

sisippa 89

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTEGRATED APPROACHES  
TO WATER POLLUTION PROBLEMS

SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR DES SOLUTIONS INTÉGRÉES  
POUR DES PROBLÈMES DE POLLUTION DE L'EAU

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE SOLUÇÕES INTEGRADAS  
PARA PROBLEMAS DE POLUIÇÃO DA ÁGUA

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS  
DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CÁVADO

HEAVY METALS DISTRIBUTION IN THE SEDIMENTS  
FROM THE RIVER CÁVADO BASIN

Helena M. V. MONTEIRO<sup>(1)</sup>; Rui A. R. BOAVENTURA<sup>(2)</sup>

RE SUMO

Apresentam-se os resultados da primeira caracterização da contaminação dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio Cávado pelo cádmio, cobre, chumbo, crómio, níquel e zinco. Consideraram-se 20 estações de amostragem, 5 das quais localizadas em zonas aparentemente não poluídas, com o objectivo de se determinarem os teores de referência na bacia.

O trabalho de campo decorreu entre Setembro e Outubro de 1988, um período de baixos caudais e menores velocidades de escoamento, correspondendo os resultados obtidos a uma situação relativamente desfavorável.

Os metais foram doseados por espectrometria de absorção atómica na fracção granulométrica inferior a 63  $\mu\text{m}$ , após solubilização com uma mistura de  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  na proporção de 3:1. Paralelamente foi determinado o teor em matéria volátil na fracção seleccionada, tendo constituído um factor de normalização dos teores dos metais. Foram calculados factores e índices de contaminação para os locais analisados e identificadas as áreas mais contaminadas.

Palavras-chave: sedimentos, metais pesados, poluição, micropoluentes

ABSTRACT

The results of the first evaluation of the heavy metal contamination in sediments from the river Cávado basin are presented. Cadmium, copper, chromium, lead, nickel and zinc were determined in 20 sampling stations covering the main river and the most important tributaries.

---

(1) Licenciada em Farmácia, Assistente estagiária, - Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Porto, Portugal.

(2) Engenheiro Químico, Ph. D. em Poluição, Investigador auxiliar - Faculdade de Engenharia (FEUP), Porto, Portugal.

Five sampling stations were located in non-polluted areas in order to assess the natural background levels of heavy metals in the river basin.

The field work was carried out in September and October 1988, a period characterized by low discharges and flow velocities, then the obtained results correspond to an unfavourable situation.

Metals were analysed by AAS in the fraction with grain size less than 63  $\mu\text{m}$ , after solubilization with a mixture of HCl/HNO<sub>3</sub> in the proportion of 3:1. Volatile matter at 550 °C was also determined and was used to normalize the metal results.

Contamination factors, expressed as the ratio between metal concentrations and background levels, were calculated. The average value of the six contamination factors, in each station, considered as a metal pollution index, is also presented.

Key words: sediments, heavy metals, pollution, micropollutants

## 1- INTRODUÇÃO

O aumento de concentração de metais pesados em cursos de água que atravessam áreas industrializadas constitui uma preocupação generalizada, sobretudo devida à sua toxicidade. O carácter muitas vezes aleatório da descarga dos efluentes e as concentrações muito variáveis que se observam na água recomendam o uso de indicadores com capacidade de acumulação e integração temporal dos poluentes.

Os sedimentos são indicadores importantes da presença de elementos vestigiais na água e as concentrações aí detectadas reflectem a situação média na água do rio, ajudando a identificar as maiores fontes poluidoras. Os metais estão sobretudo adsorvidos ou retidos nas fracções mais finas dos sedimentos, associadas a partículas argilosas ou a matéria orgânica, pelo que é necessário fixar a fracção granulométrica a analisar. Tem sido recomendada (Groot *et al*, 1982) a fracção com granulometria inferior a 63  $\mu\text{m}$ .

O uso de sedimentos como indicadores ambientais em Portugal no que se refere à contaminação por metais pesados tem merecido o interesse de várias equipas de investigação, sendo de referir os trabalhos efectuados no estuário do Tejo (Carrondo *et al*, 1984), na ria de Aveiro (Hall *et al*, 1987), na albufeira de Miranda do Douro (Gonçalves *et al*, 1987), na ria Formosa (Benoliel *et al*, 1988) e na bacia hidrográfica do rio Ave (Gonçalves e Boaventura, 1988).

