio.
- O QUAL2Kw usa duas formas de matéria carbonácea para representar o carbono orgânico, sendo estas a oxidação lenta (CBOD lenta) e oxidação rápida (CBOD rápida).
- Em relação à anoxia, o modelo incorpora-a reduzindo as reacções de oxidação a zero em níveis de oxigénio baixos. Além disso, a desnitrificação é modelada segundo uma reacção de primeira ordem que se torna acentuada para baixas concentrações de oxigénio.
- Nas interacções dos sedimentos-água, os fluxos de oxigénio dissolvido e nutrientes são simulados internamente em vez de introduzidos. Isto é, os fluxos de oxigénio (COS - Carência de Oxigénio nos Sedimentos) e os fluxos de nutrientes são simulados como função da matéria orgânica particulada sedimentada, das reacções nos sedimentos, e das concentrações das formas solúveis nas águas sobreadjacentes.
- O modelo simula explicitamente as algas fixadas ao fundo. Estas algas possuem estequiometria variável de N e P.

- A extinção da luz é calculada em função das algas, dos detritos e dos sólidos inorgânicos.
- Tanto a alcalinidade como o carbono inorgânico total são simulados pelo modelo, sendo o pH do rio simulado com base naqueles dois parâmetros.
- A remoção de patogénicos é determinada em função da temperatura, da luz e da sedimentação.
- A permuta hiporreica e a qualidade de água presente nos poros dos sedimentos são simuladas, incluindo a simulação opcional do metabolismo das bactérias heterotróficas na zona hiporreica.
- A calibração é automática. Um algoritmo genético é incluído para determinar os valores óptimos dos parâmetros cinéticos de forma a maximizar o ajuste do modelo comparando com os dados experimentais.

No entanto, a estrutura de QUAL2K não inclui elementos que são incluídos no QUAL2E, na medida em que o modelo QUAL2Kw simula apenas o curso principal de uma bacia hidrográfica, não modelando os afluentes simultaneamente, e não considera a incerteza como um dos componentes.

1.1.3.1 Limitações do Modelo

No modelo QUAL2Kw existem limitações na aplicação, na formulação matemática, na calibração e na recolha de dados. Estas constituem as maiores fontes de erro entre as curvas calculadas e observadas, acarretando falhas na calibração.

Na aplicação as limitações tornam-se aparentes quando se tenta simular condições fora do fluxo estacionário ou das emissões constantes, para as quais foi calibrado. Apesar de estar adequado a cargas pontuais de poluição, o modelo falha quando existem quaisquer intermitências das cargas ou mesmo do fluxo.

Mais relevantes são as limitações devido à contribuição de cargas não pontuais, as quais o modelo não prevê e que quase sempre estão presentes na bacia a ser modelada. Estas introduzem grande concentração de carga orgânica no rio, sobretudo em épocas de chuva. Ambas as limitações para cargas pontuais e difusas comprometem a capacidade do modelo em tratar situações comuns.

Na formulação matemática, e como todos os modelos, o QUAL2Kw incorpora certas simplificações e aproximações. Estas podem originar limitações específicas para certas aplicações podendo reduzir a robustez do modelo.

O QUAL2Kw considera o rio como um sistema unidimensional, admitindo que a emissão de um poluente ficaria instantaneamente misturada ao longo da secção transversal do rio. Em termos de qualidade de água, o resultado é que a previsão de concentrações médias de poluentes no rio é muito menor do que as colectadas no ponto de descarga do efluente.

O princípio básico dos modelos de qualidade de água é a conservação de massa. Consequentemente, existe uma preocupação na abordagem actual quanto à má definição da CBO como variável de estado, o que significa que os balanços não podem ser fechados, pois não consideram toda a matéria orgânica presente no meio. Em vez de uma única substância, a CBO é um resultado das mudanças ocorridas no substrato consumido e na biomassa produzida, que podem variar consideravelmente. Os modelos que utilizam a CBO como expressão da matéria orgânica, com a respectiva taxa de decaimento, não levam em conta tais variações. Isso significa que uma CBO proveniente de um esgoto urbano pode não ter decaimento similar à proveniente de um resíduo industrial mais refractário.

No QUAL2Kw alguns constituintes são perdidos no balanço de massa devido à sedimentação de fundo: azoto orgânico, fósforo orgânico, além da própria CBO.

A calibração é uma etapa chave na modelação, além da escolha adequada da formulação do modelo. Dois parâmetros bastante relevantes na calibração são o coeficiente de rearejamento k_2 e o coeficiente de oxigenação k_1 , para os quais as previsões do modelo se mostram bem sensíveis. Geralmente, k_2 é tido como função da temperatura, profundidade do canal e velocidade. Entretanto, descargas intermitentes associadas à drenagem urbana, transbordos ou chuvas intensas geram fontes não pontuais que inferem variações no fluxo do rio e, consequentemente, no valor de k_2 . Sendo assim, é no mínimo incorrecta a suposição de que k_2 permanece constante em cada trecho.

A unicidade da combinação dos parâmetros ajustados também pode ser algo contestado na calibração do modelo. Isto porque deverão existir diversas combinações entre coeficientes, especialmente k_1 e k_2 que levarão a simulação ao mesmo resultado.

Na recolha de dados, um impedimento básico para uma modelação bem sucedida da qualidade da água é a falta de dados adequados para a calibração e validação. É muito importante utilizar conjuntos de dados que representem condições diferentes para a calibração e validação. Esta necessidade de dados independentes leva o utilizador do modelo a procurar ou mesmo conduzir campanhas de recolha e medidas abrangendo as variações mais extremas de fluxo e clima.

A recolha de dados de campo encontra limitações de recursos financeiros e humanos. Tais levantamentos requerem periodicidade na colheita e rapidez nas análises, requerendo uma equipa destinada a este trabalho. Apesar de toda a dificuldade em obter dados consistentes,

existirá sempre um desvio na qualidade e quantidade da água na bacia ao longo dos anos, inerente à sua dinâmica. Uma previsão para um período acima de 5 anos pode ocultar factores que podem influenciar a qualidade da água, inferindo valores médios incorrectos no modelo.

1.1.3.2 Funcionamento do modelo

O código de computador usado nos cálculos do modelo QUAL2K é escrito em *Visual Basic*, ou *Fortran*, servindo o *Excel* como interface do operador.

Os parâmetros requeridos para que o modelo simule apresentam-se em folhas de trabalho ao longo do programa (Figura 1). As cores do programa são usadas para diferenciar os dados que devem ser colocados pelo operador, dos dados produzidos pelo programa. O programa encontra-se dividido em várias folhas de cálculo, onde o utilizador deverá escolher as opções pretendidas e introduzir todos os dados que possui relativamente ao caso em estudo – calibração do modelo.

Como resultado da calibração, o modelo origina gráficos do perfil do sistema fluvial relativamente aos parâmetros para o qual foi calibrado (tempo de passagem, caudal, velocidade, profundidade, rearejamento, temperatura, condutividade, sólidos suspensos totais, OD, CBOD_{rápida}, CBOD_{lenta}, azoto total, azoto orgânico, azoto amoniacal, nitrato, fósforo orgânico e inorgânico e total, fitoplâncton, cobertura do fundo por algas, patogénicos, alcalinidade, pH, CBO_u, carência de oxigénio nos sedimentos, e as trocas de metano, amoníaco e fósforo inorgânico entre a água e os sedimentos na zona hiporreica).

Após a calibração é possível simular diferentes cenários hipotéticos de qualidade da água do sistema fluvial e da sua evolução ao longo do seu percurso. Este modelo torna-se assim uma ferramenta de apoio à gestão, podendo ser tomadas medidas correctivas, a curto ou longo prazo, para melhorar a qualidade das águas do sistema em estudo de forma a atingir um equilíbrio saudável do ecossistema, com base na avaliação dos cenários simulados (Pelletier *et al.*, 2006).

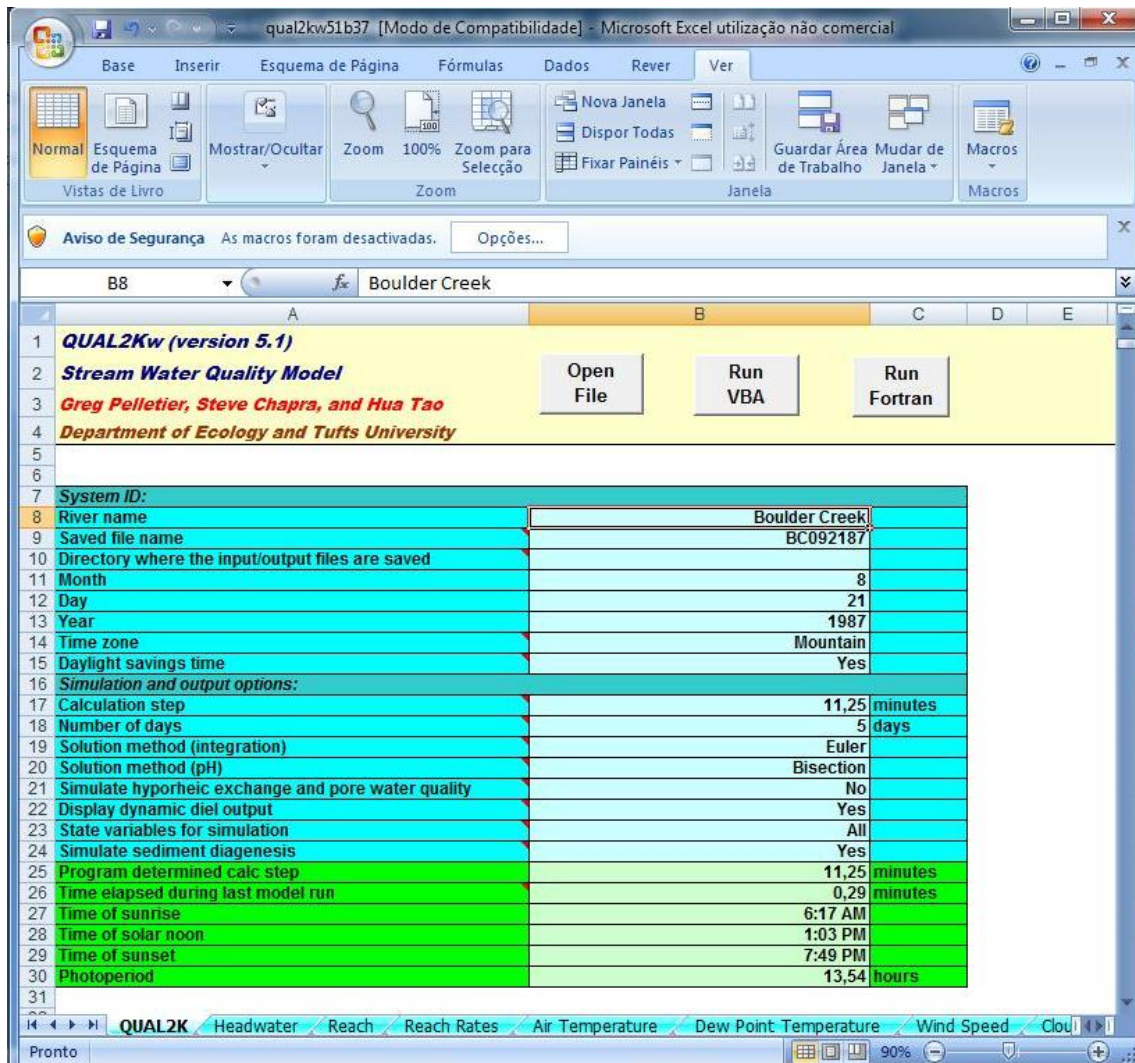


Figura 1 – Página inicial do modelo QUAL2Kw.

1.2 Estado da Arte

A pesquisa bibliográfica sobre a aplicação do modelo em bacias hidrográficas revelou que, nos últimos anos, vários estudos foram realizados sobre modelação hidráulica e qualidade da água de sistemas fluviais.

Van Orden e Uchirin (1993) aplicaram o QUAL2E na modelação da dinâmica de oxigénio dissolvido (OD), no Rio Whippany, localizado a noroeste de Nova Jersey (EUA). A calibração do modelo considerou a carência bioquímica de oxigénio de compostos de carbono e azoto, a carência bioquímica de oxigénio dos sedimentos, azoto amoniacal e nitratos, e processos naturais como a fotossíntese e respiração de algas. Os resultados revelaram uma elevada concentração de OD no rio, proveniente da biooxidação de compostos carbonáceos e da redução de compostos azotados. O modelo previu que melhorando a qualidade para 8 mg L^{-1}

de CBO_5 , 2 mg L^{-1} de azoto amoniacal e removendo a taxa de carência de oxigénio nos sedimentos (COS) no rio, levaria a concentração de OD para os níveis desejáveis.

Em 1998 o modelo QUAL2E foi aplicado por Chaudhury *et al.* na calibração e validação do OD no Rio Blackstone, a nordeste de Rhode Island, com o intuito de identificar os principais factores que influenciavam a qualidade da água. A calibração e validação do modelo envolveram um processo gradual ao longo do qual foram determinados os seguintes parâmetros: rearejamento atmosférico, CBOD, nitrificação, crescimento e respiração das algas e carência de oxigénio nos sedimentos, concluindo que a causa do consumo do OD estava relacionada com este último parâmetro.

Park and Lee (2002) utilizaram o modelo QUAL2E para simular a qualidade da água no Rio Nakdong, na Coreia. Neste modelo foram feitas modificações na estrutura computacional do programa e foram também adicionadas novas interações entre os constituintes, tais como conversão da mortalidade de algas em CBO, desnitrificação e alteração no OD causada por plantas fixas. Quando comparados os resultados do modelo QUAL2E com e sem alterações verificaram que o primeiro apresentava falhas na representação de alguns parâmetros. Por conseguinte as alterações efectuadas levaram à criação de um novo modelo, QUAL2K, que apresenta uma melhor concordância entre os dados reais e os simulados.

Em 2006, Palmieri e Carvalho procederam à modelação matemática do Rio Corumbataí, situado no Estado de São Paulo, Brasil. Neste estudo o modelo QUAL2E foi calibrado utilizando parâmetros como o caudal, temperatura, concentração e localização de fontes de poluição, OD, CBO. A calibração do modelo permitiu a determinação do perfil do OD e da CBO, de maneira a se poder estabelecer a qualidade da água no rio mencionado. A disponibilidade de dados sobre a qualidade da água do rio, necessária à calibração do modelo é um factor importante na modelação, pois permite uma calibração fiável.

Em 2007, Vieira utilizou o modelo QUAL2Kw no Rio Lis (Leiria, Portugal) para a modelação matemática da qualidade da água da bacia. A calibração do modelo foi efectuada para os parâmetros CBO_5 , OD, azoto e fósforo. Os dados gerados pelo modelo mostraram grande proximidade com os dados observados, com discrepâncias acentuadas para os períodos de maior caudal. Concluiu-se que os principais problemas de poluição estavam associados essencialmente a contaminação orgânica (CQO, CBO_5), nutrientes (azoto amoniacal, azoto orgânico, nitritos e nitratos e fósforo total) e contaminação fecal. Para a redução destes problemas foi sugerido o tratamento dos efluentes antes de serem descarregados no rio, assim como o arejamento artificial do rio e o aumento do caudal na época estival.

