

MINISTERIO DAS OBRAS PUBLICAS, TRANSPORTES E COMUNICAÇÕES

LABORATORIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL

**NÃO CONFIDENCIAL**

DEPARTAMENTO DE HIDRAULICA

NUCLEO DE HIDROLOGIA E HIDRAULICA FLUVIAL

556.555.6

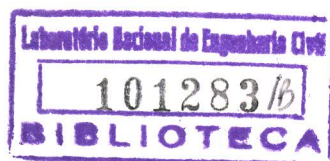
Proc. 62/12/7850

METHODOLOGIES FOR WATER RESOURCES POLICY ANALYSIS

METODOLOGIAS PARA A AVALIAÇÃO DE POLITICAS DE RECURSOS HIDRICOS

NATO PO-WATERS

Estudo de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Ave



Lisboa, Março de 1986

## RESUMO

Foi feita a primeira caracterização da contaminação dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Ave pelo cádmio, cobre, crômio, chumbo e zinco. Consideraram-se, na bacia, quatro zonas de características diferentes. A - zona poluída por efluentes da indústria metalo-mecânica; B - zona de recuperação parcial; C - zona poluída por efluentes da indústria têxtil; D - zona não poluída. A colheita de sedimentos foi efectuada em onze estações de amostragem. Programaram-se duas colheitas: "inverno" e "verão" de acordo com uma variação nitida do caudal médio do rio. Experimentaram-se duas misturas de ácidos na solubilização dos sedimentos: ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ ) e ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ). Encontraram-se factores de enriquecimento muito elevados para o cobre, chumbo e zinco na zona A; factores de enriquecimento próximo de 3 para o crômio e o cobre na zona B; factores de enriquecimento entre 3 e 6 para o crômio, chumbo e zinco na zona C.

## SYNOPSIS

A first characterization of the metallic contamination by cadmium, chromium, copper, lead and zinc in the sediments of the river Ave basin has been undertaken.

Four stretches with different characteristics have been selected: A - a polluted stretch with metallic wastes from electroplating industries; B - a partially recovered stretch; C - a polluted stretch with effluents from textile industries; D - a non-polluted stretch.

The sampling programme was carried out at 11 sampling stations, twice in the year: in the Winter and in the Summer, with distinct hydraulic regimes.

The complete destruction and solubilization of the samples was achieved by treating them with two acid mixtures:

$\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$  and  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ .

The enrichment factors for copper, lead and zinc in the stretch A were determined as the most important ones, enrichment factors around 3.0 for chromium and copper were found in the stretch B; enrichment factors between 3.0 and 6.0 for chromium, lead and zinc were observed in the stretch C.

## Índice

	Pág.
1 - Introdução	1
2 - Colheitas	1
2.1 - Colheita Experimental (1984)	1
2.2 - Colheitas Programadas (1985)	2
2.2.1 - Número de colheitas	2
2.2.2 - Pontos de amostragem	2
2.2.3 - Técnica de colheita e preservação das amostras	5
3 - Processo Analítico	5
3.1 - Preparação da amostra	5
3.2 - Parâmetros seleccionados	5
3.2.1 - Matéria orgânica	5
3.2.2 - Metais	6
4 - Resultados analíticos	9
4.1 - Apresentação	9
4.2 - Factores de enriquecimento	9
4.3 - Apreciação dos resultados	13
5 - Fase em curso	14
6 - Projecto para 1986-87	14
7 - Bibliografia	16

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1 - Localização dos pontos de amostragem .....	4
Fig. 2 - Teores de crómio nos sedimentos .....	10
Fig. 3 - Teores em cobre nos sedimentos .....	10
Fig. 4 - Teores de chumbo nos sedimentos .....	11
Fig. 5 - Teores de zinco nos sedimentos .....	11

## INDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Valores de caudais no Rio Ave .....	2
Quadro 2 - Zonas de localização e numeração dos pontos de amostragem de sedimentos .....	3
Quadro 3 - Comparação de técnicas de solubilização .....	7
Quadro 4 - Extracção de metais - Cd, Cr, Cu, Zn - dos sedimentos com duas misturas de ácidos .....	8
Quadro 5 - Factores de enriquecimento dos sedimentos em Cr-Cu, Pb e Zn .....	12



## 1 - INTRODUÇÃO

A caracterização dos sedimentos numa bacia hidrográfica tem vindo a ser considerada como um complemento importante para o levantamento da qualidade da água. Efectivamente no que respeita à poluição por metais pesados, os sedimentos são considerados os reservatórios físicos onde se verifica uma maior concentração dos mesmos THOMSON (1984).

A bacia hidrográfica do rio Ave tem estado sujeita, há várias décadas, a fontes poluidoras antropogénicas, nomeadamente à descarga de esgotos domésticos sem qualquer tratamento, de efluentes industriais dos sectores têxtil, de curtumes, metalo-mecânico, etc.