Relativamente à bacia hidrográfica do rio Cávado existe publicada alguma informação sobre a qualidade das águas superficiais (Gonçalves *et al*, 1987 ; Dias e Moura, 1987), mas os dados sobre metais pesados são praticamente inexistentes.

Sendo assim, a análise de alguns metais pesados em amostras de sedimentos da bacia permitirá a identificação de fontes de poluição industrial, a avaliação do impacto de efluentes industriais sobre os cursos de água, a selecção de áreas mais poluídas para uma vigilância de rotina da qualidade da água e a classificação do rio Cávado e principais afluentes no que respeita à contaminação metálica.

## 2- CARACTERIZAÇÃO GERAL DA BACIA

### 2.1 - Características físicas

A bacia hidrográfica do Cávado (Fig.1) tem uma área de cerca de 1590 Km<sup>2</sup> sendo os principais afluentes o rio Homem, com 48 Km, na margem direita e o rio Rabagão, com 45 Km na margem esquerda. O Cávado nasce na serra do Larouco e tem um comprimento de 129 Km.

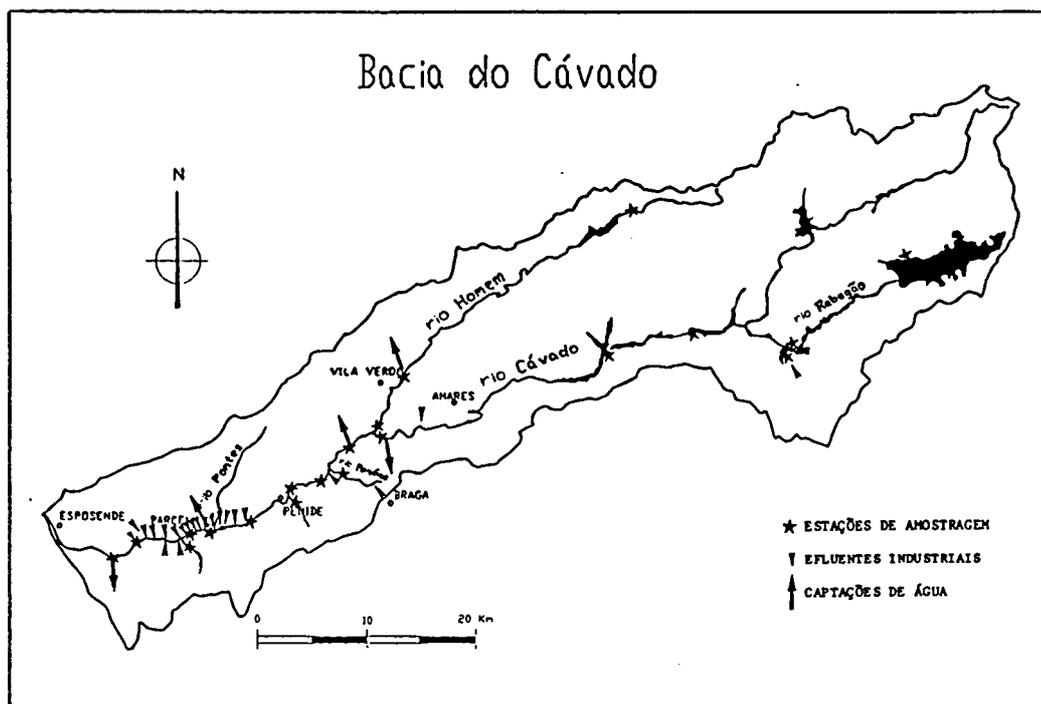


Fig.1 - Bacia hidrográfica do rio Cávado

O rio corre numa zona predominantemente granítica, com algumas manchas xistosas.

A cobertura florestal é sobretudo de resinosas. No alto Cávado existem grandes áreas incultas e no trecho inferior da bacia predominam as culturas da vinha e do milho.

### 2.2 - Actividade industrial

A actividade industrial é elevada no concelho de Barcelos, havendo ainda algumas unidades a montante, nas zonas de Prado e Padim da Graça (Fig.1). O sector mais importante é o da indústria têxtil, registando-se ainda a existência de fábricas de papel, de cerâmica, de produtos agro-alimentares e matadouros.

