

A Determinação de Micropoluentes em Águas Superficiais através dos Sedimentos ou de Plantas Aquáticas

Rui A. R. Boaventura ^a



Rui A. R. Boaventura

Licenciatura em Engenharia Química-Industrial, Universidade do Porto (1968).

Doutoramento em Engenharia Química, especialidade de Poluição, Universidade do Porto (1986).

Investigador auxiliar do Departamento de Engenharia Química da FEUP com trabalhos realizados nas áreas da "Desnitrificação biológica de águas e águas residuais", "Avaliação da qualidade das águas superficiais em bacias hidrográficas do Norte do País", "Escoamento e dispersão de poluentes em meios hídricos", "Indicadores de poluição", e "Caracterização e tratamento de efluentes industriais".

Actividade docente na opção de Poluição do curso de Engenharia Química da FEUP, Seminários e Projectos de Investigação.

Membro da Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, Sociedade Portuguesa de Bioquímica, Sociedade Portuguesa de Biotecnologia, do Conselho Consultivo da Revista "Futuro" e do Conselho Técnico e Consultivo da Comissão de Gestão Integrada da Bacia Hidrográfica do Ave.

Introdução

A determinação dos níveis de contaminação das águas superficiais por substâncias tóxicas tem merecido uma atenção crescente, quer por parte de entidades nacionais com responsabilidades na área do ambiente, quer por instituições internacionais, como a OMS [1], a UNESCO [2] ou a CEE [3]. Substâncias como os metais pesados ou compostos orgânicos

de síntese aumentam sem cessar, embora as suas concentrações sejam de um modo geral baixas, o que dificulta a respectiva determinação na água. De facto, concentrações já importantes do ponto de vista toxicológico rondam muitas vezes os limites de detecção dos métodos analíticos mais comuns, ocasionando dificuldades na reprodutibilidade, na eliminação de interferências, na preservação das amostras e na prevenção de contaminações, quer na fase de amostragem, quer durante o processo analítico. Por outro lado, a introdução dos micropoluentes no meio hídrico faz-se muitas vezes de forma irregular, em resultado, por exemplo, do carácter aleatório das descargas industriais, da variabilidade das condições meteorológicas ou da existência de novos focos de poluição, nem sempre referenciados.

Põe-se, assim, o problema de escolher um suporte analítico, que não a água, vivo ou inerte, com capacidade para fixar e acumular as substâncias tóxicas, tornando mais fácil a detecção dos poluentes e integrando as flutuações temporais de concentração no meio hídrico. Como suportes vivos têm sido utilizados peixes, moluscos e plantas, enquanto os materiais em suspensão ou os sedimentos constituem reservatórios inertes também largamente estudados.

O uso de plantas, em particular briófitas aquáticas, e de sedimentos como indicadores da contaminação por metais pesados em bacias hidrográficas do Norte do País tem conduzido a alguns resultados interessantes, por exemplo, na identificação dos focos de poluição e dos trechos de rio em situação mais crítica e na proposta das medidas correctoras mais urgentes.

Sedimentos

Os sedimentos, constituídos a partir da deposição de materiais em suspensão presentes nas águas naturais, possuem uma elevada capacidade de acumulação e integração de micropoluentes, em particular de metais pesados.

A capacidade de fixação depende de vários factores, uns relacionados com a qualidade físico-química da água e outros com a natureza mineralógica e as características granulométricas, físicas e químicas dos próprios sedimentos. É por esta razão que, por exemplo, se selecciona habitualmente para análise uma determinada fracção granulométrica do sedimento ou se exprimem os resultados relativamente a

^a Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

um «elemento» de referência. Este «elemento» deve ser representativo da fracção fina do sedimento, que possui uma maior capacidade de concentração dos poluentes, sendo corrente a escolha da matéria volátil ou do alumínio.

O facto da fixação ou posterior libertação depender das características físico-químicas do meio hídrico que está em contacto com o sedimento justifica uma clara identificação dos parâmetros mais relevantes nesse processo, dos mecanismos envolvidos e dos efeitos produzidos. Um conhecimento aprofundado destes aspectos permitirá comparar teores de poluentes acumulados em sedimentos provenientes de diferentes locais e determinar, a partir deles, os níveis médios de contaminação da água. Este aspecto é importante dadas as dificuldades analíticas associadas quer aos baixos teores normalmente presentes, quer à variabilidade temporal dos fluxos poluentes.