Têm sido detectadas nas campanhas de caracterização da qualidade da água, CCRN (1979), teores apreciáveis, embora esporádicos de alguns metais, nomeadamente, chumbo, crómio e cádmio, LNEC (1984). Atendendo à composição dos efluentes industriais lançados na bacia, os teores encontrados nas águas não traduzem a contaminação do leito do rio onde se supõe que devido a variações de pH, a fenómenos de adsorção, etc, os metais se acumulem.

Considera-se por isso com interesse o estudo dos sedimentos desta bacia hidrográfica.

## 2 - COLHEITAS

### 2.1 - Colheita experimental (1984)

Tratando-se de uma primeira abordagem do estudo de sedimentos desta bacia hidrográfica seleccionou-se um único ponto de amostragem (aproximadamente a meio do rio) para uma colheita experimental efectuada quando decorria a campanha de caracterização da qualidade da água em Julho de 1984. Fez-se uma segunda colheita, em Setembro,

quando o caudal médio do rio se apresentava mais reduzido. (V.d. Quadro 1).

O ponto seleccionado foi o Açude de Stº Tirso que está fortemente poluído pelos esgotos domésticos da Cidade e pelos efluentes da indústria têxtil e outras, situadas a montante.

Quadro 1 - Valores de caudais no Rio Ave

Local	Data	Caudal (m <sup>3</sup> /s)
E.D.P.	19/7/84	5,0
Caniços	24/9/84	2,8

## 2.2 - Colheitas Programadas (1985)

### 2.2.1 - Número de Colheitas

Para 1985 programaram-se duas colheitas de amostragem de sedimentos a efectuar em períodos em que o caudal médio do rio se apresentasse com uma diferença nítida, correspondendo a uma colheita de "inverno" e outra de "verão", abrangendo toda a bacia.

Datas: 29 de Março e 17 de Setembro de 1985

### 2.2.2 - Pontos de Amostragem

Dado o conhecimento que já existe sobre a qualidade da água do rio, seleccionaram-se os pontos de amostragem de modo que se colhesse informação sobre o leito do rio nos troços mais afectados pela indústria têxtil, pela metalo-mecânica, e no troço, a jusante, onde se verifica uma relativa recuperação da qualidade da água (V.d. quadro 2).

Quadro 2 - Zonas de localização e numeração dos pontos de amostragem de sedimentos.

Zonas	Pontos de Amostragem	
	Número	Nome
A	IA	Rio Este (Louro)
	IB	Rio Este (Ferreiros)
B	II	Ponte d'Ave
C	III	Foz do Rio Pele
	IV	Montante da foz do Pele
	V	Foz do Rio Sanguinhedo
	VI	Açude de Stº Tirso
	VII	Foz do Rio Vizela
	VIII	Montante de Riba d'Ave
	IX	Foz do Rio Selho
	X	Insua
D	XI	Ponte de Donim
A	Zona poluída por efluentes da indústria metalo-mecânica	
B	Zona de recuperação (parcial)	
C	Zona poluída por efluentes da indústria têxtil	
D	Zona não poluída	

Na figura 1 encontra-se localizados os pontos de amostragem na bacia do Ave.



