

# ANÁLISE DE ELEMENTOS MINERALÓGICOS E QUÍMICOS PARA A AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO RIO CÉRTIMA (PORTUGAL CENTRAL)

Anabela R. REIS<sup>1</sup>; Martim R. PORTUGAL FERREIRA<sup>2</sup>

## RESUMO

Em Águeda e nos concelhos limítrofes concentram-se várias indústrias metalomecânicas. Os efluentes gerados por este tipo de indústria, com elevadas concentrações de metais - crómio, chumbo, níquel, cobre e alumínio - são altamente tóxicos e a inexistência de estações específicas para o tratamento de efluentes industriais tem originado situações de poluição tóxica. A inexistência de estações de tratamento de efluentes domésticos e de serviços também contribui para esta crescente degradação da água.

Atendendo a este conjunto de factores, a bacia hidrográfica do Águeda foi seleccionada para encetar um trabalho sobre qualidade da água e transporte fluvial de elementos poluentes. Apresentam-se alguns resultados preliminares acerca dos estudos efectuados em amostras de sedimentos (fracção < 63 µm), nomeadamente sobre granulometria, mineralogia e elementos traço, recolhidos regularmente numa rede de amostragem representativa da sub-bacia do Cértima.

A fracção mineralógica e a tipologia das argilas são analisadas contra a concentração de metais traço e a litologia das áreas drenadas que afectam cada uma das estações de amostragem.

**Palavras-chave:** Bacia hidrográfica, sedimentos, transporte, hidroquímica, geoquímica, metais pesados, sazonalidade, condicionantes, qualidade da água.

---

<sup>1</sup> Geóloga, Lic.- Assistente Estagiária da Secção de Geologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal/Bolseira da JNICT (Programa PRAXIS XXI)/ Instituto de Investigação da Água da Universidade de Coimbra (U.I. 304/94), Coimbra, Portugal.

<sup>2</sup> Geólogo, Lic., M. Sc., Agregação- Prof. Cat. do Departamento de Ciências da Terra/ Instituto de Investigação da Água da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.

## 1 - INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, a qualidade da água tem sido avaliada pelos tipos e concentrações de componentes encontrados em solução, se bem que apenas uma fracção da carga química transportada por um curso de água se encontre na fase dissolvida. De facto, a qualidade da água do rio depende principalmente da quantidade e qualidade dos sedimentos (partículas) em suspensão; devido à sua grande área superficial por unidade de peso, as partículas com a dimensão do silte, argila e matéria orgânica, têm significativa disponibilidade para a adsorção. Assim, a fracção das partículas em suspensão constitui regularmente o maior mecanismo de transporte para vários constituintes químicos.

Os minerais dos solos e das rochas são as fontes dos solutos, dos constituintes adsorvidos e das partículas adsorventes. A textura, constituição, espessura, uso, localização, a clima e declives dos terrenos são os maiores controladores da qualidade da água. Aquelas características definem-se previamente numa área em estudo, dada a sua relação com o escoamento, as taxas de infiltração e de armazenamento, e a sua resposta às fontes pontuais e difusas de efluentes.

A qualidade da água é apenas um dos vários elementos que devem ser considerados na avaliação dos recursos hídricos.

Os sedimentos que derivavam, naturalmente, da alteração das rochas; têm hoje acentuada assinatura antropogénica. Os cursos de água recebem a contribuição de efluentes inorgânicos e orgânicos, urbanos (domésticos e industriais) e agrícolas. As taxas de erosão e de transporte de sedimentos são frequentemente aceleradas pelas intervenções da agricultura-silvicultura e de urbanização, e da hidrologia fluvial e marinha.

Os tipos de sedimentos nos cursos de água são caracterizados pela textura e composição. É de salientar que um curso de água com caudal de 0.5-6.0 m/s, tem energia suficiente para colocar em suspensão as fracções com textura de argila e silte (fracção  $<63\mu\text{m}$ ), depositadas no leito do rio, e para as transportar para jusante (FELTZ, 1984). Onde e quando a energia cinética do curso de água se dissipa, as partículas assentam no fundo do leito, para se tornarem novamente material constituinte deste. As partículas com iões, radicais ou complexos adsorvidos, ficam depositadas nos leitos dos rios, nas planícies de inundação, nas embocaduras de rios situadas em lagos e albufeiras e nos mares. Assim, grandes quantidades de sedimentos chegam ao oceano através do ciclo de deposição, resuspensão e transporte fluvial, que se repete cada vez que a energia hidráulica passa por um ciclo de diminuição (deposição), aumento (resuspensão) e amortecimento (transporte). Então, à medida que os sedimentos, provenientes de áreas com diversa natureza e usos de solos, são introduzidos nos sistemas fluviais, e em alternância depositados e transportados, os constituintes adsorvidos movem-se para jusante em resposta às descargas de água.