1.3 O Rio Minho

O Rio Minho é um rio luso-espanhol que serve de fronteira entre o norte de Portugal e a Galiza, de Melgaço até à sua foz, no oceano Atlântico, em frente a Caminha e a La Guardia. Nasce em Espanha, nos montes Cantábricos, na serra da Meira, a uma altitude de 750 metros, e o seu curso estende-se ao longo de cerca de 300 quilómetros, dos quais uma extensão de 75 quilómetros constitui o troço internacional.

A área total da bacia hidrográfica do Rio Minho é de 22 500 km², dos quais 800 km² (cerca de 5%) estão situados em território português e 1 934 km² correspondem à sub-bacia internacional. Os limites da bacia são constituídos, a sul, pela bacia do Rio Lima e pelas ribeiras da costa atlântica portuguesa, a sudeste pela bacia do Rio Douro e a norte pelas bacias hidrográficas da costa espanhola. Em Portugal, esta é a segunda mais pequena bacia internacional, a seguir à bacia do Rio Lima. O escoamento anual na foz do Rio Minho é, em média, de 12 150 hm³, correspondendo 1 100 hm³ a Portugal e o restante a Espanha. Estima-se que a bacia hidrográfica do Rio Minho, em território nacional, apresente uma capacidade total de armazenamento de recursos hídricos de apenas 0,2 hm³, em regime regularizado.

Os principais afluentes são, em território espanhol e na margem direita, os Tamoga, Ladra, Avia, Tea e Louro, e, na margem esquerda, os Neia, Sil e Arnoya; e, em Portugal, de montante para jusante, os Trancoso, Mouro, Gadanha e Coura (Figura 2).

Como principais obras hidráulicas há a destacar o aproveitamento hidroagrícola da barragem de Lamas de Mouro, no Rio Mouro.

O estuário do Rio Minho, juntamente com a embocadura do Rio Coura, abrange uma área de 3,4 km². Esta área está incluída na lista dos locais portugueses da Rede Natura 2000. O estuário constitui uma zona húmida de grande valor ecológico.

A qualidade das águas do Rio Minho e dos seus principais afluentes portugueses é aceitável mas verifica-se uma tendência geral de degradação da qualidade das águas de montante para jusante. O cariz predominantemente florestal e agrícola da bacia hidrográfica do Rio Minho, em território português, coloca em destaque o problema da poluição difusa.

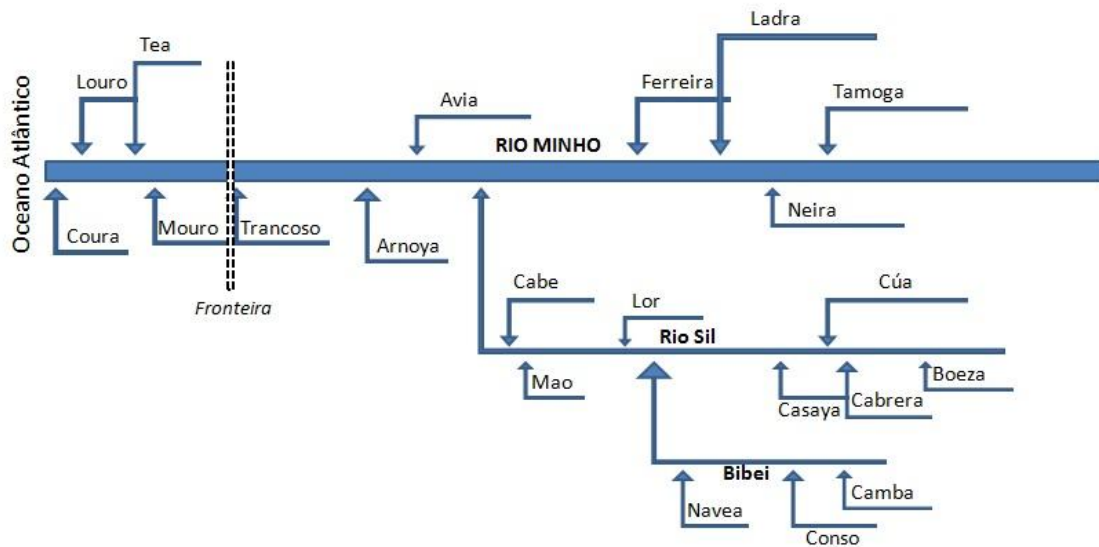


Figura 2 – Esquema da rede hidrográfica da Bacia do Rio Minho (Adaptado da Bacia Hidrográfica do Rio Minho, 1990).

1.4 Enquadramento e apresentação do projecto

No presente trabalho é feita a aplicação de um modelo matemático aos dados de qualidade da água do Rio Minho. A modelização matemática da qualidade da água constitui uma valiosa ferramenta de apoio à decisão no âmbito da gestão ambiental, permitindo que, a partir da caracterização hidrológica, geográfica e do levantamento de actividades existentes na bacia hidrográfica, se possam simular futuros cenários que caracterizem situações de particular interesse.

Os dados de qualidade da água usados na modelização foram obtidos em 2010, numa das campanhas de amostragem de água e de sedimentos no troço internacional do Rio Minho, no âmbito da cooperação transfronteiriça Espanha – Portugal, financiada pela CEE (Projecto POCTEP_NATURA_MIÑO_MINHO).

1.5 Objectivos

O desenvolvimento deste trabalho tem como objectivo a modelação matemática dos dados hidrológicos obtidos numa campanha de caracterização da qualidade da água do Rio Minho, de modo a estabelecer uma relação entre a qualidade da água e as descargas pontuais de poluentes nas linhas de água da bacia do Rio Minho.

Neste trabalho só foi possível a utilização dos dados de uma única campanha de amostragem para modelação da qualidade da água do Rio Minho. Este facto irá comprometer os resultados finais, pois estes serão tanto mais fiáveis quanto maior for o número de informações.

Depois de afinar os resultados da simulação com outros dados de qualidade da água, obtidos em diferentes épocas do ano, pretende-se ter a possibilidade de previsão de diferentes cenários de qualidade de água e a disponibilização de informação sistemática e actualizada das características da água, tendo em conta a protecção da vida piscícola e a manutenção da qualidade da água para diversos fins.

2 Parte experimental

2.1 Amostragem

A amostragem de águas superficiais e de sedimentos, na Bacia Hidrográfica do Minho, foi realizada em pontos previamente seleccionados. Os resultados aqui apresentados foram obtidos a 16 de Março de 2010 numa campanha de amostragem (campanha 5), integrada no projecto de cooperação transfronteiriça Espanha – Portugal POCTEP_NATURA_MIÑO_MINHO. Para além do troço internacional do Rio Minho foram seleccionados para monitorização da qualidade da água os quatro principais afluentes: Rio Coura, Rio Louro, Rio Tea e Rio Mouro. Adicionalmente foi seleccionado um quinto afluente, o Rio Manco, por ter surgido um alerta de poluição, como consequência de anos de actividade de várias pedreiras, muitas das quais sem licença.

O processo de amostragem da água em cada um dos afluentes foi efectuado em pontos relativamente próximos da sua foz, com o objectivo de avaliar a contribuição do afluente para a qualidade da água do Rio Minho. Ao longo do troço internacional do Rio Minho foram seleccionados mais seis pontos de amostragem de água, sendo estes em Alevadas, Cabo, Salvaterra do Minho, Valença, Vila Nova de Cerveira, Caminha, e ainda um ponto de monitorização imediatamente a montante do início do troço internacional, próximo de Frieira (Tabela 1, Figura 3 à Figura 7).

Tabela 1 - Identificação e localização dos pontos de amostragem de água de superficial na Bacia Hidrográfica do Rio Minho.

Ponto n.º	Rio	Nome	Latitude	Longitude
1	<i>Minho</i>	Caminha	41º52'45''	8º59'30''
2	<i>Coura</i>	Vilar de Mouros	41º53'14''	8º47'19''
3	<i>Minho</i>	V. N. Cerveira	41º56'41''	8º44'41''
4	<i>Minho</i>	Valença	42º02'13''	8º38'37''
5	<i>Louro</i>	Louro	42º03'23''	8º38'30''
6	<i>Tea</i>	Tea	42º05'5''	8º31'30''
7	<i>Minho</i>	Salvaterra del Miño	42º04'45''	8º29'50''
8	<i>Minho</i>	Cabo	42º04'41''	8º24'14''
9	<i>Mouro</i>	Mouro	42º04'23''	8º23'34''
10	<i>Minho</i>	Alveadas	42º06'31''	8º17'48''
11	<i>Minho</i>	Frieira	42º09'13''	8º11'46''
12	<i>Manco</i>	Manco	42º03'11''	8º33'754''

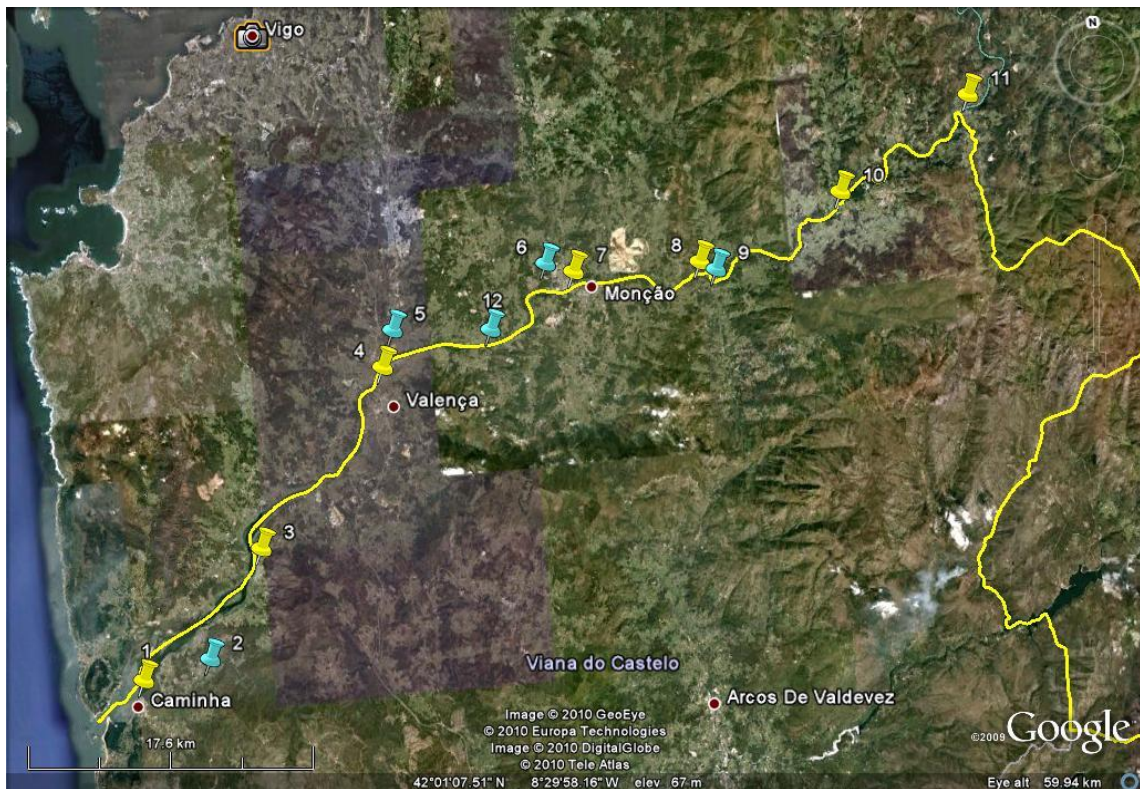


Figura 3 - Localização dos pontos de monitorização (marcações a amarelo - amostragens no troço internacional do Rio Minho; marcações a azul - amostragens em afluentes).



Figura 4 – Rio Coura em Vilar de Mouros.



Figura 5 – Rio Minho, Frieira.



Figura 6 – Rio Minho, V. N. de Cerveira.



Figura 7 – Rio Mouro.

No que se refere à colheita de sedimentos, esta foi efectuada nos pontos 1 (Rio Minho – Caminha), 4 (Rio Minho – Valença), 5 (Rio Louro), 6 (Rio Tea), 11 (Rio Minho – Frieira) e 12 (Rio Manco). As amostras de sedimentos colhidas em cada um destes pontos serão aqui designadas, respectivamente, por C, V, L, T, F e M.

A colheita das amostras relativas à campanha 5 foi efectuada usando frascos de vidro e de plástico, previamente lavados com uma solução ácida e enxaguados com água ultra pura. Para os parâmetros microbiológicos, a recolha foi efectuada em frascos *schott* de 250 mL, anteriormente autoclavados. Para a determinação dos pigmentos fotossintéticos as amostras foram recolhidas para garrafas de plástico opacas com cerca de 2 L de capacidade. Após a recolha das amostras, estas foram cuidadosamente acondicionadas numa mala térmica até à chegada aos laboratórios.

2.2 Métodos Analíticos

A recolha de sedimentos e a amostragem de águas superficiais nos pontos referidos na Tabela 1 foi realizada no dia 16 de Março de 2010, entre as 6h57 min e as 12h21 min da manhã. A colheita no ponto n.º 1 (Caminha) foi realizada em baixa-mar, de forma a minimizar a influência do mar na composição da amostra. Nas estações de amostragem localizadas nos rios Coura, Louro, Tea e Mouro, a colheita das amostras e a medição *in situ* de alguns parâmetros foram realizadas aproximadamente no centro do rio, dado que as condições de escoamento permitiam um acesso directo fácil. Nos pontos de amostragem no Rio Minho, as colheitas e medições foram efectuadas junto à margem, escolhendo-se zonas de água corrente e alguma turbulência, de modo a que as amostras e respectivas medições fossem mais representativas.

2.2.1 Águas Superficiais

A recolha de água nos doze pontos de amostragem teve como o objectivo a análise de diversos parâmetros químicos e biológicos. A temperatura, o potencial de oxidação-redução, o oxigénio dissolvido, o pH e a condutividade foram determinados *in situ*, recorrendo a um medidor multi-parâmetros de campo, devidamente calibrado (*Hanna Instruments 9828*).

Os parâmetros microbiológicos foram determinados no Laboratório de BioEngenharia, e os restantes parâmetros, relativos à análise das águas, foram determinados utilizando os métodos referidos nas Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2 - Métodos analíticos utilizados na análise de águas superficiais.

	Método	Limite de detecção	Referência Bibliográfica
COD	Oxidação Catalítica a 700 °C (Shimadzu <i>TOC 5000 A analyzer</i>)	0,5 mg C/L	APHA, 1998 (Método 5310)
CBO₅	Método do consumo de oxigénio durante um período de incubação de 5 dias a 20°C, com inibição de nitrificação	2,0 mg O ₂ /L	APHA, 1998 (Método 5210)
CQO	Oxidação com Dicromato de Potássio – Método de refluxo fechado	10 mg O ₂ /L	APHA, 1998 (Método 5220)
SST	Gravimetria após filtração e secagem do resíduo sólido a 105 °C	3 mg/L	APHA, 1998 (Método 2540)
SSV	Gravimetria após oxidação dos sólidos suspensos a 550 °C	3 mg/L	APHA, 1998 (Método 2540)
Azoto amoniacal	Método do eléctrodo selectivo	0,08 mg N/L	APHA, 1998 (Método 4500-NH ₃)
Azoto total	Digestão a 110 °C com persulfato de potássio, seguida de determinação do nitrato pelo método colorimétrico da brucina	0,2 mg N/L	ASTM, 1973 (Método 4500-N)
Nitrato	Cromatografia iónica (Dionex DX-120 Ion Chromatograph)	0,2 mg NO ₃ ⁻ /L	APHA, 1998 (Método 4110-B)
Nitrito	Cromatografia iónica (Dionex DX-120 Ion Chromatograph)	0,01 mg NO ₂ ⁻ /L	APHA, 1998 (Método 4110-B)
Fósforo total	Digestão em meio ácido com persulfato de amónio seguida de determinação do ião fosfato por colorimetria, pelo método do ácido ascórbico	0,1 mg P/L	APHA, 1998 (Método 4500-P)
Fósforo hidrolisável	Hidrólise ácida seguida de determinação do ião fosfato por colorimetria, pelo método do ácido ascórbico	0,1 mg P/L	APHA, 1998 (Método 4500-P)
Fosfato	Cromatografia iónica (Dionex DX-120 Ion Chromatograph)	0,1 mg PO ₄ ³⁻ /L	APHA, 1998 (Método 4500-P)
Alcalinidade	Titulação potenciométrica com HCl 0,02 N até pH 4,5	0,5 mg CaCO ₃ /L	APHA, 1998 (Método 2320-B)

Tabela 3 – Métodos analíticos utilizados na análise de águas superficiais – continuação.