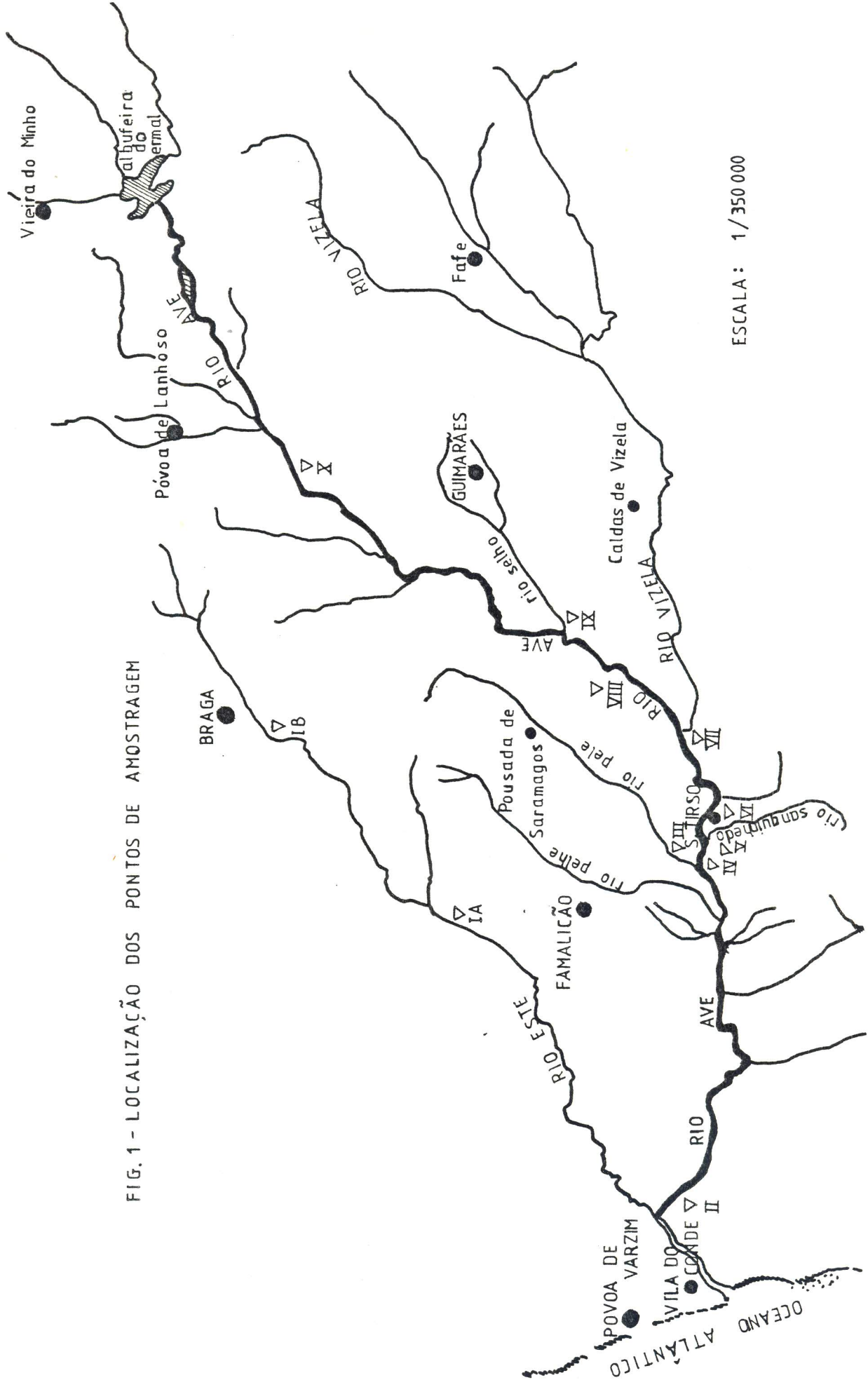


FIG. 1 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

ESCALA: 1/350 000



### 2.2.3 - Técnica de Colheita e Preservação da Amostra

As amostras foram colhidas com uma draga Petersen, a única disponível, e guardadas em sacos plásticos. Procurou fazer-se a drenagem da água e procedeu-se ao congelamento das amostras até se iniciar o processo analítico.

## 3 - PROCESSO ANALÍTICO

### 3.1 - Preparação da amostra

De acordo com as Normas Canadianas (Anal. Meth. Man.) a amostra foi espalhada em caixas Petri e seca à temperatura ambiente.

A selecção da fracção granulométrica é um factor importante no estudo de sedimentos. No que se refere a poluição verifica-se um aumento da contaminação partindo da granulometria mais grosseira para a mais fina.

Tradicionalmente tem sido seleccionada a fracção 80 mesh (177 $\mu$ m) AGEMIAN<sup>(a)</sup> (1976). No entanto trabalhos mais recentes, DISSANAYAKE (1983) referem a fracção <63 $\mu$ m.

Seleccionou-se esta fracção para análise dos sedimentos das campanhas de 1985.

A tamização fez-se a partir da amostra seca com se já se referiu.

### 3.2 - Parâmetros seleccionados

#### 3.2.1 - Matéria Orgânica

A matéria orgânica foi determinada fazendo o aquecimento da amostra a 550<sup>o</sup>C. Determinou-se ainda a perda ao fogo a 800<sup>o</sup> durante 4 horas.

Considera-se, na apreciação dos resultados, que as matérias voláteis a 550°C, correspondem à destruição da matéria orgânica, embora se admita que a essa temperatura possa haver volatilização de alguns sais minerais.

### 3.2.2 - Metais

#### a) Solubilização da amostra

##### - Comparação de Técnicas de Solubilização

Foram utilizadas as amostras da colheita experimental (V.d. 2.1) para comparar a técnica de solubilização em vaso aberto e em mini autoclave de teflon.

Como não se dispunha de bomba de digestão ácida da PARR Instrument Company mencionada nas Normas Canadianas, mandaram-se executar mini autoclaves de teflon com rolha roscada, que foi preciso testar.

Fez-se a solubilização da amostra em vaso aberto e no mini autoclave a 140°C na estufa durante 4 horas.

A determinação dos metais - crômio, cobre e zinco - foi feita por espectrofotometria de absorção atômica num aparelho IL modelo 555 com chama de ar-acetileno e corrector de fundo na determinação do zinco.

Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 3.

Pode optar-se pela solubilização em mini-autoclave pois embora partindo dum peso de amostra muito inferior ao da técnica em vaso aberto conduz a resultados análogos tendo a vantagem de ser muito mais rápida e de um menor consumo de ácidos. A mistura utilizada foi  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ .

Quadro 3 - Comparação de técnicas de solubilização

	Peso Amostra (g)	Crômio <sub>1</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )		Cobre <sub>1</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )		Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	
		*Amostra		*Amostra		*Amostra	
		1	2	1	2	1	2
Vaso aberto	1	102	153	52	78	170	196
Mini autoclave > 0,1 < 0,2		101	149	54	83	168	197

\*Amostra 1 - colheita de 19 Julho 1984

\*Amostra 2 - colheita de 24 Setembro 1984

Tendo-se adoptado conduzir a solubilização dos sedimentos nos mini autoclaves de teflon, comparou-se em seguida a extracção dos metais utilizando a mistura de ácidos anteriormente referida - HClO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF - com a obtida sômente com HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>. Com a primeira consegue-se uma extracção total dos metais AGEMIAN<sup>(b)</sup> (1976), pois o ácido fluorídrico faz a dissolução dos silicatos. Sendo aconselhável a não utilização deste ácido altamente corrosivo e por outro lado, para a finalidade do trabalho - avaliação da carga poluente dos sedimentos, por metais (tóxicos) ligados preferencialmente à parte orgânica - a utilização da mistura HClO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> é satisfatória.

No Quadro 4 apresentam-se os resultados obtidos com as duas misturas extractivas, que foram feitas em duplicado em todas as amostras da colheita de sedimentos de 29 de Março de 1985.



Quadro 4 - Extração de Metais - Cd, Cr, Cu, Zn - dos Sedimentos  
com duas misturas de ácidos

Metal Pontos Amostragem *Duplicado		Cd (mg kg <sup>-1</sup> )		Cr (mg kg <sup>-1</sup> )		Cu (mg kg <sup>-1</sup> )		Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
Insua	A	< 5	< 5	96	71	58	47	196	114
	B	< 5	< 5	91	73	51	52	197	116
Foz do Selho	A	< 5	< 5	1505	1230	132	135	272	257
	B	< 5	< 5	1474	1254	124	132	236	263
Mont. de Riba 'Ave	A	< 5	< 5	153	120	55	46	144	116
	B	< 5	< 5	154	132	50	46	123	124
Foz do Vizela	A	< 5	< 5	26	29	54	53	102	91
	B	< 5	< 5	29	26	59	52	106	88
Açude Stº Tirso	A	< 5	< 5	100	88	77	72	188	180
	B	< 5	< 5	92	85	73	70	164	173
Foz do Sanguinhedo	A	< 5	< 5	65	32	96	81	161	159
	B	< 5	< 5	64	29	97	85	156	175
Mont. Foz do Pele	A	< 5	< 5	70	70	66	61	179	125
	B	< 5	< 5	75	66	68	62	-	135
Foz do Pele	A	< 5	< 5	< 25	< 25	75	70	174	97
	B	< 5	< 5	< 25	< 25	73	68	174	98
Ponte d'Ave	A	< 5	< 5	115	82	85	78	196	164
	B	< 5	< 5	113	84	80	80	177	174
Este (Ferreiros)	A	< 5	< 5	49	39	3814	3966	5876	6080
	B	< 5	< 5	50	33	4920	4472	6152	5700
Este (Louro)	A	< 5	< 5	84	58	697	690	715	600
	B	< 5	< 5	75	50	713	690	714	627

T<sub>1</sub> Extração com mistura (HF + HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>)

T<sub>2</sub> Extração com mistura (HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>)



## 4 - RESULTADOS ANALÍTICOS

### 4.1 - Apresentação

Apresentam-se nas figuras 2,3,4 e 5 gráficos de barra correspondentes aos valores encontrados para o Crômio, Cobre, Chumbo e Zinco, respectivamente, nos pontos de amostragem da colheita de "inverno" (29/3/85) e ainda os valores das matérias voláteis a 550°C.

### 4.2 - Factores de enriquecimento

O ponto de amostragem mais a montante - Ponte Donim - foi seleccionado como ponto de zona não poluída e que serviria como indicador do teor litogénico dos sedimentos. Por motivos de deterioração da amostra não se fez essa análise, pelo que se consideram os valores mais baixos de concentração dos diversos metais nos sedimentos, detectados nos restantes locais, como próximos do teor litogénico.

Os valores considerados foram: crômio -30, cobre -35, chumbo - 30 e zinco - 90mg kg<sup>-1</sup>.

NOTA: Num estudo dos sedimentos da Barragem de Miranda do Douro efectuado pelo mesmo Grupo, os valores de teor litogénico considerados para aquela barragem foram crômio -34, cobre - 35, chumbo-37 e zinco -83mg kg<sup>-1</sup>.

A partir dos valores indicados como teores litogénicos para a bacia do Ave, determinaram-se os factores de enriquecimento dos sedimentos para aqueles metais que se apresentam no Quadro 5.