A análise de amostras de sedimentos temporariamente depositados fornece informação sobre a erosão, transporte, deposição e fixação de constituintes adsorvidos.

Para caracterizar uma área contaminada não basta analisar as concentrações dos elementos em solução. É necessário fazer o estudo da contaminação acumulada, o que implica analisar, em conjunto, os dados relativos à concentração de elementos nos sedimentos do leito (FELTZ, 1984).

Embora se possa considerar que os sedimentos actuam como depósitos permanentes de certos componentes, em especial metais pesados, uma fracção da concentração de elementos que estão adsorvidos, ou associados com sedimentos, podem ser colocados em solução, dependendo das condições físicas do ambiente, da solubilidade do material na água e de transformações bioquímicas.

É conhecido o estado de degradação das águas dos rios Águeda e Cértima, devido às cargas orgânicas e inorgânicas (agrícolas, domésticas, de serviços, industriais) que contribuem para a sua crescente contaminação.

Em Águeda e nos concelhos limítrofes, dos lados ocidental e sul, concentram-se várias indústrias metalomecânicas, principalmente unidades com tratamento de superfície. Destacam-se as unidades de fabrico de ferragens, de veículos de duas rodas e de móveis metálicos. Os efluentes gerados por este tipo de indústria, com elevadas concentrações de metais - crómio, chumbo, níquel, cobre e alumínio - e de cianetos são altamente tóxicos e a inexistência de estações específicas para o tratamento de efluentes industriais tem originado situações de poluição tóxica, principalmente em períodos de estiagem. A inexistência de estações de tratamento de efluentes domésticos e de serviços, também contribui para esta crescente degradação da água.

Atendendo a este conjunto de factores, a bacia hidrográfica do Águeda foi seleccionada para encetar um trabalho sobre qualidade da água e transporte fluvial de elementos poluentes. Apresentam-se alguns resultados preliminares acerca dos estudos efectuados em amostras de sedimentos recolhidos regularmente numa rede de amostragem representativa da sub-bacia do Cértima.

### **1.1 - Enquadramento morfológico-geológico da bacia**

A bacia hidrográfica do rio Águeda, um dos principais afluentes do rio Vouga, localiza-se no Centro de Portugal. O rio Águeda tem uma extensão linear de 53,2 km e a sua bacia hidrográfica tem a área de 974 km<sup>2</sup>, da qual 196,8 km<sup>2</sup> constituem a sub-bacia do rio Alfusqueiro cujo comprimento é de 50,4 km, e 543 km<sup>2</sup> constituem a sub-bacia do Cértima, que percorre 43 km, com drenagem de sul para norte, até à sua confluência após a Pateira de Fermentelos.

A área ocupada pela bacia do Águeda pode dividir-se em duas zonas com distintas morfologias e composição geológica:

1- Na zona que fica a oriente do meridiano que passa por Águeda, com relevo bastante acidentado, a rede hidrográfica é densa, os vales profundos, encaixados e com vertentes abruptas; é limitada pelas Serras do Caramulo, onde nascem o Águeda e o Alfusqueiro.

Sob o ponto de vista geológico esta área apresenta-se diversificada: no extremo NE afloram rochas graníticas muito heterogéneas, com largas variações de textura e de granularidade (MARTINS, 1962); o "Complexo Xisto-grauváquico" de idade ante-ordovícica, com micaxistos e metagrauvaques, desenvolve-se numa faixa com orientação NNW-SSE; acrescentam-se alguns termos do Ordovícico, com quartzitos, filádios e xistos carbonosos. Nesta zona, assentando discordantemente sobre o Complexo Xisto-Grauváquico, afloram terrenos do Carbónico, em pequenos retalhos que afloram normalmente nos vales (COURBOULEX, 1974).

2- Na zona ocidental dominam essencialmente as colinas de vertentes suaves e cimos aplanados. Aqui, sobre o maciço de rochas cristalinas, desenvolvem-se as formações da Orla Meso-Cenozóica. A base da Orla é constituída pela Formação triásica "Grés de Silves", com rochas mal lapidificadas - conglomerados, arenitos, pelitos e siltitos - em alternâncias sequenciais sucessivas; passam superiormente a margas, calcários e calcários dolomíticos, atribuídos ao Jurássico inferior. Este surge principalmente nas zonas de cumeeira do lado oeste da bacia do Cértima apresentando fácies dolomíticas, calcárias e margosas em articulação sequencial (BARBOSA, 1981). A série sedimentar do Cretácico apresenta um grande

desenvolvimento na margem esquerda do rio Cértima. Inicia-se por uma formação gresosa, que assenta discordantemente sobre o Jurássico inferior, e passa superiormente à Formação carbonatada (BARBOSA, 1981), que é do Cretácico superior.