	Método	Limite de detecção	Referência Bibliográfica
Dureza	Titulação com EDTA	2 mg CaCO ₃ /L	APHA, 1998 (Método 2340-C)
Cloreto	Cromatografia iónica (Dionex DX-120 Ion Chromatograph)	0,8 mg Cl ⁻ /L	APHA, 1998 (Método 4110-B)
Sulfato	Cromatografia iónica (Dionex DX-120 Ion Chromatograph)	1,8 mg SO ₄ ²⁻ /L	APHA, 1998 (Método 4110-B)
Tensioactivos Aniónicos	Extracção com Azul-de-Metileno	4 µg/L	APHA, 1998 (Método 5540-C)
Turvação	Turbidimetria (Turbiquant, Merck)		APHA, 1998 (Método 2130-B)
Arsénio Total	Digestão com HNO ₃ ; Absorção Atómica – Gerador de Hidretos	5 µg/L	APHA, 1998 (Método 3030-E; Método 3114-B)
Cádmio Total	Digestão com HNO ₃ ; Absorção Atómica – Câmara de Grafite	0,5 µg/L	APHA, 1998 (Método 3030-E; Método 3113-B)
Chumbo Total	Digestão com HNO ₃ ; Absorção Atómica – Câmara de Grafite	10 µg/L	APHA, 1998 (Método 3030-E; Método 3113-B)
Crómio Total	Digestão com HNO ₃ ; Absorção Atómica – Chama	0,05 mg/L	APHA, 1998 (Método 3030-E; Método 3111-D)
Cobre Total	Digestão com HNO ₃ ; Digestão com HNO ₃ ; Absorção Atómica – Chama	0,1 mg/L	APHA, 1998 (Método 3030-E; Método 3111-B)
Mercúrio Total	Digestão com HNO ₃ /HCl a 70 °C; Absorção Atómica – Gerador de Hidretos	1 µg/L	APHA, 1998 (Método 3030-F)
Níquel Total	Digestão com HNO ₃ ; Absorção Atómica – Câmara de Grafite	20 µg/L	APHA, 1998 (Método 3030-E; Método 3113-B)
Zinco Total	Digestão com HNO ₃ ; Absorção Atómica – Chama	0,1 mg/L	APHA, 1998 (Método 3030-E; Método 3111-B)
Coliformes Fecais	Filtração e cultura em meio apropriado		APHA, 1998 (Método 9222-D)
Coliformes Totais	Filtração e cultura em meio apropriado		APHA, 1998 (Método 9222-B)
Estreptococos Fecais	Filtração e cultura em meio apropriado		APHA, 1998 (Método 9230-C)
Clorofila-a	Extracção com Acetona e determinação espectrofotométrica	1,0 µg/L	(NP 4327, 1996)

2.2.2 Sedimentos

A análise dos sedimentos teve como finalidade a determinação de parâmetros físicos e químicos, nomeadamente granulometria, matéria orgânica volátil e concentração de diversos metais (Tabela 4).

Tabela 4 - Métodos analíticos utilizados na análise de sedimentos.

	Método	Limite de detecção (mg/Kg)	Referência Bibliográfica
Granulometria	Peneiração		
Matéria Volátil	Gravimetria após oxidação a 550 °C		Adaptado de APHA, 1998 (Método 2540-E)
Arsénio	AA – Gerador de Hidretos	0,02	EPA, 1996 (Método3050-B)
Cádmio	AA – Câmara de Grafite	0,1	EPA, 1996 (Método3050-B)
Chumbo	AA – Câmara de Grafite	0,1	EPA, 1996 (Método3050-B)
Crómio	AA – Chama	2,0	EPA, 1996 (Método3050-B)
Cobre	AA – Chama	4,0	EPA, 1996 (Método3050-B)
Manganês	AA – Câmara de Grafite	7,1	EPA, 1996 (Método3050-B)
Mercúrio	AA – Gerador de Hidretos	0,03	EDE (Booklet Method D)
Níquel	AA – Câmara de Grafite	0,1	EPA, 1996 (Método3050-B)
Zinco	AA – Chama	3,6	EPA, 1996 (Método3050-B)
Alumínio	AA – Chama	188	EPA, 1996 (Método3050-B)
Ferro	AA – Chama	107	EPA, 1996 (Método3050-B)

A determinação da granulometria foi efectuada por peneiração de uma dada massa, cerca de 100 g de sedimento previamente seco à temperatura ambiente e em estufa (50 °C), num sistema vibratório de peneiros equipado com malhas de orifícios 63, 150, 300, 500, 850 µm e 1 mm (15 min), e por pesagem do sedimento obtido em cada fracção.

A matéria volátil foi determinada pela perda de massa nas amostras de sedimento (previamente secas a 105 °C) por calcinação a 550 °C durante 1 hora.

Para a determinação da concentração de metais (excepto o mercúrio), os sedimentos, de fracção inferior a 63 µm, foram digeridos, em triplicado, numa mistura de 2,5g de sedimento, 5 mL de água destilada, 12 mL de HCl e 4 mL de HNO₃, a 140 °C e durante 2 horas. Após a digestão, e arrefecimento, o digerido é filtrado em membranas de nitrato de celulose de porosidade 0,45 µm e transferido para balões volumétricos, perfazendo-se o volume a 50,00 mL com água ultra-pura. A concentração de cada metal é determinada por Absorção Atómica (Tabela 3).

No caso da determinação de Mercúrio, a digestão foi realizada em balões de Kjeldhal, utilizando-se 1,0 g de sedimento de fração inferior a 63 μm , previamente seco a 40 °C e 10,0 mL de solução $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 50 % v/v. Após digestão em banho-maria, a 60 °C e durante 2 horas, adicionou-se 20,0 mL de água ultra pura pelas paredes do balão e arrefeceu-se a mistura num banho gelado. Adicionaram-se três alíquotas de 5 mL de solução KMnO_4 60 g/L e deixou-se arrefecer cerca de 15 horas à temperatura ambiente. Adicionou-se em seguida duas porções sucessivas de 2 mL de cloreto de hidroxilamónio a 20 % m/v, e deixou-se então repousar durante 1 h.

A mistura foi filtrada em membranas de nitrato de celulose e o volume perfeito a 100,0 mL. A concentração de Mercúrio no líquido foi determinada por Absorção Atómica com Gerador de Hidretos.

3 Resultados da Campanha de Monitorização

3.1 Água Superficial

Os resultados a seguir apresentados (Tabela 5 à Tabela 10) são referentes às análises de água superficial (feitas em duplicado), realizadas no laboratório e efectuadas no local, nos doze pontos de amostragem.

Entre os pontos 6 e 10 (Rio Tea, Rio Minho – Salvaterra Miño, Rio Minho – Cabo, Rio Mouro, Rio Minho – Alveadas) a sonda não apresentou valores do potencial de oxidação-redução, embora tenha apresentado valores de oxigénio dissolvido, mas que devem ser encarados com reserva. Os valores do potencial de oxidação-redução apresentados foram obtidos no laboratório.

Tabela 5 – Parâmetros medidos no local de amostragem

	Hora (h:min)	T (°C)	Cond. (µS/cm)	OD (mg/L)	pH	ORP
1	11h35	11,59	60000	12,10	6,97	88
2	12h21	10,75	47	12,90	7,00	98
3	11h09	9,30	92	12,40	6,75	110
4	10h00	10,4	106	10,80	6,45	105
5	9h38	9,79	108	9,70	6,30	20
6	9h03	10,07	47	11,65 ²	7,08	138 ¹
7	8h48	8,57	83	13,00 ²	6,70	162 ¹
8	8h22	8,59	88	13,00 ²	6,50	155 ¹
9	7h57	9,29	41	13,00 ²	6,60	166 ¹
10	7h14	8,61	78	13,00 ²	6,60	170 ¹
11	6h57	8,59	86	12,50	7,15	127
12	10h26	10,12	57	12,10	6,83	97,9

¹ Valores determinados no laboratório, a sonda não apresentou valores no local.

² Valores que devem ser interpretados com reserva, devido à falha da sonda nestes locais.

Tabela 6 – Parâmetros relativos à matéria orgânica e aos sólidos suspensos.

	COD (mg C/L)	CBO ₅ (mg O ² /L)	CQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
1	1,66	<2,0	<10	3,7	<3,0
2	2,10	<2,0	<10	<3,0	<3,0
3	2,68	<2,0	<10	<3,0	<3,0
4	3,60	3,6	13,2	27,6	5,3
5	3,20	3,8	12,8	17,8	3,9
6	1,65	<2,0	<10	<3,0	<3,0
7	2,89	<2,0	<10	4,0	<3,0
8	2,94	<2,0	<10	5,9	<3,0
9	1,26	<2,0	<10	<3,0	<3,0
10	3,02	<2,0	<10	5,1	<3,0
11	2,48	<2,0	<10	4,1	<3,0
12	1,53	<2,0	<10	6,2	<3,0

Tabela 7 – Parâmetros relativos a nutrientes e aniões inorgânicos dissolvidos (mg/L)

	P total	P hidrolis.	N amoniacal	N total	Nitrito	Nitrato	Cloreto	Sulfato	Fosfato
1	<0,1	<0,1	<0,08	3,9	<0,01	4,0	220	29,8	<0,1
2	<0,1	<0,1	<0,08	5,6	<0,01	4,1	7,2	3,48	0,2
3	<0,1	<0,1	<0,08	1,8	<0,01	3,9	6	10,8	<0,1
4	0,16	0,11	0,54	7,4	0,02	14,6	14,10	7,9	0,1
5	<0,1	<0,1	0,4	4,0	<0,01	6,6	12,8	5,37	<0,1
6	<0,1	<0,1	0,23	2,42	<0,01	4,1	7,40	3,77	<0,1
7	<0,1	<0,1	0,17	1,78	<0,01	3,9	5,64	10,6	<0,1
8	<0,1	<0,1	0,16	2,12	<0,01	4,4	5,57	11,7	<0,1
9	<0,1	<0,1	0,13	1,70	0,02	4,0	6,73	3,26	<0,1
10	<0,1	<0,1	0,16	1,59	<0,01	3,6	6,95	12,0	<0,1
11	<0,1	<0,1	0,20	2,2	<0,01	3,7	5,72	11,1	<0,1
12	<0,1	<0,1	0,16	2,07	<0,01	3,8	8,99	3,63	<0,1

Tabela 8 – Outros parâmetros da qualidade da água.

	Alc. (mg CaCO ₃ /L)	Dur. (mg CaCO ₃ /L)	Tens. Anion. (µg LAS/L)	Turv. (NTU)
1	14,2	76	<4,0	1,6
2	4,4	7	<4,0	0,9
3	14,6	28	5,3	3,1
4	14,5	33	14,7	46,5
5	14,9	17	4,5	11,5
6	5,5	10	5,3	2,3
7	16,1	27	6,2	2,7
8	17,1	29	<4,0	3,8
9	3,6	11	<4,0	0,9
10	19,6	30	<4,0	4,3
11	17,4	17	<4,0	3,2
12	8,1	9	<4,0	2,3

Tabela 9 – Concentração de metais totais (mg/L)

	Zn	Cr	Cd	As	Ni	Pb	Cu	Hg
1	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	0,003
2	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
3	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
4	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
5	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
6	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
7	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	0,001
8	0,13	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
9	0,43	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
10	0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
11	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001
12	<0,10	<0,05	<0,0005	< 0,005	< 0,020	< 0,010	<0,1	<0,001

Tabela 10 – Parâmetros Microbiológicos (ufc/100 mL) e Concentração de Clorofila-a (µg/L)

	CT	CF	EF	Clorofila-a
1	2000	600	25	5,68
2	1350	0	10	< 1,3
3	4000	1900	310	< 1,7
4	250 000	80 000	7950	13,88
5	1 550 000	20 000	> 10000	< 2,5
6	12 500	3 500	700	4,42
7	2200	1000	235	4,85
8	2850	0	235	16,82
9	450	0	25	< 1,0
10	3250	2950	245	< 1,7
11	2600	750	385	< 1,7
12	400	150	15	< 1,3

Após a realização das análises de caracterização da água, os resultados foram comparados com a legislação Portuguesa em vigor, que estabelece no Anexo XXI do Decreto-Lei 236/98 os objectivos ambientais de qualidade mínima de águas superficiais (Tabela 19). A conformidade de cada amostra de água analisada com os valores legislados pode ser observada na Tabela 11.

Paralelamente, foi feita uma classificação da água, em cada ponto de amostragem e para cada parâmetro analisado, segundo uma tabela de classificação baseada nas características para múltiplos usos (INAG, Tabela 18). Na Tabela 12 pode ser visualizada a classificação obtida por parâmetro e por ponto de amostragem.

Tabela 11 – Conformidade dos parâmetros monitorizados nos doze pontos de amostragem com os objectivos de qualidade mínima de água superficiais (Decreto-Lei 236/98)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T (°C)	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
OD	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
pH	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
CBO ₅	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Azoto Amoniacal	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
P total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Cloretos	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Sulfatos	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Tensioactivos Aniónicos	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
As total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Cd total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pb total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Cr total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Cu total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Hg total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Ni total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Zn total	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

● conforme; ● não conforme

Tabela 12 – Classificação das águas por parâmetro de acordo com as suas características para usos múltiplos
(Fonte: INAG)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura												
OD												
Condutividade	*											
pH												
SST												
CBO5												
CQO												
Azoto Amoniacal												
Nitratos												
Fosfatos												
Agentes tensioactivos												
Coliformes Totais												
Coliformes Fecais												
Estreptococos Fecais												
Zn total												
Cu total												
Cr total												
Cd total												
Pb total												
Hg total												
As total												

	A (sem poluição)
	B (fracamente poluído)
	C (poluído)
	D (muito poluído)
	E (extremamente poluído)
	O limite de detecção garante qualidade entre os níveis A e C
	Qualidade entre os níveis C e D
*	Parâmetro afectado pela influência da água mar

De acordo com o Decreto-Lei 236/98, todos os pontos de amostragem revelam qualidade de água superficial conforme os objectivos ambientais mínimos, excepto o ponto 1 (Rio Minho – Caminha). Este desrespeita os valores legislados no mercúrio total e sulfatos.

Ao contrário do receado, o Rio Manco (ponto de amostragem n.º 12), apresentou valores dentro dos objectivos de qualidade mínima relativos a todos os parâmetros estudados.