Pelo seu interesse para o estudo da contaminação dos sedimentos por metais pesados é de referir a existência das minas da Borralha, neste momento em inactividade, com águas de drenagem que atingem a albufeira da Venda Nova, no rio Rabagão.

De referir também que a ribeira de Panóias conduz para o Cávado parte dos efluentes domésticos e industriais da cidade de Braga.

### 2.3 - Captações de água

No rio Cávado há quatro importantes captações de água (Fig.1) para abastecimento domiciliário: no Marachão, para Esposende, em Barcelos, para a cidade, em Entrepontes, para Braga e em Prado, para esta vila.

Além disso, há no rio Homem uma captação para Amares e Vila Verde. Na área de Barcelos há algumas captações para abastecimento industrial.

### 2.4 - Drenagem de esgotos

O lançamento no rio de esgotos domésticos é feito ao longo de toda a bacia, sendo particularmente importantes os casos dos esgotos de Braga, parcialmente descarregados na ribeira de Panóias, e de Barcelos, lançados directamente no rio Cávado.

Relativamente aos efluentes industriais a contribuição mais importante provém das unidades têxteis do concelho de Barcelos que descarregam as águas residuais no Cávado ou no rib.<sup>o</sup> das Pontes, sem qualquer tratamento ou, em alguns casos, após decantação.

## 3 - AMOSTRAGEM E MÉTODOS

### 3.1 - Amostragem

As estações de amostragem (Fig. 1) foram estabelecidas tendo em conta as fontes de poluição conhecidas, captações de água e as zonas de confluência. Para não demorar excessivamente as operações de amostragem e reduzir custos, foram escolhidos locais de fácil acesso e em que a colheita do sedimento se podia fazer a partir de pontes, de açudes ou entrando directamente no rio.

Na albufeira da Caniçada (estação CV16) e na Ponte de Barcelos (estação CV04) só houve acesso a locais com sedimento relativamente recente e constituído sobretudo a partir da deposição de materiais arrastados das margens, pelo que não são representativos do grau de contaminação da água.

A campanha de amostragem decorreu entre Setembro e Outubro, de 1988 no total de 20 estações. As amostras foram colhidas com uma draga Ekman-Lenz ou com uma pá, sempre que era possível o acesso directo ao leito do rio, transferidas para sacos de plástico e congeladas até ao início do processo analítico.

### 3.2 - Preparação das amostras

As amostras de sedimento foram secas à temperatura ambiente e tamizadas com peneiros de abertura de malha 2 mm e 63  $\mu$ m. Considerou-se como sedimento a fracção inferior a 2 mm. As determinações analíticas foram executadas sobre a fracção de granulometria inferior a 63  $\mu$ m.

### 3.3 - Determinações analíticas

A partir da fracção seleccionada, previamente desidratada a 105 °C, determinou-se o teor de matéria volátil a 550 °C. Paralelamente, procedeu-se à sua solubilização com uma mistura de HCl (a 37%) e HNO<sub>3</sub> (a 65%), pré-análise, na proporção de 3:1, em miniautoclaves de teflon a 140 °C durante 4 horas.

O doseamento dos metais seleccionados foi realizado por espectrometria de absorção atómica, num espectrofotómetro IL-551. A análise foi efectuada com chama ar-acetileno nos doseamentos de cobre, níquel, chumbo e zinco e com chama de óxido nitroso-acetileno no doseamento do crómio. O cádmio foi analisado por EAA com chama ar-acetileno e por atomização electrotérmica com um atomizador electrotérmico IL-655. Foi utilizada correcção de fundo nos doseamentos de Cd, Ni, Pb e Zn.

## 4-RE SULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Granulometria

As fracções com granulometria inferior a 63 µm representam percentagens entre 0,2 e 37 % do sedimento (Fig.2). Encontram-se maiores percentagens de finos nas proximidades de açudes (CV04 e HM02) e nas albufeiras (CV16, CV18, RB03, RB04 e RB06). A estação LB01 localizada num pequeno afluente da margem esquerda apresenta também uma percentagem de finos significativa.