No topo há os depósitos pliocénicos e quaternários, que são fundamentalmente constituídos por sedimentos arenosos e conglomeráticos pouco consolidados.

## **1.2 - Objectivos**

Constituem objectivos principais do trabalho em curso as seguintes questões:

- Caracterização mineralógica, química e textural das partículas constituintes dos sedimentos do leito dos rios Águeda e Cértima. Procura-se obter um espectro da variação ao longo dos cursos de água desde a nascente e também de variações sazonais.
- Caracterização química dos iões presentes na carga dissolvida.
- Determinação de poluentes inorgânicos, em particular metais pesados nas cargas sólida e dissolvida, e respectiva comparação.
- Construção de um modelo que determine o papel dos sólidos em suspensão no transporte fluvial de poluentes inorgânicos, atendendo à hidrologia, geologia (fontes de sedimentos), ocupação de solos e "inputs" industriais na bacia hidrográfica.

## **2- METODOLOGIAS**

### **2.1 - Rede de amostragem**

Na figura 1, estão representadas as estações onde foi feita a amostragem ao longo dos rios Águeda e Cértima.

Foram seleccionados, no total, 19 pontos de amostragem: 9 no rio Águeda e 10 no rio Cértima e seus tributários.

A selecção dos pontos de amostragem foi feita para abranger um amplo conjunto de ambientes geológicos e as diversas ocupações e usos de solos, evidenciando-se também a influência da confluência dos tributários. A acessibilidade foi considerada para criar a rede.

Em cada um dos pontos de amostragem foram retiradas, em cada colheita, três amostras de água e uma de sedimentos. No rio Águeda foi ainda colhida uma amostra para a análise TOC. A amostragem foi iniciada em Maio de 1995, restringindo-se ao rio Águeda. Em Julho de 1996 foi alargada passando a integrar a rede então definida para o rio Cértima, terminando em Julho de 1997. A periodicidade de colheita foi aproximadamente bimensal atendendo sempre às condições climáticas (períodos de precipitação intensa, períodos secos). Tentou-se obter um espectro sazonal representativo das condições após escoamento em caudal máximo e mínimo.

### **2.2 - Amostragem e análises "in situ"**

As amostras de água recolhidas foram armazenadas em frascos de polietileno, previamente lavados com ácido; a amostra para análise TOC, com 100ml, que foi armazenada num frasco de vidro castanho. Uma das amostras (250 ml) foi apenas filtrada com um filtro Whatman de 0.45 µm. Uma segunda (100ml) foi filtrada e acidificada com HNO<sub>3</sub>, com uma concentração 0,1 % V. Uma terceira amostra (100ml) foi colhida para determinar a

alcalinidade, tendo o cuidado de encher bem o frasco e rolar muito bem para evitar o escape de gases.

Foram feitas medições dos parâmetros físico-químicos “in situ”: pH, Eh, condutividade eléctrica, temperatura e oxigénio dissolvido.

As amostras de sedimentos, com cerca de 500-1000g, foram colhidas a cerca de 1-2m da margem, tentando assim obter uma amostra o mais representativa possível dos sedimentos do leito do rio, e armazenadas em sacos de plástico, devidamente fechados e identificados.