Observando a classificação do INAG, verifica-se que os pontos de amostragem n.º 4 e n.º 5, referentes ao Rio Minho – Valença e ao Rio Louro, são os que apresentam um maior número de parâmetros com certo nível de poluição. No caso do Rio Minho, em Valença, a condutividade, a matéria orgânica (avaliada em termos de CBO₅ e CQO), o azoto amoniacal, os

nitratos e os fosfatos apresentaram valores que classificam a água como fracamente poluída. Os parâmetros microbiológicos apresentaram valores característicos de águas poluídas/muito poluídas no Rio Minho – Valença, Rio Louro e Rio Tea, respectivamente os pontos de amostragem números 4, 5 e 6. No caso do Rio Louro, além dos parâmetros microbiológicos, este apresenta ainda 7 parâmetros indicadores da existência de poluição neste afluente, nomeadamente o Oxigénio Dissolvido, o pH, a CQO e CBO₅, o Azoto Amoniacal.

Relativamente a Caminha (ponto 1), dada a sua proximidade com a foz do Rio Minho, a amostra colhida apresentou elevada concentração de Cloretos (Tabela 7), ainda que se tenha tido o cuidado de recolher a amostra em baixa-mar. Obteve-se, neste ponto de amostragem, um valor elevado para a concentração de Mercúrio Total (Tabela 9), o que, de acordo com a classificação do INAG para este parâmetro, o aponta como extremamente poluído.

O Rio Coura (ponto 2) apresenta-se, de entre os vários locais, como o menos poluído, apresentando apenas um único parâmetro, os Coliformes Totais, com a classificação de fracamente poluído, de acordo com a classificação do INAG.

3.2 Sedimentos

Em seguida apresentam-se os resultados da avaliação da qualidade dos sedimentos nos seis pontos de amostragem seleccionados: Frieira (F), Louro (L), Valença (V), Manco (M), Tea (T) e Caminha (C). Os resultados de matéria orgânica volátil (MOV), granulometria e teor total de metais são apresentados nas Tabela 13 e Tabela 14.

A determinação do teor total de metais foi realizada em triplicado, pelo que se apresenta o intervalo de confiança do resultado obtido. Já no caso da MOV, esta foi analisada em duplicado, e para a determinação da granulometria realizou-se apenas uma medição.

Tabela 13 – Matéria volátil e análise granulométrica dos sedimentos (percentagens mássicas)

	% MOV	Granulometria (%)						
		<63 µm	63-150 µm	150-300 µm	300-500 µm	300-850 µm	850-1000 µm	> 1 mm
F	1,0	0,4	2,6	21,1	38,6	27,7	4,1	5,6
L	2,1	2,2	15,9	40,1	28,3	8,3	1,5	3,7
V	2,5	5,2	31,7	43,4	5,8	2,3	0,6	11,1
M	0,3	0,1	0,6	2,2	1,3	4,2	2,2	89,5
T	0,5	0,6	1,1	2,8	6,9	18,7	12,8	57,2
C	0,5	0,0	0,4	8,0	40,0	36,7	4,3	10,6

Tabela 14 – Teor total de metais (mg/kg) nos sedimentos ($\pm$ intervalo de confiança a 95%).

	F	L	V	M	T	C
Zn	54 $\pm$ 4	77 $\pm$ 18	103 $\pm$ 24	55,3 $\pm$ 0,8	61 $\pm$ 3	61 $\pm$ 24
Cr	6,3 $\pm$ 0,5	21 $\pm$ 2	15 $\pm$ 5	< 2,0	6 $\pm$ 3	17 $\pm$ 7
Cd	< 0,1	< 0,1	0,11 $\pm$ 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,1
As	27 $\pm$ 11	3 $\pm$ 1	12,1 $\pm$ 0,8	1,5 $\pm$ 0,2	4 $\pm$ 3	12 $\pm$ 2
Ni	15,8 $\pm$ 0,6	18 $\pm$ 3	32,4 $\pm$ 0,5	4,4 $\pm$ 0,2	11 $\pm$ 6	21 $\pm$ 8
Al$\times 10^{-3}$	12,6 $\pm$ 0,5	20 $\pm$ 3	16,5 $\pm$ 0,5	12,0 $\pm$ 0,2	14 $\pm$ 1	8,6 $\pm$ 0,2
Fe$\times 10^{-3}$	13,3 $\pm$ 0,2	18,6 $\pm$ 0,2	20,7 $\pm$ 0,2	18,4 $\pm$ 0,3	13,9 $\pm$ 0,2	17 $\pm$ 2
Pb	<0,1	2 $\pm$ 1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	9 $\pm$ 4	11 $\pm$ 2	18 $\pm$ 2	< 4,0	6 $\pm$ 1	8 $\pm$ 4
Hg	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Mn	388 $\pm$ 42	346 $\pm$ 100	440 $\pm$ 12	373 $\pm$ 272	327 $\pm$ 145	210 $\pm$ 15

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que os teores de matéria orgânica volátil (MOV) nos sedimentos são baixos, apresentando o Rio Minho, em Valença (V), e o Rio Louro (V) os valores mais elevados, respectivamente 2,5 e 2,1 %.

Contrariamente às águas superficiais, para os sedimentos não existem valores legislados que avaliem a sua qualidade ambiental. Assim, no caso dos teores dos metais, comparou-se os resultados obtidos com os critérios existentes para a qualidade de sedimentos: *Canadian Environmental Quality Guidelines* (Environment Canada, 2002) e *US Environmental Protection Agency* (US Environmental Protection Agency, 1999), atendendo aos potenciais efeitos na biota (Tabela 15). Naturalmente que neste tipo de comparação há que ter em conta os métodos de digestão utilizados e os aspectos geológicos associados aos próprios sedimentos. Por outro lado, entre os vários critérios existem muitas vezes discrepâncias bastante significativas relativamente aos valores de referência indicados.

Tabela 15 - Critérios de qualidade para sedimentos de rio (valores de referência para o teor total de metais, em mg/ kg)

	C. EQG	USEPA	C	V	L	F	M	T
Zn	123	110	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ
Hg	0,170		•	•	•	•	•	•
As	5,9	6	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ
Pb	35	31	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ
Cu	35,7	16	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ
Cr	37,3	26	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ	• Δ
Ni		16	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Cd	1,00		•	•	•	•	•	•

• Não conforme Canadian EQG; • Conforme Canadian EQG; • atendendo ao intervalo de confiança pode coincidir com o valor de referência Canadian EQG; Δ Não conforme USEPA; Δ Conforme USEPA; Δ atendendo ao intervalo de confiança, coincide com o valor de referência USEPA.

A comparação entre os resultados e os valores referência Canadianos e da Agência Ambiental Americana permitem concluir que o Rio Minho – Valença, o Rio Louro e o Rio Minho – Frieira são os que apresentam teores de metais mais elevados, em particular o arsénio, cobre e níquel. Por outro lado, o Rio Tea e o Rio Manco são os que revelam menores níveis de contaminação. A leitura destes resultados deve ser feita tendo em conta que o Inverno passado foi bastante chuvoso, o que contribuiu para a desestabilização dos sedimentos.

4 Modelação Matemática

4.1 Descrição do sistema em modelação

O modelo simulou o troço internacional do Rio Minho numa extensão de 77 km a montante da sua foz. Este foi dividido em 52 trechos, com espaçamentos compreendidos entre 430 m e 2,9 km. A largura média de cada trecho varia entre 31 m e cerca de 1,7 km. O declive do rio foi estimado pelos dados batimétricos existentes.

A descrição hidráulica do sistema teve por base a fórmula de Manning, assumindo-se canais rectangulares (declives laterais nulos) e um valor constante de 0,04 para o coeficiente de rugosidade de Manning – valor para canais naturais, limpos e direitos (Pelletier e Chapra, 2008).

Os principais afluentes do Minho Internacional foram considerados entradas (fontes pontuais) juntamente com outras descargas, como se pode observar na **Erro! A origem da referência não foi encontrada..**

4.2 Calibração do modelo

A calibração do modelo é umas das etapas mais importantes do processo de modelação. É esta que garante consistência entre as simulações e a realidade e permite que a modelação possa ser efectivamente usada como ferramenta em processos de decisão.

O conhecimento dos intervalos de valores admissíveis para cada parâmetro e dos valores típicos em função das características dos cursos de água é de extrema importância porque, com os dados disponíveis, é extremamente difícil indicar, para alguns dos parâmetros de calibração, os valores específicos para o rio em causa (Pelletier *et al.*, 2006).

Neste estudo, a calibração do modelo aplicado ao Rio Minho teve em consideração os dados obtidos na campanha realizada a 16 de Março. Deste modo, foram introduzidos os valores correspondentes às observações (sete pontos monitorizados no Rio Minho), para os seguintes parâmetros: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), sólidos suspensos inorgânicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), oxigénio dissolvido ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), carência bioquímica de oxigénio carbonácea ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), N total ($\mu\text{g N}\cdot\text{L}^{-1}$), azoto orgânico ($\mu\text{g N}\cdot\text{L}^{-1}$), azoto amoniacal ($\mu\text{g N}\cdot\text{L}^{-1}$), nitritos e nitratos ($\mu\text{g N}\cdot\text{L}^{-1}$), P total ($\mu\text{g P}\cdot\text{L}^{-1}$), fósforo orgânico ($\mu\text{g P}\cdot\text{L}^{-1}$), fósforo inorgânico ($\mu\text{g P}\cdot\text{L}^{-1}$), clorofila-a ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), sólidos suspensos totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), coliformes totais (ufc/100 mL), alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$), carência química de oxigénio ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) e pH. Sempre que se obteve, nestes pontos, valores inferiores ao Limite de Detecção do Método, considerou-se o

valor médio igual a metade do limite de detecção. A análise de fósforo incluiu a determinação de fósforo total e de fósforo hidrolisável. Contudo, em todos os pontos monitorizados observou-se, para ambas as formas, a obtenção de valores inferiores ao limite de detecção (100 µg/L). Assim considerou-se o fósforo total igual a 50 µg/L e uma repartição em 25 % de orgânico e 75 % de inorgânico, levando em consideração que nas águas naturais o fósforo ocorre essencialmente sob a forma de fosfato (APHA 1998).

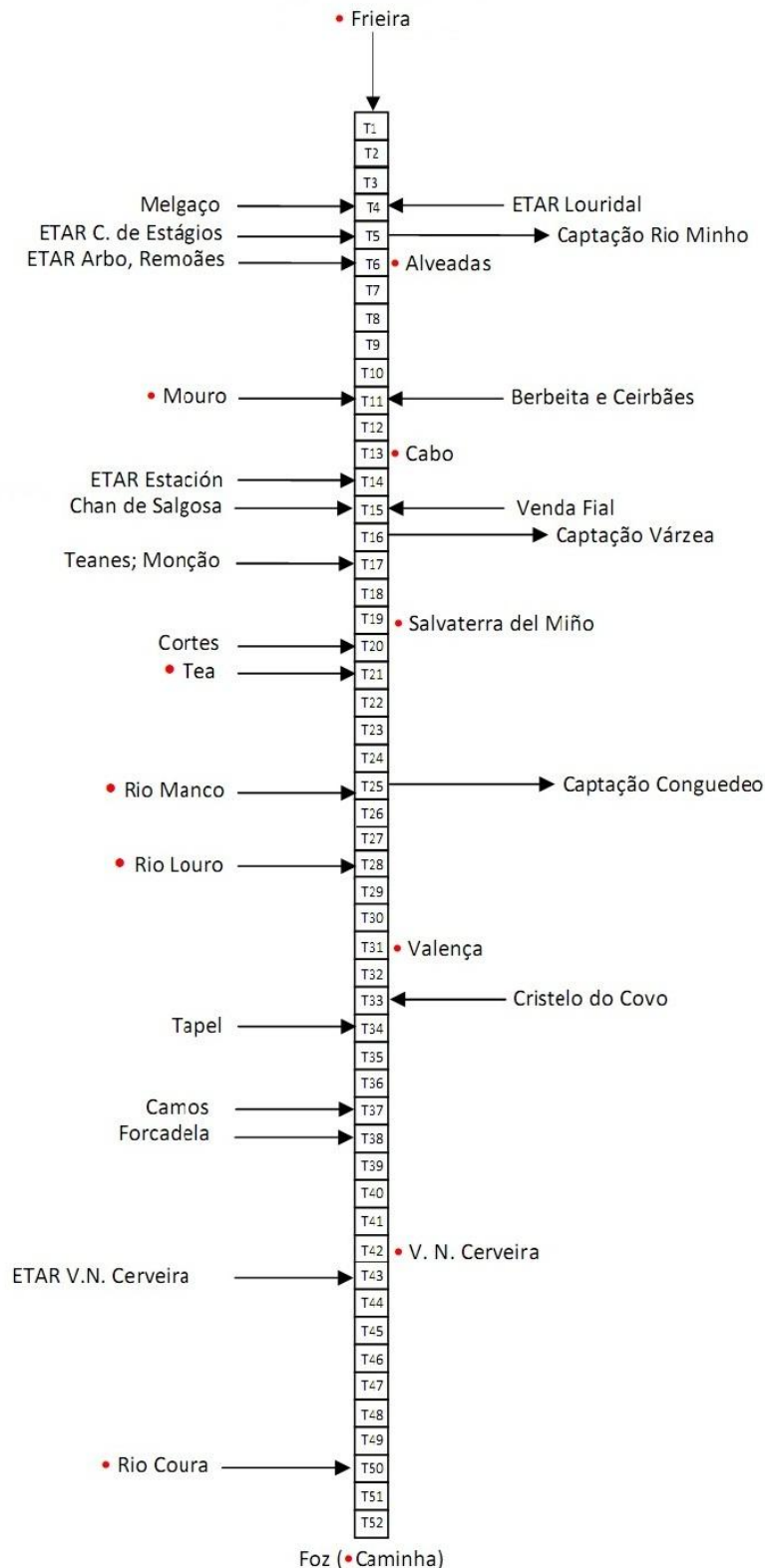


Figura 8 – Esquema de segmentação do rio Minho, com as respectivas entradas e saídas e pontos de monitorização (pontos a vermelho).

Foram introduzidos no modelo os valores relativos à entrada do troço simulado, Rio Minho – Frieira e aos afluentes considerados, Rio Mouro, Rio Tea, Rio Manco, Rio Louro e Rio Coura (os caudais foram estimados com base nos dados cedidos pela Confederación Hidrográfica del Miño-Sil e os valores dos restantes parâmetros obtidos na monitorização deste local). Foram também consideradas as descargas do lado Português: ETAR Centro de Estágios e ETAR de Louridal (dados cedidos pela Câmara Municipal de Melgaço); ETAR de V. N. de Cerveira, Camos, Cristelo do Covo, Cortes, Berbeita e Ceirbães, Remoães e Melgaço (dados cedidos pela Águas do Minho e Lima) e uma descarga em Monção (em que se assumiu estar de acordo com as normas constantes do DL 236/98). Relativamente às descargas do lado espanhol, consideraram-se as de Forcadela, Tapel, Teanes, Chan de Salgosa, Venda Fial, ETAR Estación e a ETAR de Arbo, cujos dados foram obtidos através da Comissaria das Aguas através da Confederación Hidrográfica del Miño-Sil. Nas situações em que era apenas conhecido o azoto total, assumiu-se uma repartição em 50% de azoto orgânico, 10% de azoto amoniacal e 40% em nitratos e nitritos, com base na repartição que se obteve nos pontos de monitorização. Foram finalmente consideradas as captações de água ao longo do Rio Minho designadas por Conguedo, Várzea e Rio Minho. Em relação ao OD não existiam valores correspondentes às descargas, pelo que se optou por incluir no modelo a auto-determinação destes valores, em cada descarga (Folha de cálculo *Rates*), de modo a otimizar a calibração.