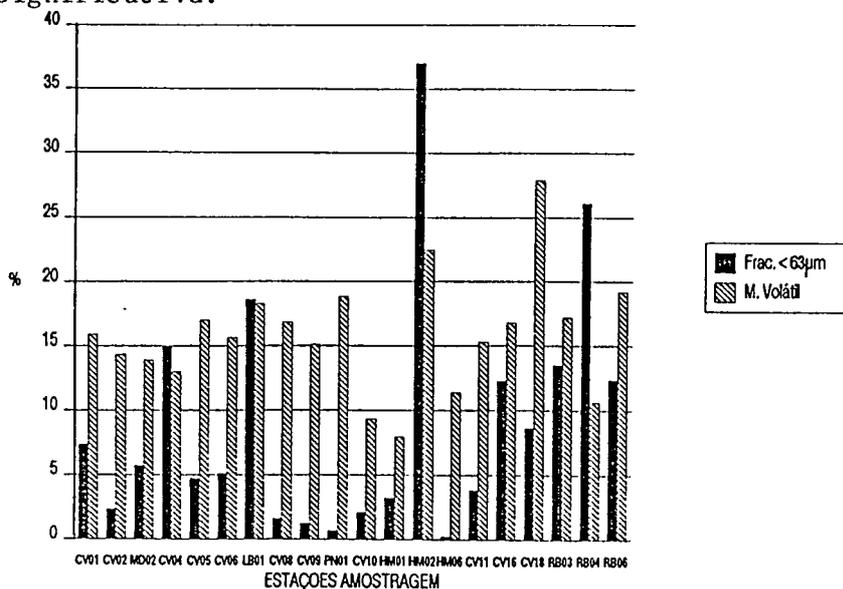


Fig.2 - Variação da % de finos e da matéria volátil (fracção < 63 µm)

### 4.2 - Matéria volátil

O teor de matéria volátil na fracção analisada oscilou entre 7,9% na estação HM02 e 27,9% na estação CV18 com uma média de 16,1% no rio Cávado, 13,9% no rio Homem e 15,6% no rio Rabagão (Fig.2).

Estes valores são ligeiramente mais elevados do que os encontrados anteriormente na bacia do Ave (Gonçalves e Boaventura, 1988), respectivamente, 12,9% em 1985 e 11,6% em 1986, e são o resultado das menores velocidades de escoamento nas albufeiras do sistema Cávado-Rabagão.

#### 4.3 - Metais

##### 4.3.1 - Evolução das concentrações

É prática corrente normalizar as concentrações dos metais tomando como referência um elemento representativo da fracção fina do sedimento. O elemento mais vulgarmente utilizado é o Al (Cauwet *et al*, 1980; Salomons, 1981) embora as melhores correlações, quando se analisa um dado local, sejam obtidas tomando como referência a matéria volátil (Robbe, 1984).

Assim, seguindo uma metodologia já utilizada em estudos anteriores (Gonçalves e Boaventura, 1988), foram calculados os teores dos metais relativamente à matéria volátil, apresentando-se no Quadro 1 os respectivos resultados. Na Fig.3 pode observar-se a evolução das concentrações ao longo do rio Cávado e dos afluentes estudados (ribeira de Medros - MDO2; ribeira da Labriosca - LB01; ribeira de Panóias - PN01; rio Homem - HMO1, HMO2 e HMO6; rio Rabagão - RB03, RB04 e RB06).

Quadro 1 - Concentração dos metais referidas à matéria volátil na fracção  $63 < \mu\text{m}$

Estação	Cd mg/Kg MV	Cr g/Kg MV	Cu g/Kg MV	Ni g/Kg MV	Pb g/Kg MV	Zn g/Kg MV
CV01	11,63	0,25	1,48	0,12	0,38	1,25
CV02	10,10	0,24	2,63	0,14	0,42	1,77
MDO2	2,05	0,33	1,31	0,07	0,28	0,94
CV04	4,14	0,19	0,87	0,09	0,30	0,99
CV05	12,94	0,27	2,85	0,15	3,08	1,66
CV06	12,81	0,31	2,45	0,14	0,50	1,75
LB01	6,29	0,21	1,65	0,13	2,16	1,35
CV08	3,68	0,35	2,18	0,15	4,86	1,13
CV09	10,26	0,52	2,89	0,20	0,61	2,36
PN01	3,56	1,44	3,81	0,38	0,67	2,46
CV10	7,90	0,46	1,49	0,24	0,62	1,60
HMO1	2,87	0,29	0,89	0,10	0,83	1,53
HMO2	1,38	0,12	0,41	0,06	0,22	0,57
HMO6	1,83	0,66	0,14	0,34	0,31	1,06
CV11	14,35	0,19	2,20	0,10	0,39	1,29
CV16	1,64	0,20	0,26	0,09	0,40	0,69
CV18	6,79	0,05	1,77	0,03	0,20	0,68
RB03	13,99	0,17	8,15	0,09	0,71	1,20
RB04	10,40	0,22	9,44	0,16	0,95	1,65
RB06	1,26	0,12	0,49	0,05	0,18	0,48