Outra questão a considerar no estudo dos metais acumulados nos sedimentos é a toxicidade potencial que se pode manifestar, por exemplo, através de uma solubilização directa, por alterações químicas no meio hídrico, ou indirecta, por acção de plantas ou animais. Esse perigo potencial depende da forma como os metais se encontram nos sedimentos, isto é, das espécies presentes; para a sua identificação recorre-se ao processo de extracções selectivas sequenciais.

Na aplicação do método há a considerar o trabalho de campo e o trabalho laboratorial. As estações de amostragem devem ser correctamente estabelecidas em função dos objectivos do estudo; as técnicas, equipamento e frequência de amostragem devem ser fixadas atendendo aos recursos humanos e materiais disponíveis, sem prejuízo dos objectivos previamente definidos; as amostras devem ser enviadas para o laboratório em recipientes de vidro ou plástico, conforme as determinações a efectuar, dentro de contentores refrigerados.

No laboratório, as amostras são tamisadas, por via seca ou por via húmida, sendo seleccionadas as fracções granulométricas para a caracterização analítica posterior. A tamisação por via húmida pode provocar a lixiviação quer dos constituintes presentes nas fracções de maior granulometria para as fracções mais finas, quer de metais que entram na composição da malha, da estrutura ou das soldas utilizadas nos peneiros. Este último inconveniente pode ser ultrapassado utilizando peneiros com armação e tela plástica, por exemplo, de nylon.

Uma prática usual é a tamisação das amostras previamente secas ao ar, seleccionando a fracção com diâmetro inferior a 63 μm .

A matéria orgânica, tal como a matéria argilosa, é um componente importante da fracção fina do sedimento, onde ficam acumuladas as maiores quantidades de poluentes. Há, por isso, vantagem em determinar a matéria orgânica, normalmente expressa como matéria volátil a 550 °C, que constitui um parâmetro de referência relativamente ao qual podem ser normalizados os resultados.

A ligação dos metais aos sedimentos depende das formas em que se encontra no meio aquoso, das partículas em suspensão, da estrutura dos próprios sedimentos e da comunidade bentónica. Podem ficar adsorvidos às partículas, permutados iónicamente, complexados com a matéria orgânica, coprecipitados com hidróxidos de Fe, Al ou Mn ou carbonatos de Ca

e Mg ou absorvidos na massa do sedimento. Numa situação de contaminação antropogénica, os metais (ou certos compostos orgânicos como os pesticidas ou PCB's) encontram-se sobretudo adsorvidos na superfície das partículas ou ligados à matéria orgânica.

A alteração das condições ambientais (pH, potencial redox, força iónica, capacidade de permuta iónica, teor de matéria orgânica) pode conduzir a uma alteração das formas ou fases em que os micropoluentes se encontram e a uma eventual libertação de formas solúveis, biodisponíveis, para o meio hídrico.

Em termos analíticos torna-se, de um modo geral, necessário solubilizar ou extrair os elementos a analisar. São vários os métodos susceptíveis de serem utilizados, visando alguns deles a determinação das espécies químicas existentes através de extracções selectivas sequenciais, enquanto que com outros se determinam os teores das formas mais ou menos fortemente ligadas à matriz, usando ácidos ou misturas ácidas e condições operatórias muito variáveis.

A determinação dos metais pode ser efectuada recorrendo a várias técnicas instrumentais, sendo as mais correntes em estudos ambientais a espectrometria de absorção atómica, a voltametria de redissolução anódica ou a espectrometria de massa com injeção por plasma. A voltametria é particularmente indicada se se pretende obter informação acerca das formas em que se encontra o determinando.

Briófitas aquáticas

A utilização de organismos vivos como indicadores de poluição apresenta não só as vantagens já referidas a propósito do uso dos sedimentos como fornece uma indicação directa da fracção biodisponível dos poluentes. Animais ou plantas constituem, por isso, um suporte complementar para a avaliação dos níveis de toxicidade nos meios hídricos.

As briófitas aquáticas começaram por ser utilizadas nos E.U.A. na prospecção biogeoquímica de minérios de urânio [4] e em estudos de impacto e programas de vigilância de efluentes de centrais nucleares [5]. Na Bélgica [6], França [7], Inglaterra [8] e Portugal [9] têm sido utilizadas na detecção de poluição por metais pesados em bacias hidrográficas.