O modelo simula a Carência Bioquímica de Oxigénio Carbonácea (CBOC) considerando a CBOC de reacção lenta e a CBOC de reacção rápida. A $CBOC_{lenta}$ aumenta devido à dissolução de detritos e diminui por via da hidrólise. A $CBOC_{rápida}$ aumenta por via da hidrólise da CBOC de reacção lenta e diminui por via da oxidação e desnitrificação (Pelletier e Chapra, 2008).

De acordo com Pelletier e Chapra (2008) existem duas alternativas para a separação da $CBOC_{rápida}$ da $CBOC_{lenta}$. A primeira consiste em representar todo o carbono orgânico dissolvido e oxidado como $CBOC_{rápido}$, indicando a taxa de conversão da matéria orgânica nos detritos em $CBOC_{lenta}$. Neste caso considera-se:

$$CBOC_{rápida} = CBOC_U$$

$$CBOD_{lenta} = 0$$

A outra opção é usar o valor obtido para a Carência Bioquímica de Oxigénio última ($CBOC_U$) para fracção rápida e calcular a $CBOC_{lenta}$ pela diferença com o valor de COD. Para este caso,

$$CBOC_{rápida} = CBOC_U$$

$$CBOC_{lenta} = r_{oc}COD - CBOC_{rápida}$$

A segunda opção é recomendada para sistemas onde estão presentes os dois tipos de CBOC, tais como aqueles onde haja entrada de efluentes domésticos (contribuindo para a

CBOC_{rápida}) e águas residuais industriais, por exemplo, efluentes da moagem da polpa de papel (que pode ser incluídos na fracção lenta de CBOC).

No caso específico em estudo decidiu-se pela primeira opção, dada a baixa existência de indústrias que possam contribuir para a CBOC_{lenta}.

Após algumas tentativas de calibração, foram desprezados os pontos de monitorização Caminha e Valença. O primeiro, devido à proximidade do mar, e embora se tenha procedido à colheita em baixa-mar, apresenta resultados de qualidade significativamente afectados pela água do mar. O segundo ponto, referente a Valença, foi também desprezado pois acredita-se não ser representativo das condições do rio neste local. No dia da colheita observou-se, perto do local da amostragem, um pequeno ribeiro, não contabilizado nos afluentes, que pode comportar uma forte carga poluente, ainda não dispersa no local da amostragem, devido à proximidade de um acampamento.

De acordo com Pelletier e Chapra (2008), assumiu-se o valor de 10 cm para a espessura da zona hiporreica dos sedimentos e 40% (fracção de volume) para a porosidade. Para condutividade e difusividade térmicas foram considerados os valores de $1,57 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $0,0064 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (entre os trechos 1 e 27), $1,8 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $0,0051 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (trechos 28 e 47) e $2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $0,0079 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (trechos 48- 52), tendo-se tido em consideração a natureza arenosa/lamacenta dos sedimentos (Pelletier e Chapra, 2008).

O QUAL2Kw utiliza um algoritmo genético para determinar os valores óptimos para os parâmetros cinéticos, maximizando o ajuste entre as curvas simuladas e os pontos experimentais, fazendo-o num determinado número de corridas que depende do tamanho da população e do número de gerações definidos pelo utilizador. No presente caso definiu-se um tamanho de população (npop) de 20 e um número de gerações (ngen) de 54, o que resultou num total de 1100 corridas. Na Figura 9 é possível observar a evolução da qualidade do ajuste em função do número de gerações, verificando-se a estabilidade do ajuste a partir da 38ª geração. Os resultados obtidos na calibração do modelo são os parâmetros cinéticos que maximizam o ajuste e que são apresentados nas Tabela 16 e Tabela 17.

O ajuste é quantificado pela minimização do quadrado dos resíduos, entre os valores experimentais e calculados, multiplicado por um factor de ponderação associado a cada parâmetro (valores entre 0 e 10; foi considerado um factor de ponderação igual a zero nos parâmetros onde não se realizou auto-calibração).

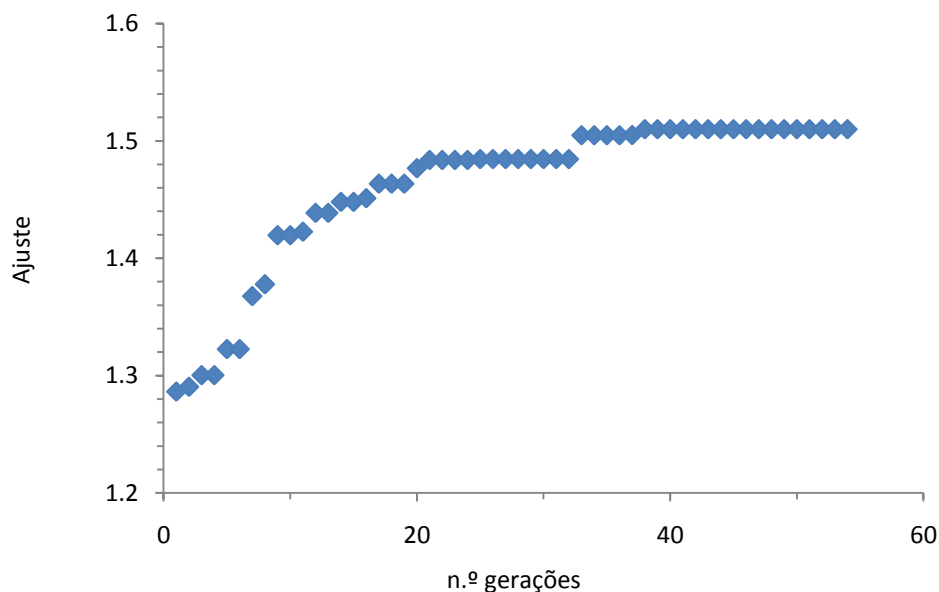


Figura 9 – Evolução do ajuste em função do número de gerações.

Tabela 16 – Parâmetros de calibração do QUAL2Kw para a modelação do Rio Minho.

Parâmetro	Valores	Unidades	Auto-cal	Mínimo	Máximo
Carbono	40	gC	Não	30	50
Azoto	7,2	gN	Não	3	9
Fósforo	1	gP	Não	0,4	2
Peso seco	100	gD	Não	100	100
Clorofila	1	gA	Não	0,4	2
Velocidade de Sedimentação de SSI	1,12	m/d	Sim	0	2
Modelo de arejamento	Internal		f(s u q)		
Rearejamento pelo vento	Nenhum				
Taxa de hidrólise de CBOC _{lenta}	0	d ⁻¹	Não	0	5
Taxa de degradação de CBOC _{lenta}	0,47	d ⁻¹	Sim	0	0,5
Taxa de degradação de CBOC _{rápida}	0,08	d ⁻¹	Sim	0	5
Taxa de hidrólise de N-orgânico	0,76	d ⁻¹	Sim	0	5
Velocidade de decantação de N-orgânico	1,18	m/d	Sim	0	2
Taxa de nitrificação	9,19	d ⁻¹	Sim	0	10
Taxa de desnitrificação	0,77	d ⁻¹	Sim	0	2
Coeficiente de trans. sedimentar de desnitrificação	0,04	m/d	Sim	0	1
Taxa de hidrólise de P-orgânico	0,01	d ⁻¹	Sim	0	5
Velocidade de decantação de P-orgânico	0,78	m/d	Sim	0	2
Velocidade de decantação de P-inorgânico	1,13	m/d	Sim	0	2
Constante de atenuação de oxigénio (meia-saturação) de P	0,65	mgO ₂ /L	Sim	0	2

Tabela 17 – Parâmetros de calibração do QUAL2Kw para a modelação do Rio Minho (continuação).

Parâmetro	Valores	Unidades	Auto-cal	Mínimo	Máximo
<i>Fitoplâncton:</i>					
Taxa máxima de crescimento	2,5	d ⁻¹	Não	1,5	3
Taxa de respiração	0,1	d ⁻¹	Não	0	1
Taxa de decaimento	0	d ⁻¹	Não	0	1
Constante de meia-saturação para o azoto	15	µgN/L	Não	0	150
Constante de meia-saturação para o fósforo	2	µgN/L	Não	0	50
Constante de meia-saturação para o carbono inorgânico	1,30E-05	moles/L	Não	1,30E-06	1,30E-04
HCO ₃ ⁻ como substrato	Sim				
Função limitante da luz	Meia saturação				
Constante da luz (modelo de meia-saturação)	57,6	langleys/d	Não	28,8	115,2
Factor algal de preferência por NH ₃	25	µgN/L	Não	25	25
Velocidade de decantação	0,15	m/d	Não	0	5
<i>Plantas de fundo:</i>					
Modelo de crescimento	Zero-order				
Taxa máxima de crescimento	60,43	mgA/m ² /d	Sim	0	100
Capacidade de transporte (modelo de 1º ordem)	100	mgA/m ²	Não	50	200
Taxa de respiração	0,48	d ⁻¹	Não	0	0,3
Velocidade de excreção	0,11	d ⁻¹	Sim	0	0,5
Taxa de decaimento	0,19	d ⁻¹	Sim	0	0,5
Constante de meia-saturação para o azoto	163,47	µgN/L	Sim	0	300
Constante de meia-saturação para o fósforo	1,50	µgP/L	Sim	0	100
Constante de meia saturação para o carbono inorgânico	1,69E-05	moles/L	Sim	1,30E-06	1,30E-04
HCO ₃ ⁻ como substrato	Sim				
Função limitante da luz	Meia saturação				
Constante da luz (modelo de meia-saturação)	30,27	Langleys/d	Sim	1	100
Factor de preferência por NH ₃	87,40	µgN/L	Sim	1	100
Cota de subsistência para o azoto	62,35	mgN/mgA	Sim	0,072	72
Cota de subsistência para o fósforo	4,43	mgP/mgA	Sim	0,01	10
Velocidade máxima de utilização do azoto	1452,91	mgN/mgA/d	Sim	350	1500
Velocidade máxima de utilização do fósforo	79,17	mgP/mgA/d	Sim	50	200
Rácio interno de azoto (meia-saturação)	3,99		Sim	1,05	5
Rácio interno de fósforo (meia-saturação)	4,58		Sim	1,05	5
<i>Detritos</i>					
Taxa de dissolução dos detritos	1,45	d ⁻¹	Sim	0	5
Velocidade de decantação dos detritos	2,46	m/d	Sim	0	5
Taxa de decaimento de CT	0,8	d ⁻¹	Não	0,8	0,8
Velocidade de decantação de CT	1	m/d	Não	1	1
<i>Metabolismo hiporreico</i>					
Modelo para a oxidação do biofilme de CBOC _{rápida}	Zero-order				
Taxa máxima de crescimento do biofilme	4,54	d ⁻¹	Sim	0	20
Constante de meia-saturação para a CBOC _{rápida}	1,06	mgO ₂ /L	Sim	0	2
Velocidade de decaimento de CQO	0,8	d ⁻¹	Não	0,8	0,8
Velocidade de decantação de CQO	1	m/d	Não	1	1

A calibração para o Rio Minho, no mês de Março, apresentou os resultados a seguir apresentados graficamente, da Figura 10 à Figura 13.

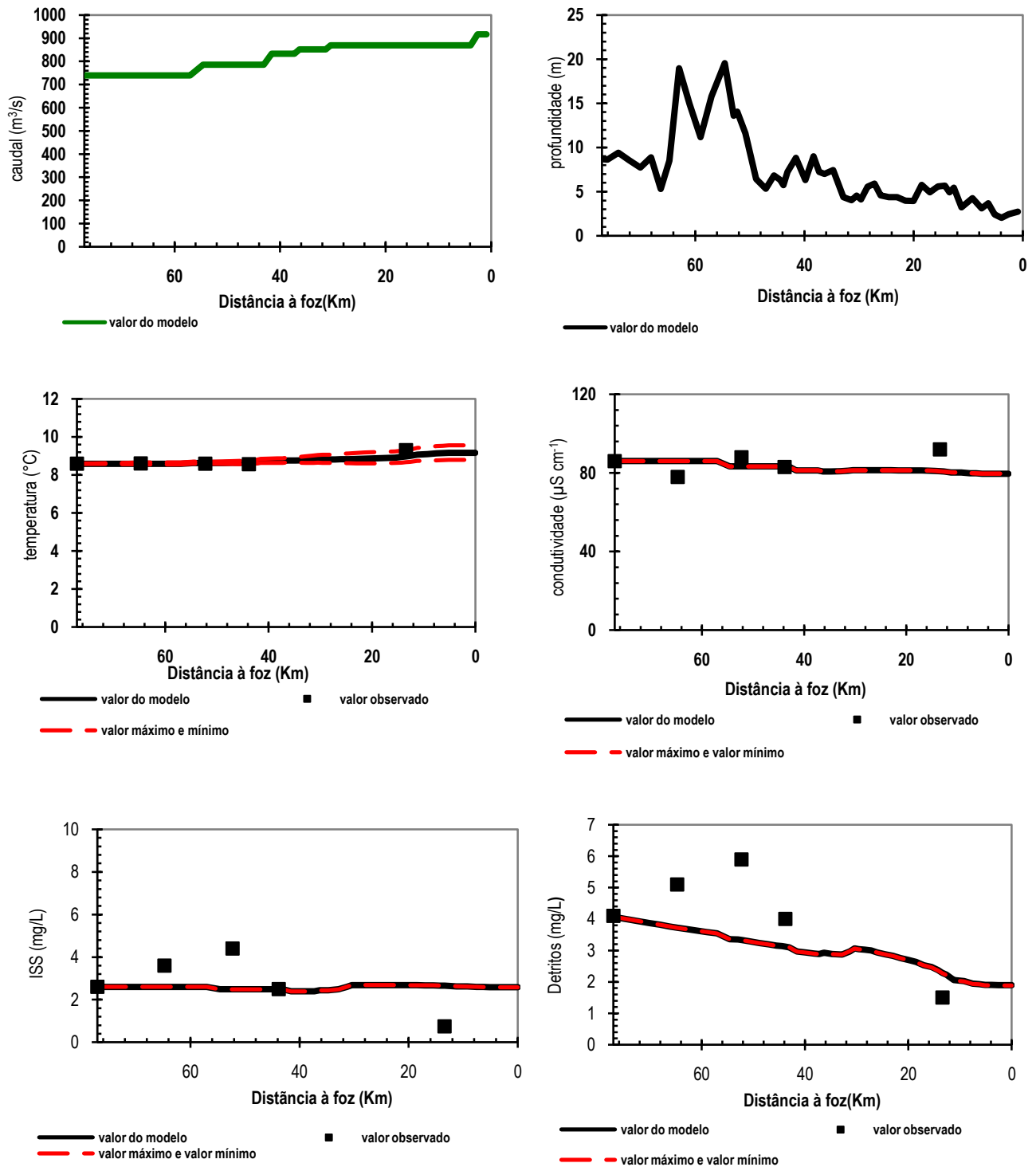


Figura 10 - Resultados da calibração para os parâmetros do caudal, profundidade, temperatura, condutividade, Sólidos suspensos Inorgânicos e Detritos.