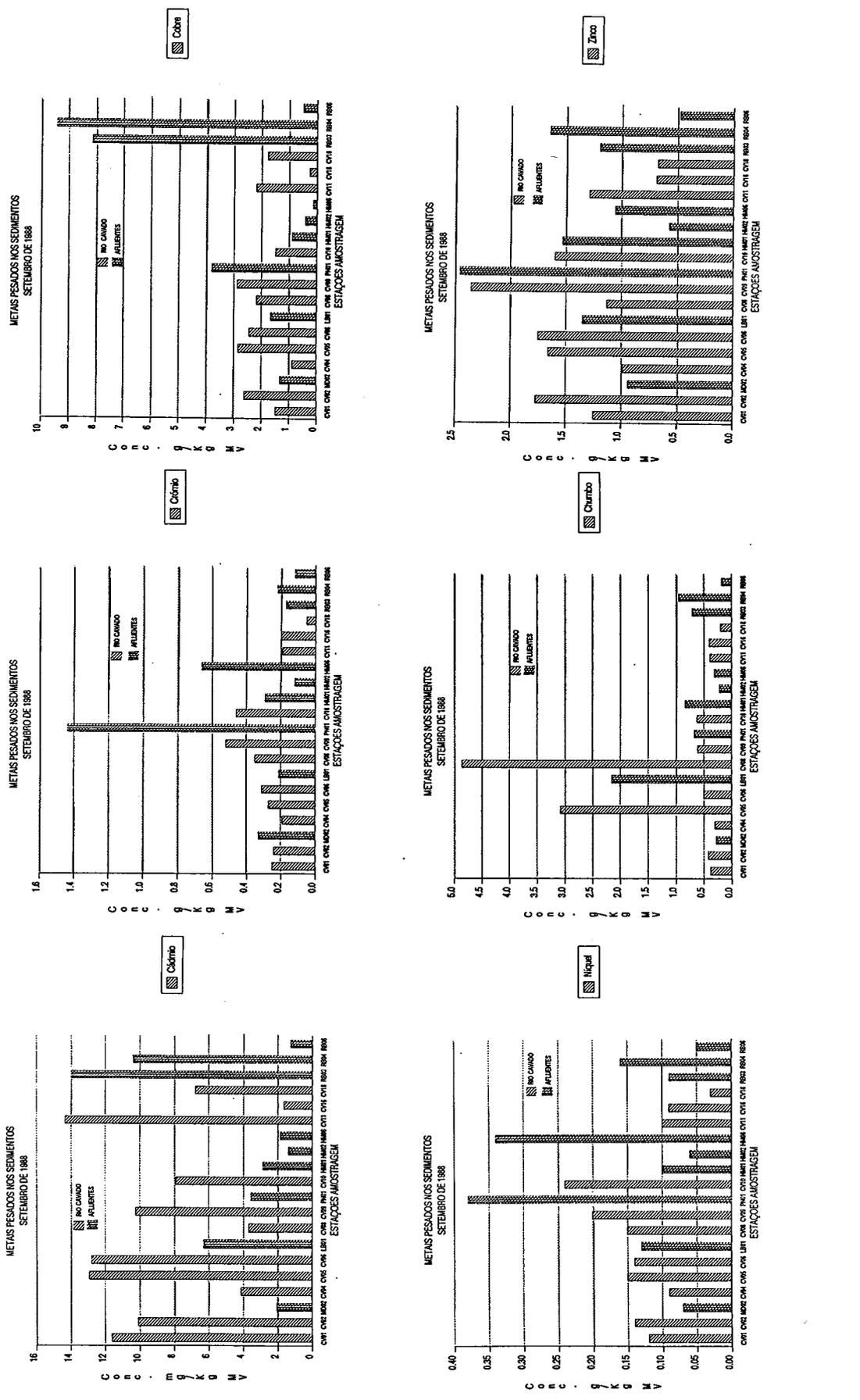


Fig.3 - Evolução das concentrações dos metais nos sedimentos (fracção < 63µm)