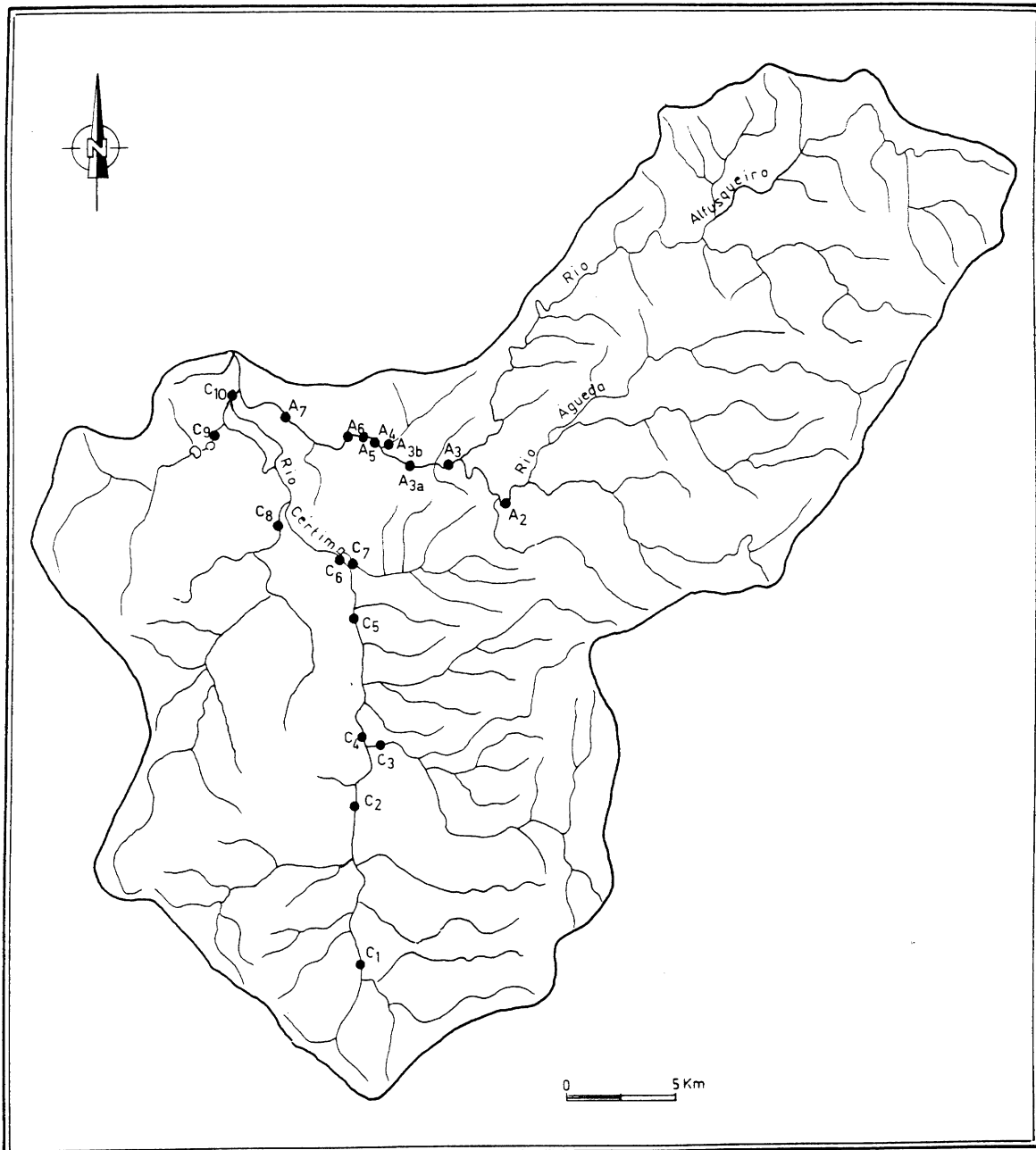


Figura 1- Localização da rede de amostragem ao longo dos rios Águeda e Cértima.

## 2.3 - Técnicas de análise em laboratório

### 2.3.1 - Sedimentos

1- A separação da fracção <63 µm foi feita por via húmida, com auxílio de peneiros e água desmineralizada.

2 - A dimensão das partículas constituintes dos sedimentos foi determinada por um granulómetro laser Coulter LS 130.

3- Para a identificação dos minerais argilosos separou-se, a fracção < 2 µm, por método gravimétrico.

3.1- Os agregados orientados foram analisados num difractómetro de raios X Siemens. Os minerais argilosos foram identificados a partir dos difractogramas normal, glicolado e aquecido, de acordo com o método descrito por WEIR *et al.* (1975).

4- Para a análise mineralógica da amostra total (fracção <63 µm), determinação da composição química (elementos maiores e elementos traço) e extracção sequencial, a dimensão das partículas constituintes da amostra foi reduzida a 50 µ, utilizando um Fritsh P5 "planetary ball mill".

4.1- A análise mineralógica foi feita por DRX; os minerais foram identificados utilizando uma escala de factores H, relacionados com a altura a partir do nível de base de cada pico, calibrada para o DRX Siemens, de acordo com o método descrito por HOOTON e GIORGETTA (1997).

5- Para a determinação da composição química foram preparados agregados por pressão, e estas pastilhas foram analisadas em equipamento de FRX Philips.

### 2.3.2 - Água

1- Em laboratório e imediatamente após a colheita foi determinada a alcalinidade.

2- As análises de química da água realizadas foram: catiões e metais traço por ICPMS e os aniões por cromatografia iónica.

3- As análises TOC foram realizadas apenas para as amostras colhidas no rio Águeda, recorrendo a um analisador ASTRO II TOC que permitiu determinar o DOC e o C inorgânico.