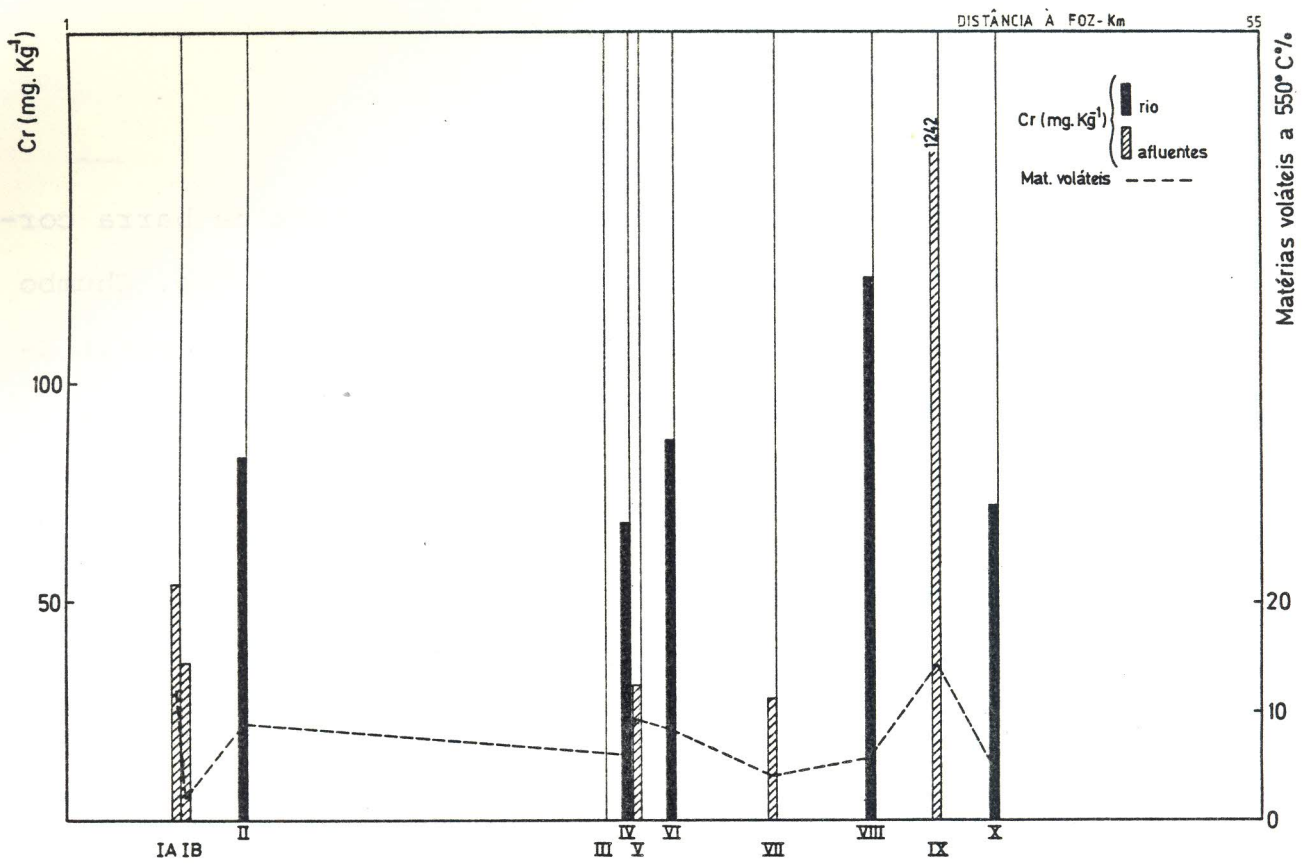


FIG. 2 - TEORES DE CRÔMIO NOS SEDIMENTOS

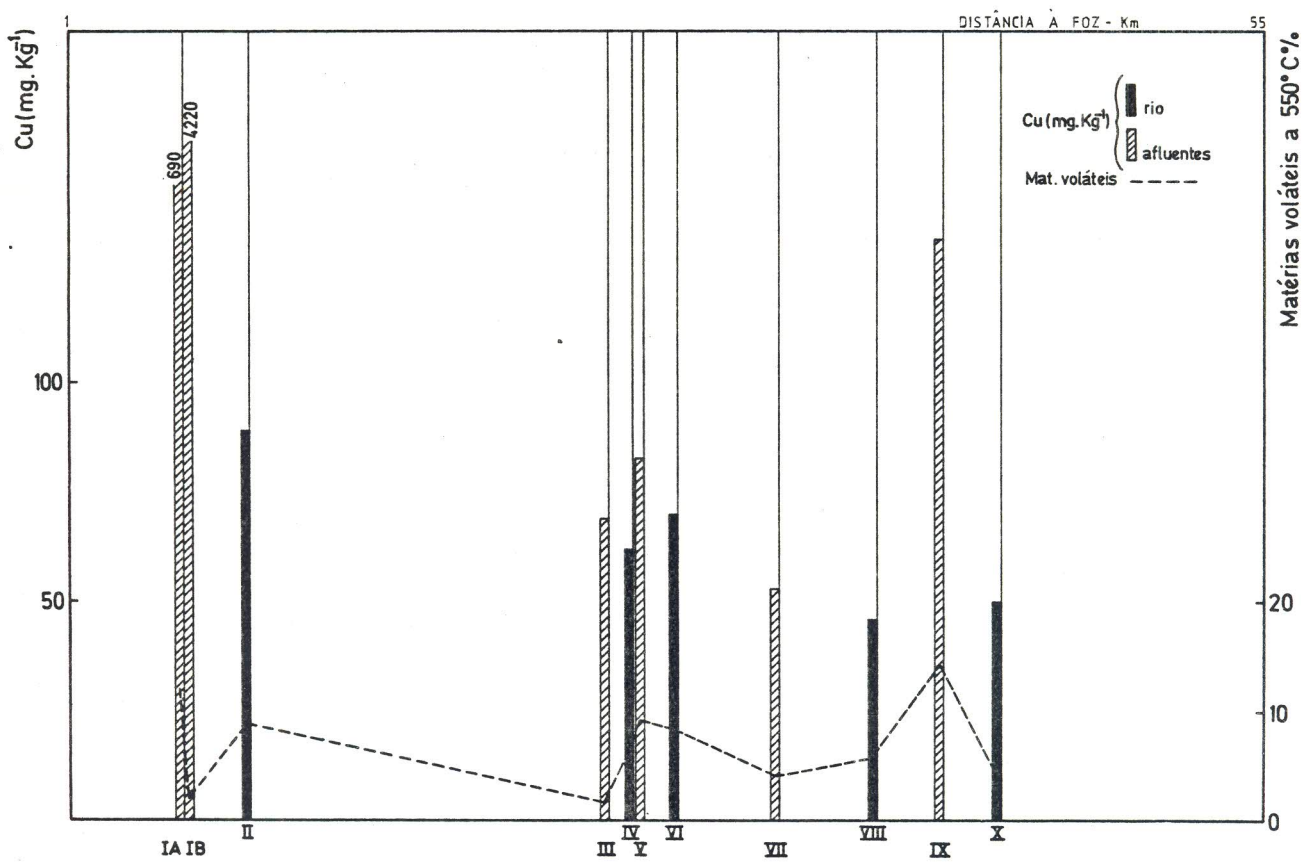


FIG. 3 - TEORES DE COBRE NOS SEDIMENTOS

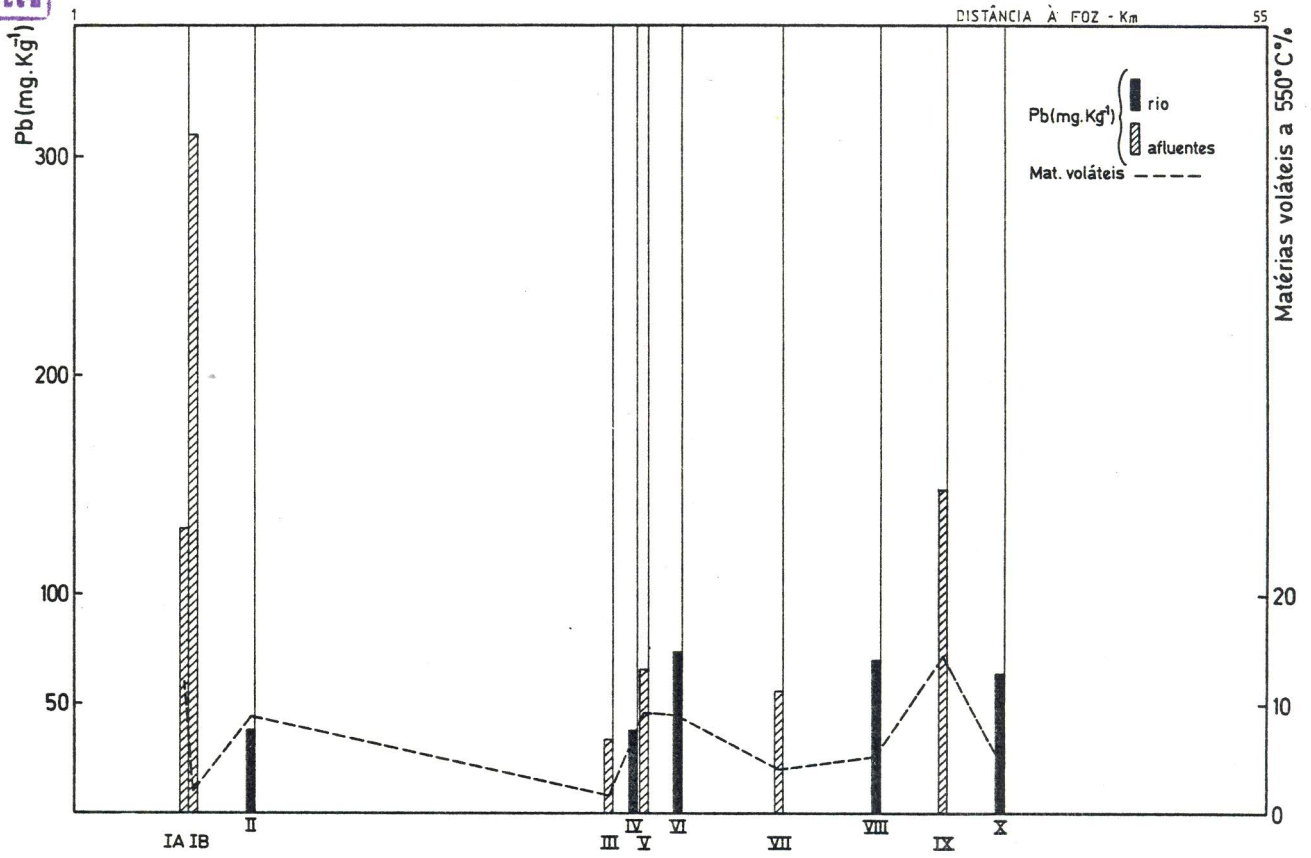


FIG. 4 - TEORES DE CHUMBO NOS SEDIMENTOS

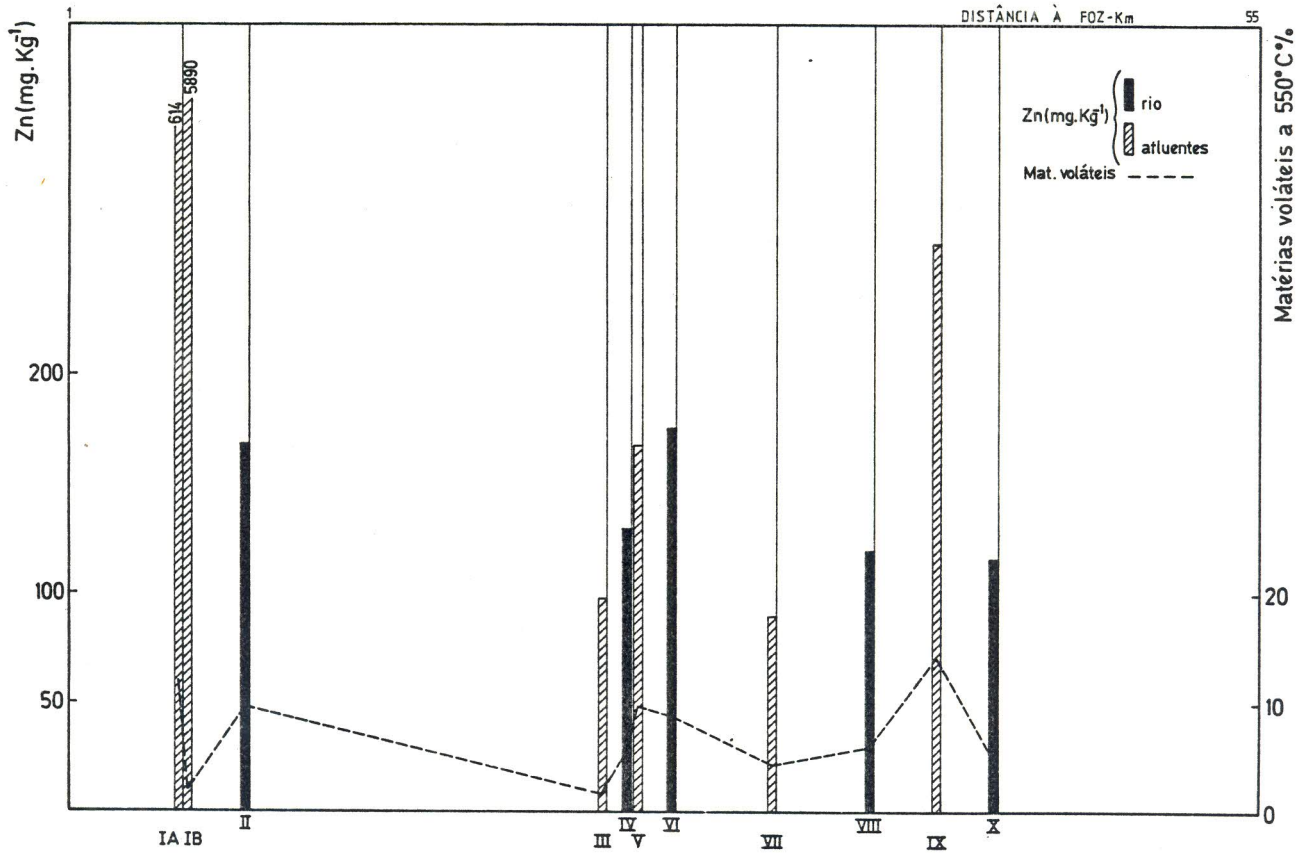


FIG. 5 - TEORES DE ZINCO NOS SEDIMENTOS

Quadro 5 - Factores de enriquecimento dos sedimentos  
em Cr - Cu - Pb e Zn

Ponto	metal			
	Crômio	Cobre	Chumbo	Zinco
Insua	2,4	-	2,1	-
Foz Selho	41	3,8	5,0	2,9
Montante Riba d'Ave	4,3	-	2,3	-
Foz Vizela	-	-	1,9	-
Açude Stº Tirso	2,9	2,0	2,5	5,9
Foz Sanguinhedo	-	2,4	2,3	5,6
Mont. Foz Pele	2,3	-	-	-
Foz Pele	-	2,0	-	-
Ponte d'Ave	2,8	2,5	-	1,8
Este (Ferreiros)	-	120	10	654
Este (Louro)	-	20	4,3	7



#### 4.3 - Apreciação dos resultados

O Açude de Stº Tirso apresenta uma contaminação conjunta de crómio, chumbo e zinco consequente ao lançamento de efluentes da indústria têxtil e outras, situadas a montante.