Verifica-se que o rio Rabagão, a partir da albufeira da Venda Nova (estação RBO4), apresenta valores elevados de cádmio e cobre, em resultado da descarga de águas das minas da Borralha na margem esquerda desta albufeira, num local já relativamente próximo da barragem.

A contaminação da água pelo cobre é, no entanto, muito atenuada no rio Cávado (albufeira de Salamonde), a jusante da confluência do Rabagão. Foi ainda detectado um teor de cobre relativamente elevado nos sedimentos da ribeira de Panóias (PN01), onde são descarregados parte dos esgotos domésticos e águas residuais industriais da área urbana de Braga.

O efeito dos altos teores de Cd encontrados na albufeira da Venda Nova sobre o rio Cávado é acentuado. De facto, com excepção das estações CV04 e CV16 (Ponte de Barcelos e albufeira da Caniçada), que não devem ser consideradas nesta análise pelas razões apontadas anteriormente, verificam-se, embora com algumas oscilações, teores elevados de cádmio até à foz.

O níquel apresenta concentrações mais elevadas na foz do Homem (HM01) e na ribeira de Panóias (PN01). Enquanto que no primeiro caso não há conhecimento de fontes poluidoras industriais a montante, pelo que se supõe que os valores encontrados estarão relacionados com a composição mineralógica dos sedimentos, no segundo trata-se de uma contaminação de origem industrial na cidade de Braga.

Situação muito semelhante ocorre para o crómio.

Relativamente ao chumbo encontraram-se os maiores valores nas estações CV05 (Barcelos), LB01 (ribeira da Labriosca) e CV08 (Pousa). Admite-se que nas estações do rio Cávado possa haver influência de efluentes industriais de Barcelos e de Padim da Graça; a origem da presença de chumbo na estação LB01 não está neste momento ainda esclarecida.

O teor de zinco ao longo do rio parece estar relacionado quer com a descarga das águas das minas da Borralha, na albufeira de Venda Nova, quer com os efluentes industriais de Braga, através da ribeira de Panóias. Neste segundo caso é nítida a influência sobre o Cávado, a jusante. Tal como acontece com o crómio e níquel, a foz do rio Homem apresenta teores de zinco mais elevados do que seria de esperar, dado não se conhecerem actividades industriais poluentes, a montante.

#### 4.3.2 - Teores de referência

Têm sido referidos (Robbe, 1984) vários métodos para a determinação dos teores naturais ou teores de referência,  $C_R$ , dos metais em sedimentos de uma bacia hidrográfica. Neste estudo os teores de referência (Fig.4) foram calculados como a média aritmética das concentrações obtidas em locais não contaminados, analisando independentemente cada um dos metais.

O número de resultados considerados para o cálculo da média variou entre 6, para o Cd, Cu e Zn, e 11 para o Cr. Os elementos mais abundantes na bacia são o Zn e Cu e o mais escasso é o Cd.

#### 4.3.3 - Factores de contaminação e índice de poluição metálica

Calcularam-se, em cada estação de amostragem, factores de contaminação FC definidos como

$$FC = C_M/C_R$$

sendo  $C_M$  a concentração do metal e  $C_R$  a concentração de referência. Quando  $C_M < C_R$ , considerou-se  $FC=1$ . Apresentam-se no Quadro 2 e Fig.5 os valores obtidos.