## 3.- RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO

### 3.1 - Granulometria

Nos gráficos da fig.2 apresentam-se os resultados das análises granulométricas agrupadas em 6 classes. Em condições de caudal mínimo (período seco), a maior percentagem de sedimentos corresponde ao intervalo com uma dimensão compreendida entre 6,0-7,0 φ, ou seja silte fino. Quando o caudal é máximo, final do período húmido a percentagem de finos diminui e os sedimentos são, em maior percentagem, silte fino a médio. Atendendo aos parâmetros granulométricos, verificamos que o tamanho médio varia entre 6,14 φ a 7,27 φ durante o período húmido. No período seco a amplitude deste intervalo diminui passando a variar entre 6,52 φ a 7,21 φ. Os sedimentos são mal a muito mal calibrados (de acordo com a escala de FOLK e WARD, 1957). As distribuições granulométricas são assimétricas positivas, relativamente ao tamanho médio do grão, indicando uma abundância de material fino

correspondente à fracção argilosa. Não se verifica uma tendência para a diminuição da abundância de sedimentos mais grosseiros de montante para jusante, como se pode observar pela figura 2. Este facto pode ser atribuído à complexidade litológica da bacia e à presença da Pateira.

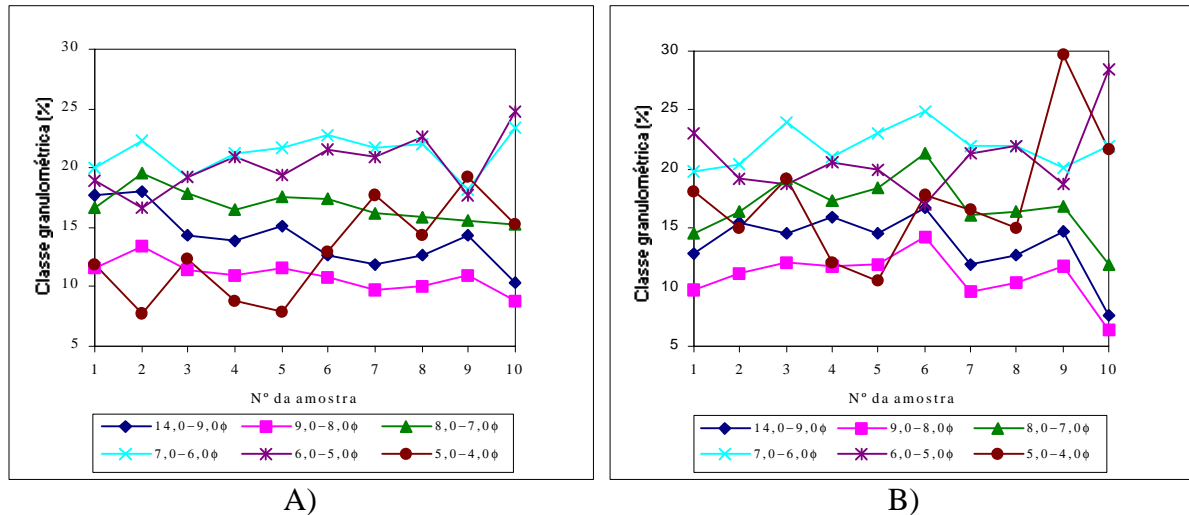


Figura 2- Distribuição granulométrica ao longo do rio Cértima, (A) período seco e (B) período húmido.

### 3.2.- Mineralogia

Os difractogramas obtidos por análise da amostra total revelam a presença constante de quartzo, argilas e micas, durante o período seco e o período húmido. Em relação aos restantes minerais, constata-se algumas diferenças quando se observam os dados obtidos em condições de caudal mínimo e de caudal máximo, como se pode observar nos gráficos da figura 3. A calcite não ocorre nos afluentes, que drenam os troços mais a montante com rochas do soco antigo, nem nos tributários que afluem directamente à Pateira de Fermentelos. É de assinalar a presença de gesso na estação situada após a Pateira.

A figura 3 apresenta também o conteúdo relativo em minerais argilosos na fracção <2μm. A ilite e a caulinite constituem a maior percentagem da fracção argilosa. Com uma abundância também significativa aparecem os interestratificados do tipo esmectite-montmorilonite ou esmectite-ilite (minerais expansíveis). A clorite está presente em quase todas as amostras, sendo por vezes difícil a sua semi-quantificação. Este facto estará relacionado com o elevado teor em Fe, que originam picos muito fracos. O baixo teor de clorite presente está relacionado com a sua baixa estabilidade em sedimentos fluviais.

### 3.3 - Composição química

Os elementos traço apresentam na maioria dos casos valores de concentração elevados se considerarmos como "background" os valores de concentração metais pesados compilados por TUREKIAN e WEDEPOHL (*in* SALOMONS et al. 1984). Destacam-se o chumbo, com valores que variam entre 62 e 2936 ppm, o crómio atinge os 754 ppm, o cobalto os 136 ppm, o cobre 288 ppm e o zinco 1554 ppm (fig. 4).