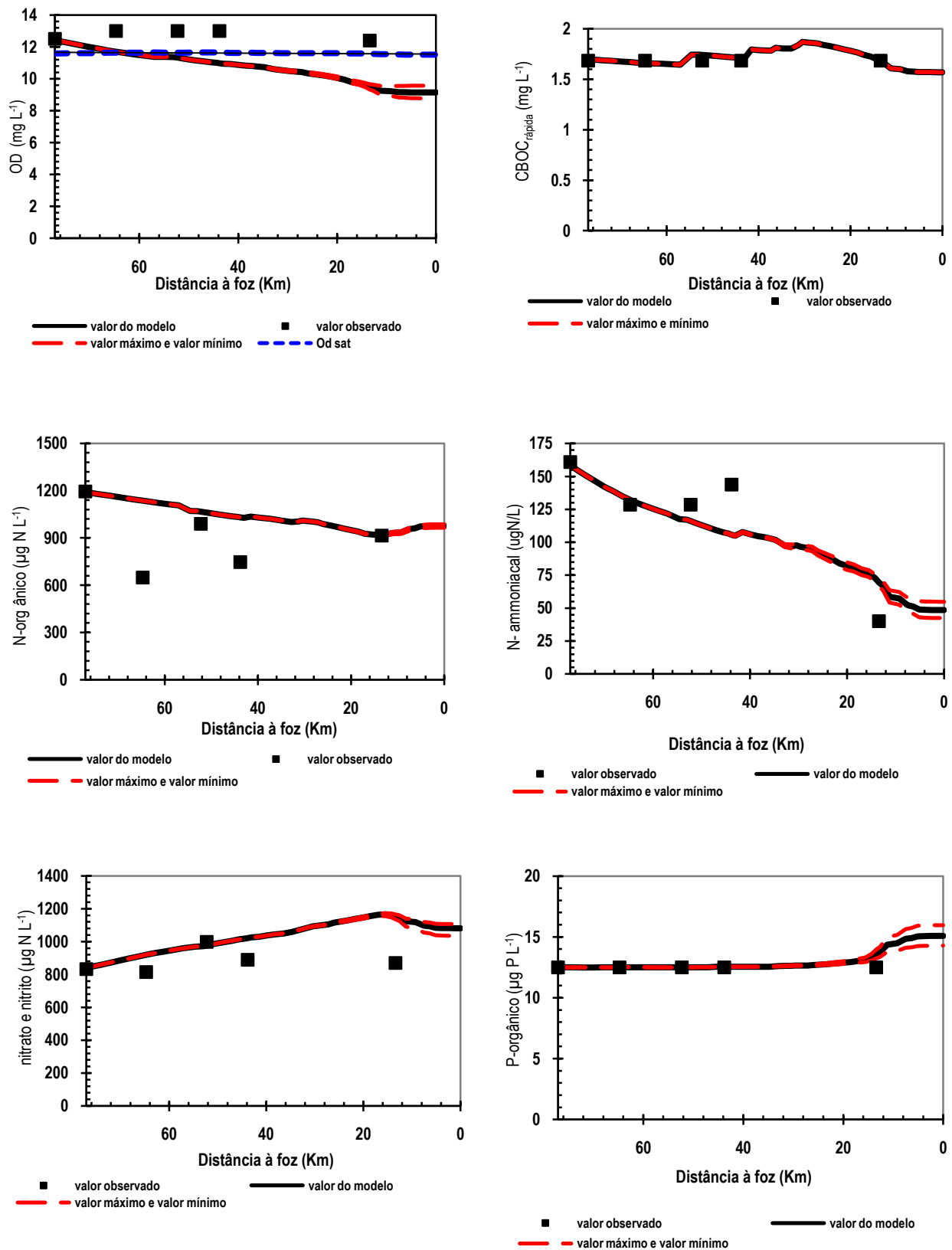


Figura 11 – Resultados da calibração para os parâmetros de Oxigénio Dissolvido, Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Orgânico, Azoto Amoniacal, Nitrato e Nitrito e Fósforo Orgânico.

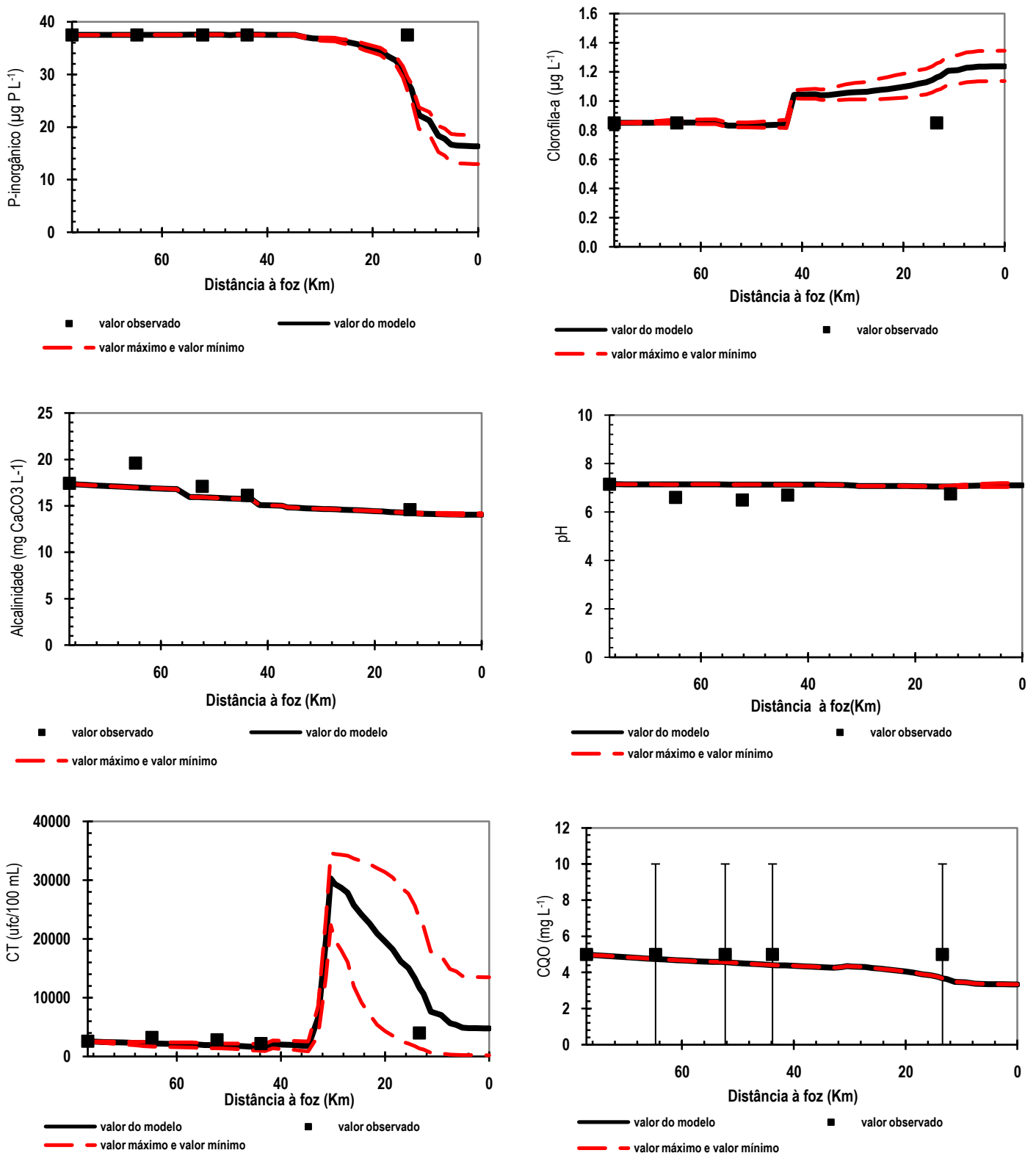


Figura 12 – Resultados da calibração para os parâmetros de P-inorgânico, clorofila-a, alcalinidade, pH, Coliformes Totais e Carência Química de Oxigênio.

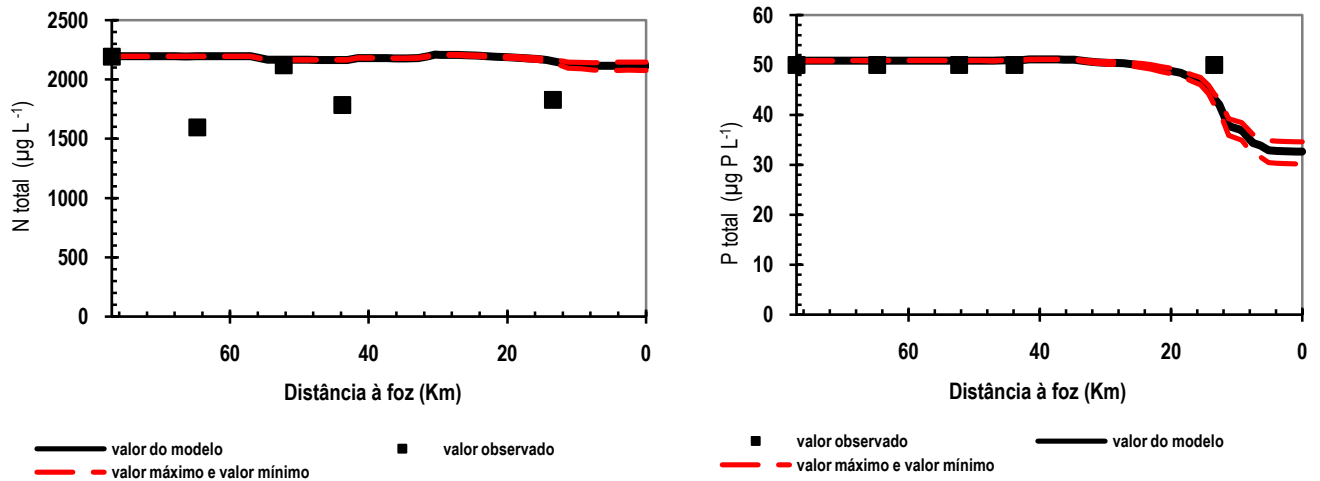


Figura 13 – Resultados da calibração para os parâmetros de Azoto total, Fósforo Total e Sólidos Suspensos Totais.

Globalmente pode dizer-se que a calibração foi bem conseguida. Sendo este um rio com um caudal bastante elevado, profundo em algumas zonas e com uma largura próxima de 2 km, uma análise rigorosa da qualidade da água implicaria uma amostragem realizada no centro do rio, onde o leito estará melhor homogeneizado, bem como um maior número de pontos de monitorização. Acresce-se ainda o facto de se tratar de uma linha de água que não manifesta uma poluição acentuada, pelo que os valores que se pretendem simular estão sujeitos a um maior erro relativo.

Os parâmetros hidráulicos aqui apresentados (caudal e profundidade) foram simulados sem a existência de valores observados que possam validar a calibração alcançada. Existem efectivamente lacunas na disponibilização dos dados hidrométricos referentes à rede no troço internacional do Minho. Segundo informação da ARH, das 4 estações hidrométricas existentes, a de Foz do Mouro (da responsabilidade do INAG) encontra-se com funcionamento suspenso, a de Foz do Mouro (da responsabilidade da EDP) ainda não disponibilizou dados e as duas restantes aguardam pela próxima manutenção (momento em que fazem *upload* dos dados). Para o caso específico deste troço, não faria sentido comparar a curva simulada com dados históricos de caudal, visto que o caudal do rio é maioritariamente influenciado pelas descargas na Barragem de Frieira. A temperatura foi um dos parâmetros alcançado com êxito no processo de calibração, até porque esta se mantém praticamente constante ao longo de todo o percurso, verificando-se um ligeiro aumento já perto da foz. O aumento está relacionado com a hora da recolha de água, que variou nos diversos locais.

No caso da condutividade, o ajuste também foi bem conseguido. Nesta situação o valor previsto para a zona próxima da foz deve ser sempre encarado com bastante reserva, devido à

influência marítima já referida. No caso dos detritos e sólidos suspensos inorgânicos verifica-se uma certa discrepância entre os valores simulados e os reais. Note-se, no entanto, que os valores reais de detritos são reduzidos (entre 3,0-5,9 mg/L) e que por isso o erro associado à sua determinação é significativo. Acresce ainda o facto da recolha das amostras de água ter sido feita nas margens, onde a profundidade do rio é menor e a agitação dos próprios sedimentos maior, podendo ter conduzido a valores observados superiores aos simulados.

O OD é um parâmetro que intervém na maioria das reacções que ocorrem nos corpos de água, sendo assim essencial uma boa calibração. Os valores observados de OD indicam uma água altamente arejada, tendo-se obtido concentrações de oxigénio que superam até a própria saturação. Tal só poderá ser devido ao erro associado ao próprio aparelho de medição (multi-parâmetros) e ao facto da sua calibração não ter sido feita em condições semelhantes à do rio. A curva simulada de oxigénio ao longo da extensão do troço situa-se abaixo dos valores observados, prevendo, no entanto valores de OD sempre bastante elevados (acima de 9,1 mg/L).

Para a CBOC_{rápida} atingiu-se um bom ajuste da curva simulada aos valores observados, mesmo estando também em causa valores bastante reduzidos. Validada a calibração confirma-se o baixo conteúdo orgânico biodegradável deste rio, em toda a extensão estudada, sendo muito inferior ao objectivo mínimo proposto pelo DL 236/98. No caso do azoto, não foi possível obter um ajuste adequado aos valores observados, excepto para os nitratos e nitritos. Na calibração do N-orgânico verifica-se um decréscimo deste parâmetro, não muito acentuado, ao longo do rio. O decaimento quase regular está relacionado com a conversão do N-orgânico em N-amoniacal, sendo pouco influente a existência de entradas. No caso do N-amoniacal verifica-se que o modelo não conseguiu simular a subida de azoto amoniacal observada nos pontos monitorizados a 52,3 e 43,8 km da foz. A partir deste ponto, o processo de nitrificação provoca um decréscimo do N-amoniacal, como também se verifica pela curva de calibração. Um aumento dos nitritos e nitratos é o reflexo da nitrificação (com uma taxa de 9,19 d⁻¹, Tabela 16), que possui uma taxa superior à desnitrificação (com uma taxa diária de 0,77 d⁻¹, Tabela 16).

A calibração do fósforo, nas suas várias formas (orgânico, inorgânico e total) foi alcançada com sucesso. A partir dos 20 Km observa-se uma melhoria da qualidade da água para jusante, com a queda da concentração de fósforo inorgânico e consequentemente do fósforo total.

Tendo em consideração a curva simulada para a clorofila-a, regista-se um aumento da concentração de algas aproximadamente aos 40 Km, verificando-se a partir deste ponto uma tendência crescente até à foz do Rio Minho.

Relativamente à alcalinidade e ao pH, a calibração é bastante aceitável, conseguindo-se uma boa aproximação aos valores observados.

A calibração dos organismos microbiológicos – coliformes totais, foi atingida de forma bastante razoável. Esta apresenta uma subida acentuada a partir dos 35 km, atingindo o valor máximo de CT de 34 600 ufc/100mL aos 30 Km, a partir do qual volta a decrescer, após confluência com o Rio Louro. Segundo a classificação do INAG para este parâmetro, no troço entre os 35 km e os 5 Km, o Rio Minho deixa de ter a classificação de fracamente poluído, para passar a ser considerado poluído.