Efectivamente os metais pesados (Cu, Cr, Zn, etc.) são normalmente usados em fracas teores naquela indústria CCRN (1979) mas são acumulados ao longo do tempo, sendo o crómio o mais utilizado. A elevada poluição verificada na foz do Selho, por este metal, atribui-se também às indústrias de curtumes na zona de Guimarães.

Os sedimentos do rio Este, em Ferreiros, apresentam uma contaminação conjunta por cobre, chumbo e zinco tão elevada, associada a uma carga orgânica diminuta, que pode considerar-se o depósito dos efluentes da indústria metalo-mecânica instalada na zona de Braga. Os sedimentos do mesmo rio, no Louro, têm características de zona fortemente poluída.

Em Ponte d'Ave, considerada zona de recuperação parcial do rio, os factores de enriquecimento do crómio e cobre são apreciáveis.

Não foi detectado cádmio nos sedimentos o que se atribui ao elevado limite de detecção conseguido ( $5 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e que será necessário otimizar em trabalhos futuros.

Dado o conhecimento que existe da poluição no rio Vizela considera-se que o local da colheita de sedimentos neste rio não foi correctamente seleccionado.

## 5. - FASE EM CURSO

Estão por analisar os sedimentos de 2<sup>a</sup> campanha de 1985 devido a não ter sido ainda substituído um acessório (já encomendado) indispensável ao funcionamento do espectrofotómetro A.A.

Logo que seja possível serão analisados e far-se-á comparação dos resultados obtidos nas duas campanhas de "inverno" e "verão".

## 6. - PROJECTO PARA 1986

Na sequência da primeira abordagem que se fez da contaminação dos sedimentos do rio Ave, propõe-se:

- Seleccionar quatro pontos de amostragem no rio Ave  
(Ponte Donim, Açude de St<sup>o</sup> Tirso, Ponte d'Ave e zona das captações de água para Vila do Conde e Póvoa de Varzim).
- Estudar alguns factores que condicionam os processos de absorção e desadsorção do cádmio e do crómio nos sedimentos (pH, concentração do metal, matéria orgânica, etc.).

Colaboração: Este trabalho teve a colaboração do Técnico Auxiliar de Investigação Serafim Rodrigues de Sousa Pereira.

Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Março de 1986