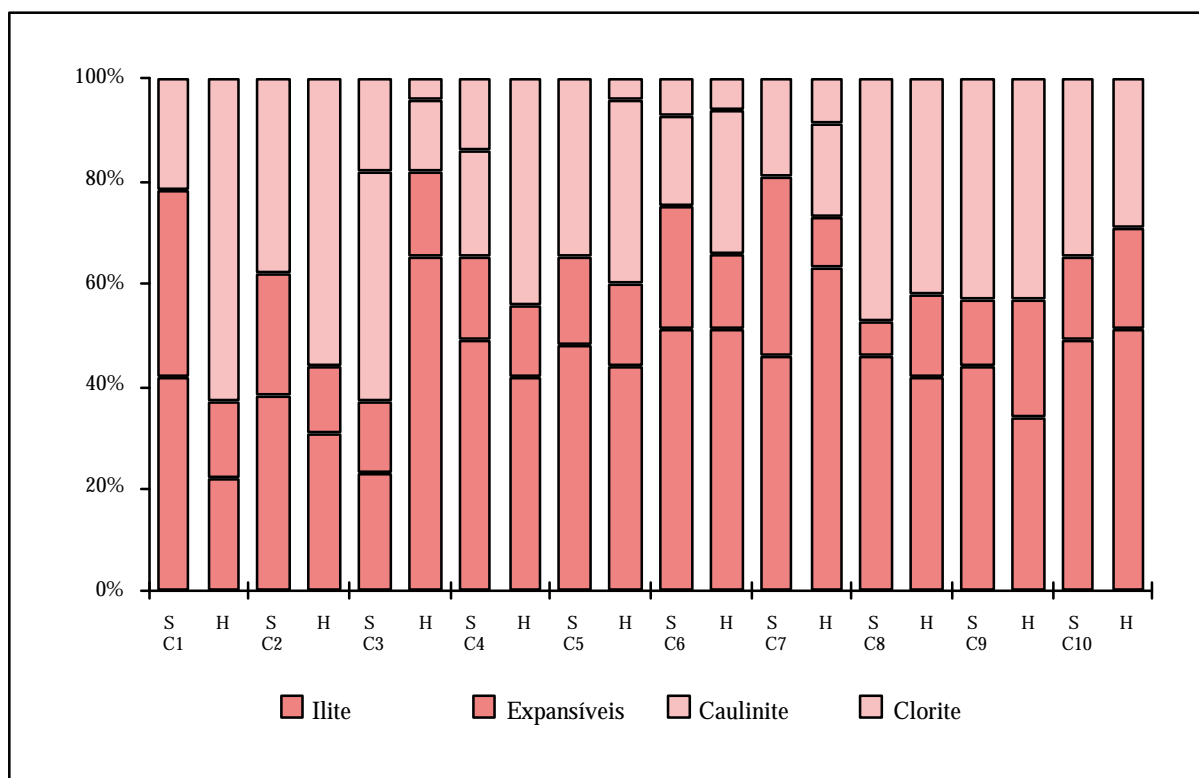
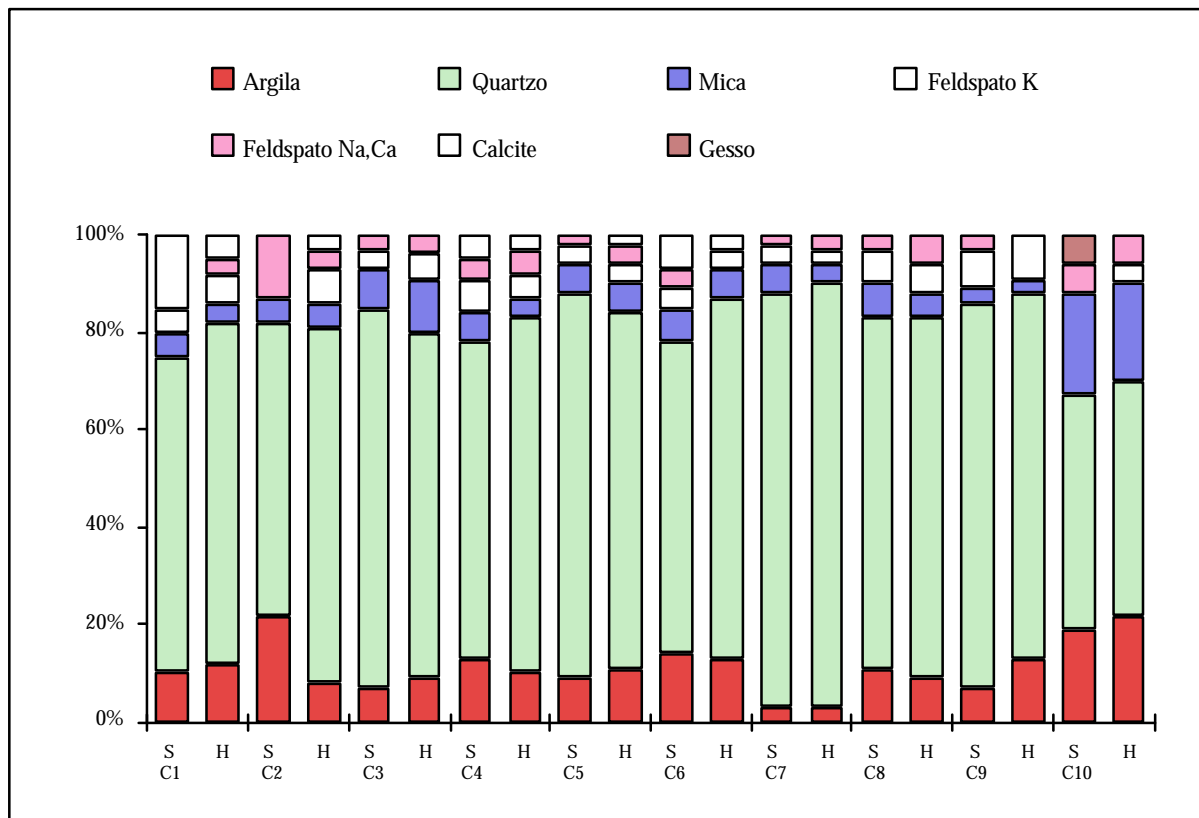