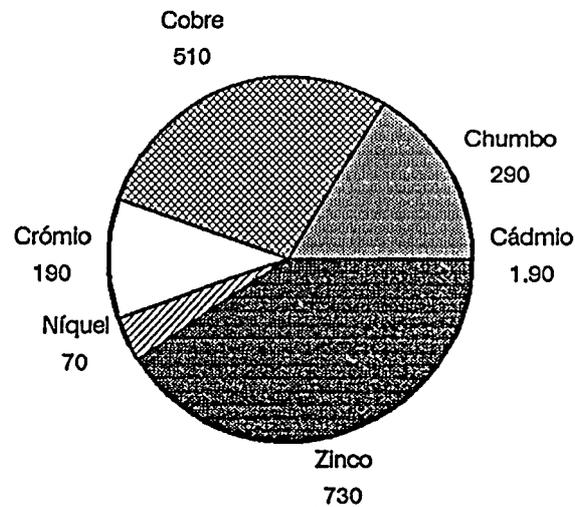


Fig. 4 - Teores de referência nos sedimentos (fracção < 63 µm), mg/Kg MV

Quadro 2 - Factores de contaminação e índice de poluição metálica

Estação	Factores de contaminação						IPM
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
CV01	6,1	1,3	2,9	1,7	1,3	1,7	2,5
CV02	5,3	1,3	5,2	2,0	1,4	2,4	2,9
MD02	1,1	1,7	2,6	1,0	1,0	1,3	1,5
CV04	2,2	1,0	1,7	1,3	1,0	1,4	1,4
CV05	6,8	1,4	5,6	2,1	10,6	2,3	4,8
CV06	6,7	1,6	4,8	2,0	1,7	2,4	3,2
LB01	3,3	1,1	3,2	2,1	7,4	1,5	3,1
CV08	1,9	1,8	4,3	1,9	16,8	1,8	4,8
CV09	5,4	2,7	5,7	2,9	2,1	3,2	3,7
PN01	1,9	7,6	7,5	5,4	2,3	3,4	4,7
CV10	4,2	2,4	2,9	3,4	2,1	2,2	2,9
HMO1	1,5	1,5	1,7	1,4	2,9	2,1	1,9
HMO2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
HMO6	1,0	3,5	1,0	4,9	1,1	1,5	2,2
CV11	7,6	1,0	4,3	1,4	1,3	1,8	2,9
CV16	1,0	1,1	1,0	1,3	1,4	1,0	1,1
CV18	3,6	1,0	3,5	1,0	1,0	1,0	1,9
RBO3	7,4	1,0	16,0	1,3	2,4	1,6	5,0
RBO4	5,5	1,2	18,5	2,3	3,3	2,3	5,5
RBO6	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

A média aritmética dos factores de contaminação representa um índice de poluição metálica, IPM, para o conjunto dos metais analisados (Robbe, 1984). No Quadro 2 pode observar-se a evolução deste índice de

poluição ao longo da bacia.

A albufeira do Alto Rabagão (RB06), a albufeira da Caniçada (CV16) e o rio Homem, junto da captação de água para Amares e Vila Verde, apresentam os mais baixos valores de IPM. Os valores mais elevados correspondem à albufeira da Venda Nova (RB03 e RB04), à ribeira de Panóias (PN01), à Pousa (CV08) e a Barcelos (CV05).