Relativamente à CQO, para a qual não foi efectuada calibração, o gráfico apresentado na Tabela 12 apresenta uma curva simulada que respeita os valores observados, CQO <10 mgO₂/L validando por isso a simulação efectuada para esse parâmetro.

Não é dada muita relevância às captações de água do Rio Minho, pois o caudal retirado (aproximadamente 0,127 m³ s⁻¹) é consideravelmente inferior ao caudal do rio (aproximadamente 739 m³ s⁻¹), pelo que não influencia a qualidade da água.

4.3 Previsão de cenários

Após a calibração do modelo para o Rio Minho foram criados cenários de situações, que podem ou não acontecer, de modo a estudar o comportamento do rio perante essas alterações.

Foram assim ponderados três cenários diferentes. Considerou-se a influência da margem espanhola como uma primeira hipótese, o impacte de todas as descargas consideradas no Rio Minho e, finalmente, a interferência das alterações do caudal na qualidade da água.

4.3.1 Influência da margem espanhola

A avaliação da influência da parte espanhola foi realizada rejeitando todas as entradas do lado espanhol, tanto afluentes como descargas.

Pela observação dos gráficos da Figura 14, verifica-se que os efluentes descarregados na margem espanhola têm pouca ou nenhuma interferência nos parâmetros simulados, sendo maior a influência dos afluentes (Rio Louro e Rio Tea).

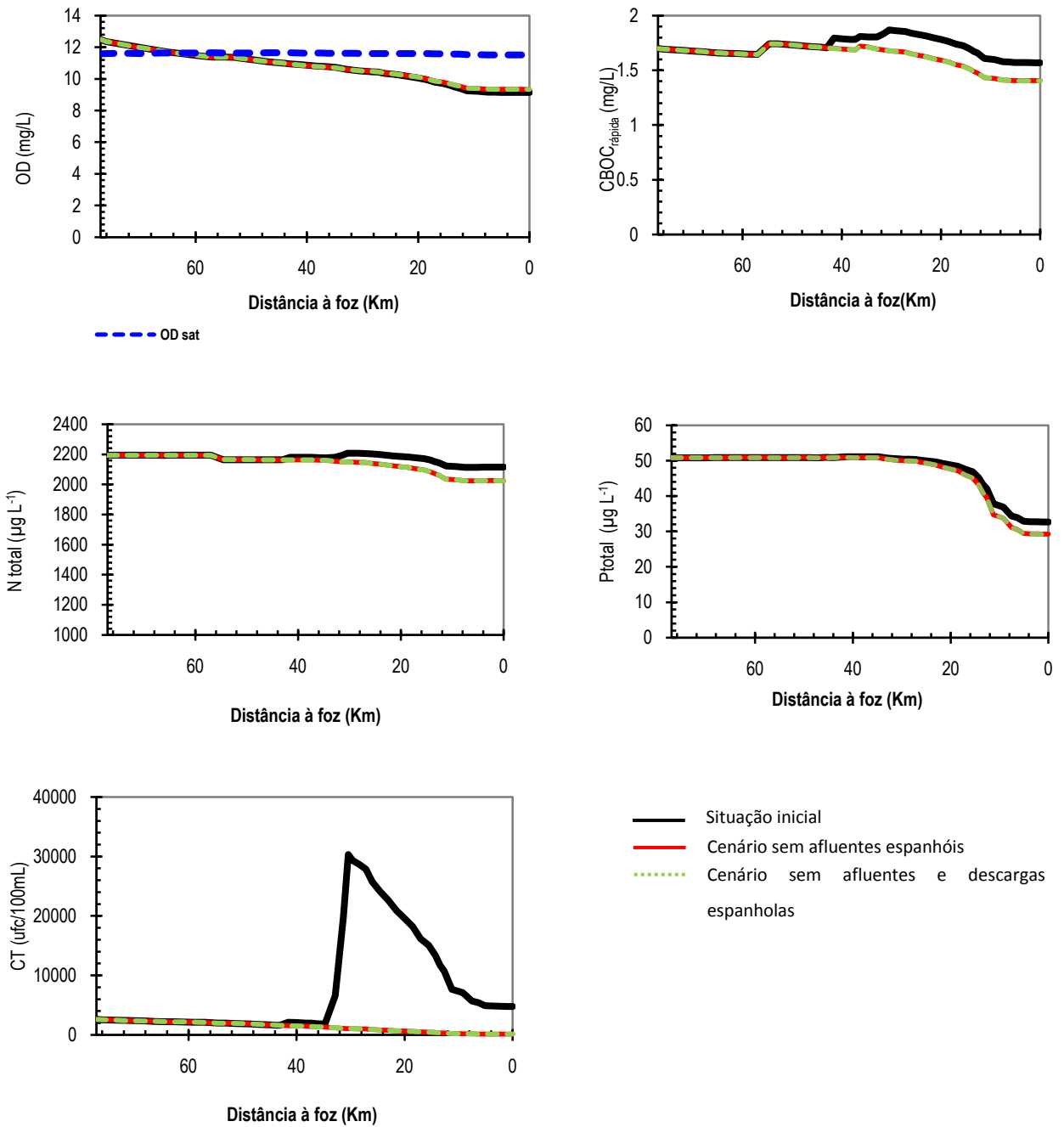


Figura 14 – Comparação entre a situação inicial e os cenários previstos, para os parâmetros de Oxigénio Dissolvido, Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Total, Fósforo Total e Coliformes Totais.

No caso do OD, azoto total e fósforo total a contribuição de Espanha não se fez sentir. Em contrapartida nos parâmetros de CBOC_{rápida}, e coliformes totais constata-se alterações significativas. O parâmetro de CBOC_{rápida} sofre uma diminuição aproximadamente constante de 10% a partir dos 43 Km até à foz, contrastando com uma redução máxima de 97% aos 9 Km, dos coliformes totais. Deste modo, o parâmetro coliformes totais é o mais afectado pelos afluentes espanhóis.

4.3.2 Impacte de todas as descargas

O estudo deste cenário envolveu a retirada de todas as descargas no rio, deixando apenas a contribuição dos afluentes (portugueses e espanhóis) como entrada. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

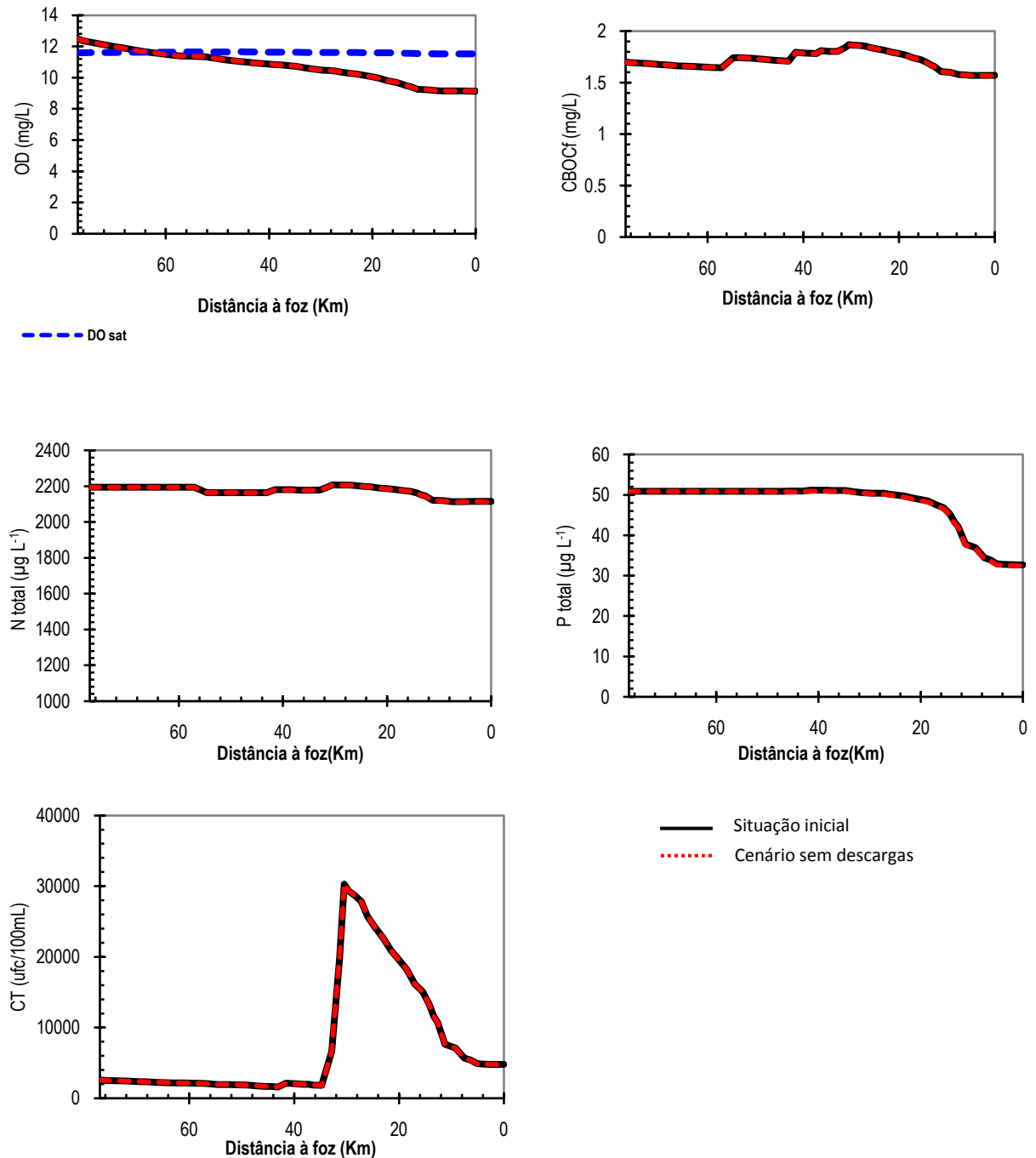


Figura 15 – Comparação entre a situação inicial e o cenário previsto, para os parâmetros de Oxigénio Dissolvido, Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Total, Fósforo Total e Coliformes Totais.

Num cenário onde não existam descargas de efluentes portugueses e espanhóis no Rio Minho prevê-se que não existam alterações significativas nos parâmetros de qualidade da água do rio, como se pode observar na Figura 15.

4.3.3 Influência do caudal

A influência do caudal é um cenário relevante, pois a nascente considerada está sob influência da barragem de Frieira, e como tal o caudal do rio depende das descargas da barragem. Neste caso considerou-se o valor de caudal mínimo registado no mês de Fevereiro de 2010 (Confederação Hidrográfica do Minho).

A alteração do caudal em Frieira (local mais a montante do percurso considerado) revelou ser o cenário que produz variações mais significativas na qualidade da água (Figura 16 e Figura 17).

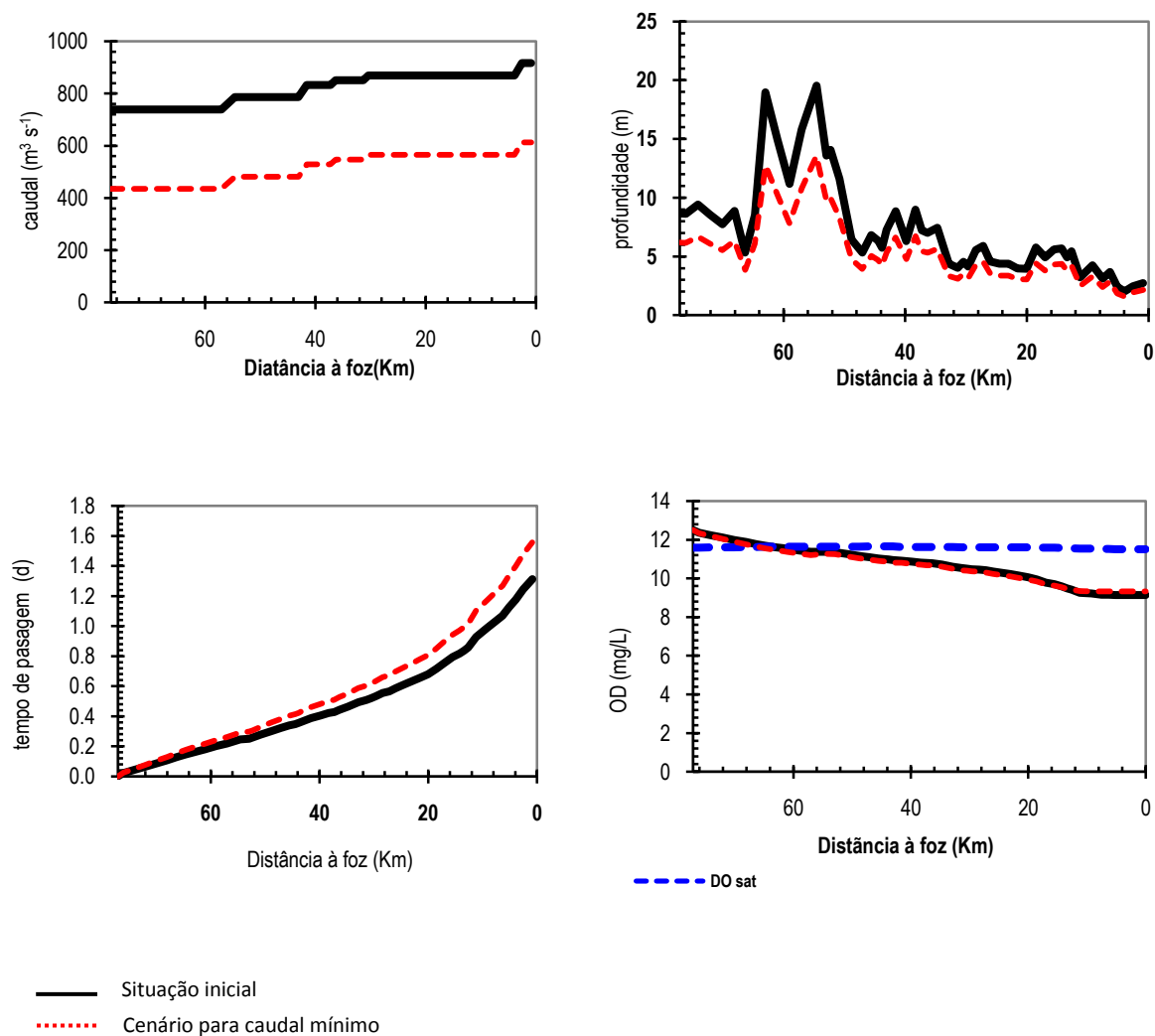


Figura 16 – Comparação entre a situação inicial e o cenário previsto, para os parâmetros caudal, profundidade, tempo de passagem e Oxigénio Dissolvido.