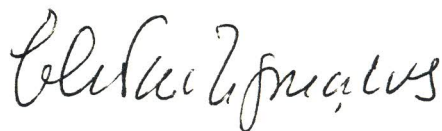
VISTOS

A Directora do projecto MAPRH



Maria Alzira Santos

AUTORIA



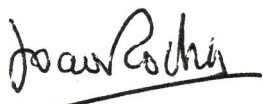
Elisa Pais R. Gonçalves

Assistente de Investigação

Centro de Engenharia Química

Universidade do Porto

O Chefe do Núcleo de Hidrologia e  
Hidráulica Fluvial



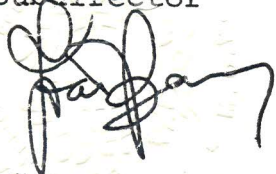
João Rocha

O Chefe do Departamento de Hidráulica



José P. Castanho

O Subdirector



João Bau

Bibliografia

- Agemian H. and Chau A.S.Y. (1976), *The Analyst*, 101, pp. 761-767.
- Analytical Methods Manual (1979) Ottawa, Canada
- CCRN (1979) "Contribuição para o Estudo da Qualidade das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Ave", Porto.
- Dissanayake C.B., Tobschall H.J., Palme H., Rast U. and Spettel B., (1983) *The Science of the Total Environment*, 29, pp. 243-260.
- LNEC (1984) - "Metodologias para a Avaliação de Políticas de Recursos Hídricos" Lisboa.
- Thomson E.A., Luoma S.N., Johansson C.E. and Cain D.J. (1984) *Water Res.*, 18, pp. 755-765.