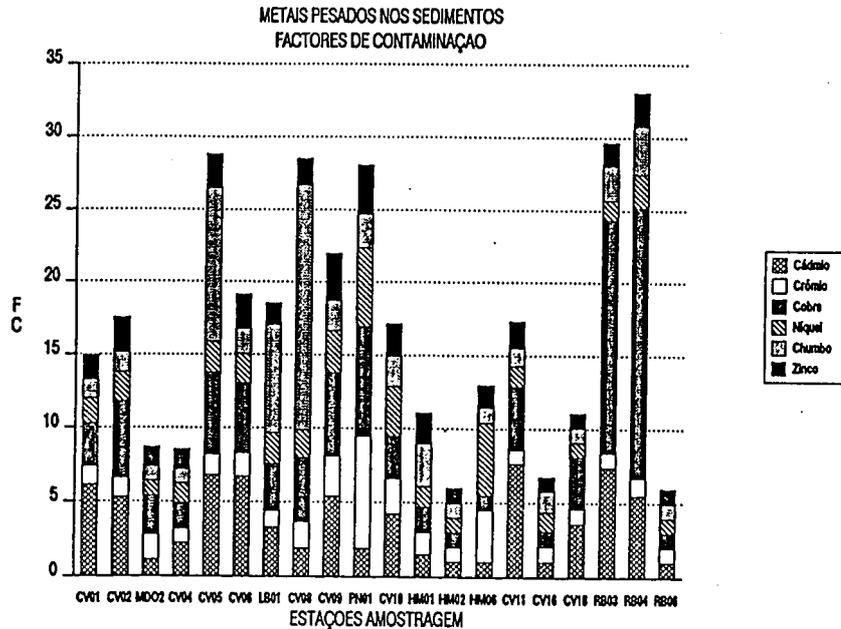


Fig.5 - Factores de contaminação na fracção <63 µm

## 5 - CONCLUSÕES

Esta primeira avaliação da contaminação metálica na bacia hidrográfica do Cávado usando a fracção fina dos sedimentos como indicador permitiu identificar as áreas mais críticas para uma intervenção futura. Os resultados devem ser porém, confirmados em novas campanhas e através de doseamentos directos na água, nas zonas mais poluídas.

Ressaltam da análise quatro casos que devem merecer atenção particular:

a) As águas de drenagem das minas da Borralha para a albufeira da Venda Nova, que contaminam (sobretudo com Cd e Cu) o Rabagão, até à foz, fazendo sentir-se ainda algum efeito no Cávado, após a confluência.

b) A ribeira de Panóias, para onde são enviados parte dos esgotos domésticos e efluentes industriais da área urbana de Braga (sobretudo de unidades de metalização aí instaladas).

c) A zona da Pousa, a jusante do Parque Industrial de Padim da Graça, onde apareceram teores anormalmente elevados de Pb.

d) A área da captação de água em Barcelos, com teores relativamente elevados de Cd, Cu e Pb.

Justifica-se, assim, um prosseguimento do estudo para uma avaliação mais precisa destas situações, incluindo a identificação das fontes poluentes.

## BIBLIOGRAFIA

BENOLIEL, M. J., VINHAS, M. T. e MATOS, M. M. - "Relationship of heavy metal concentrations with organic matter and fine fraction in sediments within Ria Formosa (Portugal)", in Heavy Metals in the Hydrological Cycle, ed. por M. Astrue e J. N. Lester, Selper Ltd, Londres, 1988, pp 513-518.

CARRONDO, M. J. T.; REBOREDO F.; GANHO, R. M. B. e OLIVEIRA, J. F. S. - "Analysis of sediments for heavy metals by a rapid electrothermal atomic absorption procedure", Talanta, 31, 7, 1984, pp 561-564.

CAUWET, G.; ELBAZ, F.; JEANDEL, C.; JOUANNEAU, J. M.; LAPAQUELLERIE, Y.; MARTIN, J. M.; THOMAS, A. - "Comportement géochimique des éléments stables et radioactifs dans l'estuaire de la Gironde en période de crue", Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, 27, 1980, pp 5-33.

DIAS, J. M. M. e MOURA, M. J. M. P. - Carta de Qualidade dos Rios da Região do Norte em 1986, MPAT, CCRN, 1987.

GONÇALVES, B.; SILVA, F. J.; BORGES, H. - Ações preparatórias para o estudo da qualidade da água na bacia do rio Cávado, Grupo de Estudos de Poluição, Depart. Eng. Química, Faculdade de Engenharia, Porto, 1987.

GONÇALVES, E. P. e BOAVENTURA, R. A. - Sedimentos como indicadores da micropoluição metálica na bacia hidrográfica do rio Ave - campanhas de 1985 (Verão) e 1986, Relatório 209/88-NHHF, LNEC, Lisboa, 1988.

GROOT, A. J.; ZSCHUPPE, K. H.; SALOMONS, W. - "Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments", Hydrobiologia, 92, 1982, pp 689-695.

HALL, A.; DUARTE, A. C.; CALDEIRA, M. T. M.; LUCAS, M. F. B. - "Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal", Sci. Total Environ., 64, 1987, pp 75-87.

ROBBE, D. - Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments, Rapport des laboratoires, Série: Environnement et génie urbain EG-1, LPCP, Paris, 1984, pp 81-83.

SALOMONS, W. - "Impact of civil engineering on the pathways of heavy metals from river to the Southern North Sea", in Proceedings of the International Conference "Heavy Metals in the Environment", C.E.P. Consultants, New York, 1981, pp 359-362.