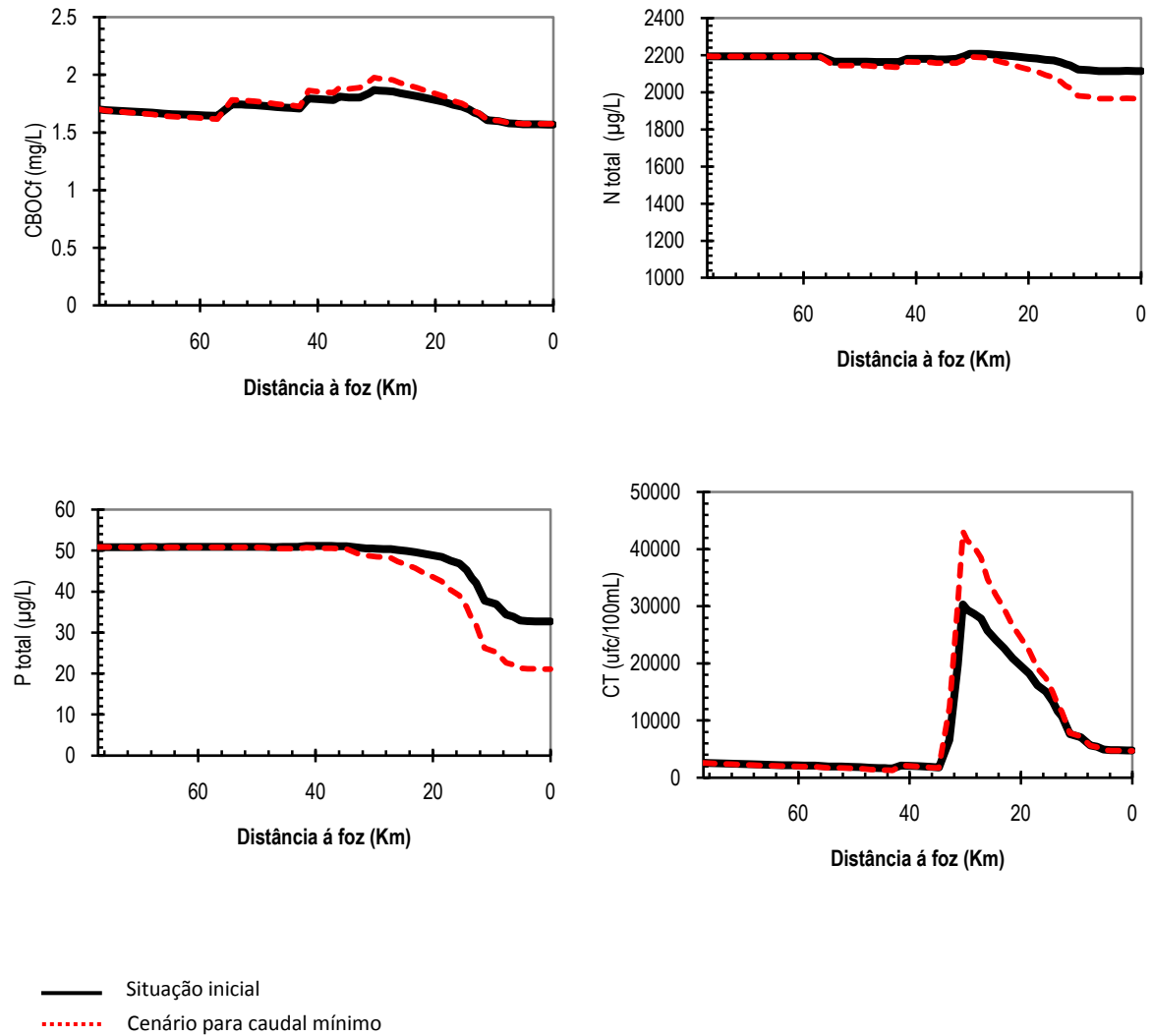


Figura 17 - Comparação entre a situação inicial e o cenário previsto, para os parâmetros de Carência Bioquímica de Oxigénio rápida, Azoto Total, Fósforo Total e Coliformes Totais.

Relativamente à $CBOC_{rápida}$ verifica-se um aumento da sua carga a partir dos 55 Km para montante, como resultado da menor capacidade de diluição do rio.

À semelhança da $CBOC_{rápida}$, os coliformes totais apresentam um aumento da sua concentração. Estes manifestam um pico máximo aproximadamente aos 30,5 Km, com um aumento de sensivelmente 40%.

Contrariamente ao verificado nos parâmetros anteriores, no azoto e fósforo totais observa-se uma diminuição das cargas para um caudal mínimo. Este facto poderá estar relacionado, entre outras hipóteses, com a diminuição da profundidade e com o aumento do tempo de passagem. Como consequência, a sedimentação dos sólidos aumenta, arrastando o azoto e fósforo que neles estejam contidos, diminuindo a sua concentração no leito do rio. Para o azoto a alteração ocorre a partir dos 57 Km para montante, sendo a influência máxima na foz com uma redução de 7%. Em relação ao fósforo total verifica-se também um

decaimento da sua concentração, com início aos 35 Km atingindo o máximo de 35,5% de decréscimo na foz.

5 Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro

5.1 Conclusões

O estudo da qualidade da água do Rio Minho Internacional não apresentou evidências de problemas graves de poluição, sendo considerado um rio limpo. As análises de água revelaram que os parâmetros em estudo estão, em geral, em conformidade com os objectivos de qualidade mínima de água superficiais (Decreto-Lei 236/98), assim como com a classificação das águas segundo o INAG. Verifica-se apenas o incumprimento de alguns parâmetros em Caminha (mercúrio e sulfatos) e em Valença e Rio Louro (nos parâmetros microbiológicos), sendo este último, o afluente mais poluído, entre os analisados.

A qualidade dos sedimentos foi avaliada com base nos valores de referência Canadianos e da Agência Ambiental Americana, constatando-se valores superiores aos aconselhados no caso do arsénio, cobre e níquel. Valença é mais uma vez o ponto que apresenta os valores mais elevados nos teores de metais totais.

O modelo matemático QUAL2Kw foi aplicado com êxito, tendo em consideração as restrições impostas pelo défice de locais de amostragem, e de se ter calibrado apenas para a campanha realizada a 16 de Março. Mais uma vez comprovou-se a inexistência de poluição, não só nos pontos monitorizados, mas também ao longo de todo o troço modelado do Rio Minho, excepto para os parâmetros microbiológicos – coliformes totais, em que se verifica que, entre os 5 os 35 Km a partir da foz existe um aumento substancial, passando a ser caracterizada como água poluída.

A simulação de três cenários, em que se analisaram situações extremas, apontou como mais influente na qualidade da água a alteração do caudal do rio para um valor mínimo e a pressão dos afluentes espanhóis. O efeito destes cenários fazem-se sentir principalmente nos parâmetros microbiológicos – coliformes totais.

5.2 Propostas para trabalho futuro

A caracterização química dos sedimentos envolveu a determinação da concentração de metais totais e a análise da matéria orgânica volátil. No futuro sugere-se a realização de testes de extracção sequencial dos metais dos sedimentos, de modo a avaliar a sua mobilidade e biodisponibilidade e, simultaneamente, inferir sobre a sua proveniência, antropogénica ou natural.

Uma dificuldade na calibração do modelo está relacionada com o reduzido número de dados observados e com a sua localização. Uma optimização da calibração e validação do modelo implicaria uma amostra de água no centro do rio, a uma profundidade média, onde o leito está bem homogeneizado, minimizando as incertezas associadas à recolha nas margens. Ao mesmo tempo seria importante introduzir mais pontos de monitorização ao longo do curso, tornando a validação mais fiável.

A calibração e validação do modelo foram feitas apenas com os dados recolhidos na amostragem do dia 16 de Março, sendo aconselhável a repetição deste estudo para mais dias do mesmo mês, e também ao longo do ano hidrológico, de modo a incluir o efeito das variações sazonais do rio e conseguir uma calibração e validação mais representativas do Rio Minho.

6 Referências

- APHA/AWWA/WEF (1998), *Standard methods for the examination of water and wastewater* (18ª Edição). Washington, DC: American Public Health Association.
- ASTM (1973), *Annual Book of ASTM standards – part 23*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- Brown, L.C. e Barnwell, T.O., (1987), *The Enhanced Stream Water Quality Models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS*, EPA/600/3-87-007.
- Chaudhury, R. R.; Sobrinhos, J. A. H.; Wright, R. M. e Sreenivas, M. (1998), *Dissolved Oxygen Modeling of the Blackstone River (Northeastern United States)*, *Water Res.*, **32**, 2400 - 2412.
- Decreto-Lei 236/98, *Diário da República – I Série-A nº116*, de 1 de Agosto de 1998.
- PGIRH/N – Projecto de gestão Integrada dos Recursos Hídricos do Norte, Direcção Geral dos Recursos Naturais – Ministério do Ambiente e Recursos Naturais (1990), *Monografias sobre as Bacias Hidrográficas do Norte de Portugal – A Bacia Hidrográfica do Rio Minho*, Porto.
- English Department of the Environment. *Booklet Method D. Mercury in soils, sediments and related materials by flameless atomic absorption spectrophotometry – Tentative method*.
- Environment Canada (2002), *Canadian Environmental Quality Guidelines: Summary Table*, http://www.ccme.ca/assets/pdf/e1_06.pdf.
- EPA – Environmental Protection Agency (1996), *Acid Digestion of sediments, sludges, and soils*.
- INAG, http://snirh.inag.pt/snirh/dados_sintese/qual_ag_anual/classificacao.html (consultado em 24.03.2010)
- NP 4327 (1996), *Qualidade da água: doseamento da clorofila a e dos feopigmentos por espectrometria da absorção molecular - método de extracção com acetona*, Instituto Português da Qualidade.
- Palmieri, V. e Carvalho, R. J. (2006), *QUAL2E model for the Corumbataí River*, *Ecol. Model.*, **198**, 269-275.
- Park, S. S. e Lee, Y. S. (2002), *A water quality modeling study of the Nakdong River, Korea*, *Ecol. Model.*, **152**, 65-75.

Pelletier, G.J. e Chapra, C.S. (2008), *QUAL2Kw, Theory and Documentation (version 5.1), A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality*, (<http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/models/>).

Pelletier, G.J., Chapra, C.S. e Tao, H (2006), *QUAL2Kw, A framework for Modeling Water Quality in Streams and Rivers Using a Genetic Algorithm for Calibration*.

US Environmental Protection Agency (1999), *Screening Level Ecological Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities, Volume 3. Appendix E: Toxicity reference Values*. EPA 530-D99-001C.

<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/ecorisk/volume3/appx-e.pdf>.

Van Orden, G.N. e Uchrin, C.H., (1993), *The Study of Dissolved Oxygen Dynamics in the Whippany River, New Jersey using the QUAL2E model*, *Ecol. Model.*, **70**, 1-17.

Vieira, J. S. (2007), *Transformações Biogeoquímicas na Bacia Hidrográfica do Rio Lis, Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.

Anexos

Classificação das águas por parâmetro de acordo com as suas características para usos múltiplos

Tabela 18 – Classificação das águas por parâmetros de acordo com as suas características para usos múltiplos (Fonte: INAG)

CLASSE		A	B	C	D	E
PARÂMETRO		(sem poluição)	(fracamente poluído)	(poluído)	(muito poluído)	(extremamente poluído)
pH		6.5 - 8.5	-	6.0 - 9.0	5.5 - 9.5	5.0 - 10.0
Condutividade	($\mu S/cm$, 20°C)	≤ 750	751 - 1 000	1 001 - 1 500	1 501 - 3 000	$> 3 000$
SST	(mg/l)	≤ 25.0	25.1 - 30.0	30.1 - 40.0	40.1 - 80.0	> 80.0
Sat OD	(%)	≥ 90	89 - 70	69 - 50	49 - 30	≤ 30
CBO5	(mg O2/l)	≤ 3.0	3.1 - 5.0	5.1 - 8.0	8.1 - 20.0	> 20.0
CQO	(mg O2/l)	≤ 10.0	10.1 - 20.0	20.1 - 40.0	40.1 - 80.0	> 80.0
Oxidabilidade	(mg O2/l)	≤ 3.0	3.1 - 5.0	5.1 - 10.0	10.1 - 25.0	> 25.0
Azoto Amoniacal	(mg NH4/l)	≤ 0.10	0.11 - 1.00	1.10 - 2.00	2.01 - 5.00	> 5.00
Nitratos	(mg NO3/l)	≤ 5.0	5.0 - 25.0	25.1 - 50.0	50.1 - 80.0	> 80.0
Nitritos	(mg NO2/l)	≤ 0.01	0.011 - 0.020	0.021 - 0.15	0.16 - 0.3	> 0.3
Fosfatos	(mg P2O5/l)	≤ 0.40	0.41 - 0.54	0.55 - 0.94	0.95 - 1.00	> 1.00
Coliformes Totais	(/100 ml)	≤ 50	51 - 5 000	5 001 - 50 000	$> 50 000$	-
Coliformes Fecais	(/100 ml)	≤ 20	21 - 2 000	2 001 - 20 000	$> 20 000$	-
Estreptococos Fecais	(/100 ml)	≤ 20	21 - 2 000	2 001 - 20 000	$> 20 000$	-
Ferro	(mg/l)	≤ 0.50	0.51 - 1.00	1.10 - 1.50	1.50 - 2.00	> 2.00
Manganês	(mg/l)	≤ 0.10	0.11 - 0.25	0.26 - 0.50	0.51 - 1.00	> 1.00
Zinco	(mg/l)	≤ 0.30	0.31 - 1.00	1.01 - 3.00	3.01 - 5.00	> 5.00
Cobre	(mg/l)	≤ 0.020	0.021 - 0.05	0.051 - 0.200	0.0201 - 1.000	> 1.00
Crómio	(mg/l)	≤ 0.010	-	0.011 - 0.050	-	> 0.050
Selénio	(mg/l)	≤ 0.005	-	0.0051 - 0.010	-	> 0.010
Cádmio	($\mu g/l$)	≤ 1.0	-	1.1 - 5.0	-	> 5.0
Chumbo	(mg/l)	≤ 0.050	-	0.051 - 0.100	-	> 0.100
Mercurio	($\mu g/l$)	≤ 0.50	-	0.51 - 1	-	> 1
Arsénio	(mg/l)	≤ 0.010	0.011 - 0.050	-	0.051 - 0.100	> 0.100
Cianetos	(mg/l)	≤ 0.010	-	0.011 - 0.050	-	> 0.050
Fenóis	($\mu g/l$)	≤ 1.0	1.1 - 5.0	5.1 - 10	11 - 100	> 100
Agentes Tensioactivos (Las-mg/l)		≤ 0.2	-	0.21 - 0.50	-	> 0.50

Objectivos ambientais para a qualidade mínima das águas superficiais (Anexo XXI), Decreto-Lei n.º 236/98

Tabela 19 – Objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais.

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA
<i>pH</i>	Escala de Sorensen	5,0-9,0
Temperatura	°C	30
Variação da temperatura	°C	3
Oxigénio dissolvido	% de saturação	50
CBO ₅	O ₂ mg/l	5
Azoto amoniacal	N mg/l	1
Fósforo total	P mg/l	1
Cloretos	Cl mg/l	250
Sulfatos	SO ₄ mg/l	250
Clorofenóis	µg/l, por composto	100
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	µg/l	100
Substâncias tensoactivas aniónicas	mg/l	0,5
Pesticidas:		
Total	µg/l	2,5
Por substância individualizada	µg/l	0,5
Bifenilospoliclorados (PCB)	µg/l	20
Azoto Kjeldhal	N mg/l	2
Cianetos totais	CN mg/l	0,05
Arsénio total	As mg/l	0,1
Cádmio total	Cd mg/l	0,01
Chumbo total	Pb mg/l	0,05
Crómio total	Cr mg/l	0,05
Cobre total	Cu mg/l	0,1
Mercurio total	Hg mg/l	0,001
Níquel total	Ni mg/l	0,05
Zinco total	Zn mg/l	0,5