Figura 3- Composição mineral e da fracção argilosa, qualitativa e semi-quantitativa, dos sedimentos do rio Cértima, (S) período seco e (H) período húmido.

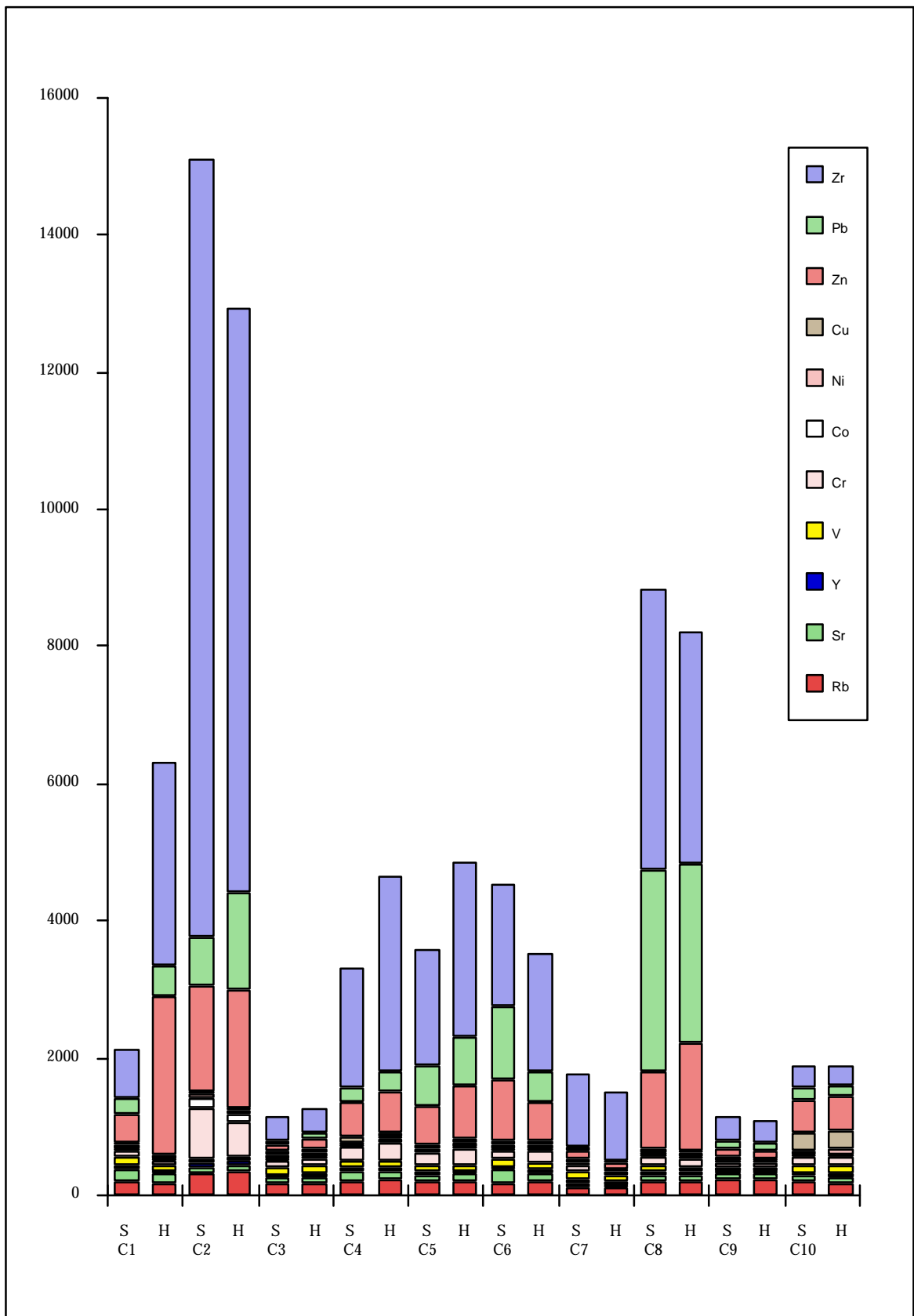


Figura 4- Composição química: elementos traço, dos sedimentos do rio Cértima, (S) período seco e (H) período húmido.

### 3.4 - Discussão de resultados

Da análise dos resultados expostos podemos constatar que: 1) o rio Levira (C8) apresenta taxas de poluição em Pb, Cr e Zn muito elevadas; 2) no Cértima, com a sucessão de estações C1, C2, C4, C5 e C6, há um aumento da poluição de Pb (20x) e Zn (9x) em relação aos valores naturais, com um máximo em C2. Esta tendência também se faz sentir no Co e no Cr; 3) em relação ao Cu só se verificam valores anómalos na estação C10; 4) a partir da estação C1 há um acréscimo dos teores de Fe até oito vezes o teor normal; 5) os teores de metais pesados variam entre 1000 e 15000 ppm, sendo muito influentes nesta dispersão o Zr, o Pb e o Zn; 6) há uma variação sazonal do final da estação seca para a estação húmida expressa por uma diminuição de ilite e aumento de clorite nos sedimentos do Cértima (C1, C2, C4, C5 e C6). Nos rios de montanha (C2 e C7) as relações são inversas. Nestas estações há influência do "bedrock" cristalino; 7) verifica-se uma tendência de decréscimo da caulinite, particularmente sensível entre C2 e C3, com correlativos acréscimos de ilite e clorite; 8) os maiores teores de clorite encontram-se nos sedimentos após a Pateira (C10) e nos sedimentos de montanha (C3 e C7); 9) Rb, Sr e Y estão ligados exclusivamente aos teores de feldspato; 10) numa perspectiva sazonal, na sequência C1, C2, C4, C5 e C6, há sempre aumento da fracção caulínítica do final da estação seca para a húmida e encontram-se correlativos acréscimos nos teores de Pb e Zn nos sedimentos. Parece clara a capacidade fixadora da caulinite sobre esses metais pesados. Em contraponto parece definir-se uma tendência de correlação entre os teores de Cr e as contribuições de interestratificados esmectite-ilite ou esmectite-montmorilonite; 11) os valores mais altos nos metais pesados Pb, Zn e Cr encontram-se em: C8→C2→C6→C5→C1→C4, ao longo do rio Cértima, com excepção de C8 localizada no rio Levira. No troço a jusante da Pateira (C10) são relevantes os teores de Cu e Zn e normais todos os outros, existindo também gesso e grandes teores de clorite. Este ambiente é propício ao Cu e Zn. A contribuição dos metais pesados parece mais filiável na poluição agrícola do que na industrial. São particularmente significativos os altos teores de metais pesados existentes no Cértima, nomeadamente na Curia (C2) e também no Levira (C8).

### AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao PRIS-Postgraduate Research Institute for Sedimentology da Universidade de Reading, Inglaterra, em especial ao Dr. Andrew Parker e à Dr<sup>a</sup> Joy Ray, pela disponibilidade de meios técnicos na realização das análises e obtenção de resultados, durante um estágio neste instituto.

### BIBLIOGRAFIA

BARBOSA, B. - Carta geológica de Portugal, 1/50 000, Notícia Explicativa da Folha 16-C, Vagos. Lisboa (Portugal), Serv. Geol. Portugal, 1981.

COURBOULEIX, S. - "Étude géologique des régions de Anadia et de Mealhada.I. Le socle, le primaire et le trias". *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, T. LVIII, Lisboa, 1974, pp.5-37.

FELTZ, H. R. - "Significance of bottom material data in evaluating water quality", in *Contaminants and sediments*, editado por Robert A. Baker, Michigan, Ann Arbor Science, 1984, pp. 271-287.

HOOTON, D. H.; GIORGETTA, N. E. - "*Quantitative x-ray diffraction analysis by a direct calculation method*", in *X-Ray Spectrometry*, vol.6, no. 1,1977, pp.2-5.

MARTINS, J. A.- *Contribuição para o conhecimento geológico da região do Caramulo*. Lisboa (Portugal), Junta de Energia Nuclear, 1962.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U.- *Metals in the Hydrocycle*. Berlin; Springer-Verlag, 1984.

WEIR, A. H.; ORMEROD, E. C.; EL MANSEY, I. M. I. - " Clay mineralogy of the western Nile Delta". *Clay Minerals*, **10**, 1975, pp. 369-386.