Em cursos de água com velocidade elevada os musgos aquáticos revelam-se melhores indicadores que os sedimentos, cujas fracções mais finas são arrastadas pela corrente; em águas com forte contaminação orgânica, porém, as briófitas não são, de um modo geral, muito resistentes. Aparecem fixadas a suportes estáveis, como pilares e muros de pontes, penedos, açudes, raízes de árvores, etc., não sendo difícil a sua colheita. Devem procurar-se sobretudo os tufos de plantas jovens e proceder a uma lavagem cuidadosa no próprio local. No laboratório, as amostras são novamente lavadas, secas e solubilizadas, normalmente com HNO_3 diluído, a quente, em vaso fechado. A destruição da matéria orgânica não é completa mas verificou-se que isso não é indispensável à dissolução completa dos metais [10]. O doseamento é feito habitualmente por espectrometria de absorção atómica, com chama ou electrotérmica. A análise dos metais directamente nos musgos, sem solubilização, foi também efectuada, com

bons resultados, por espectrometria de fluorescência de raios X [11].

Aplicação à bacia hidrográfica do Ave

Caracterização sumária da bacia

A bacia hidrográfica do rio Ave (Figura 1) ocupa uma área de cerca de 1390 km², com uma elevada densidade populacional (entre 400 e 700 hab/km² nos concelhos a jusante de Fafe e Póvoa de Lanhoso [12], tendo como principais afluentes os rios Este, Pelhe e Pele, na margem direita e os rios Selho e Vizela, na margem esquerda. Há várias captações de água para abastecimento público, quer no curso principal, quer nos rios Este e Vizela e ainda captações para fins agrícolas e industriais. A actividade industrial é predominantemente têxtil, com descargas poluentes muito variáveis, o que recomenda o uso de indicadores com capacidade de acumulação e integração temporal das concentrações. De salientar ainda a existência de um conjunto apreciável de unidades industriais de metalização, na área de Braga (rio Este) e algumas fábricas de curtumes em Guimarães (rio Selho).



FIGURA 1
Bacia hidrográfica do rio Ave

Amostragem e métodos analíticos

A amostragem é realizada normalmente no fim da Primavera (caudais mais elevados) e no fim do Verão (caudais mínimos e situação mais crítica). As estações de amostragem (Figura 1) são seleccionadas tendo em atenção os focos de poluição, a inserção dos afluentes, as captações de água e a necessidade de se determinarem teores naturais, que constituem teores de referência, em zonas de cabeceira, não poluídas.

As amostras de sedimentos são secas à temperatura ambiente e tamizadas, retendo-se a fracção granulométrica inferior a 63 µm para determinação da matéria volátil por calcinação a 550 °C e dos metais, após solubilização com mistura de HCl e HNO₃, na proporção de 3:1.

Os musgos aquáticos são lavados com água destilada, secos a 60 °C durante 24 horas e solubilizados em miniautoclaves

de teflon, em meio nítrico 7,2 M, à temperatura de 140 °C, durante 4 horas.

O doseamento dos metais é feito por EAA com chama ou por atomização electrotérmica, quando necessário.

Resultados e discussão

A proposta relativa dos metais analisados em amostras provenientes de zonas não contaminadas (Figura 2) é semelhante nos musgos e sedimentos, sendo o Cd o elemento menos abundante e o Zn o mais abundante.

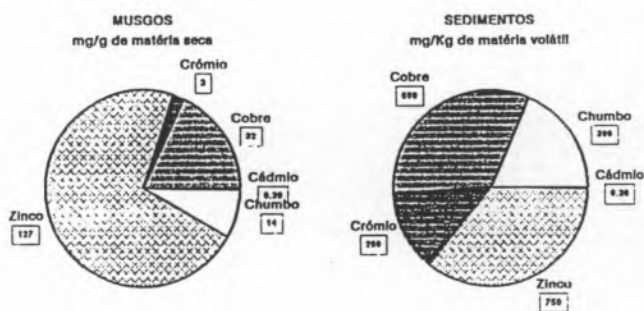


FIGURA 2
Teores naturais de referência

A razão entre os teores naturais obtidos nos sedimentos e musgos é baixa para o Cd e Zn (1 e 6, respectivamente), elevada para o Cr (com o valor de 93) e intermédia para o Cu e Pb. Parece, portanto, que o Cd e Zn estarão em formas mais biodisponíveis, quando comparados com o Cr, que estará em formas relativamente insolúveis.

Foram calculados para cada metal factores de contaminação, definidos como a razão entre o teor de metal no musgo ou sedimento e o teor de referência, apresentando-se alguns dos resultados obtidos nas Figuras 3 e 4.

Com excepção do Cd, a gama de variação dos factores de contaminação é superior quando se usam os musgos aquáticos como indicadores, o que permite uma melhor separação das zonas estudadas por classes de qualidade.

Os resultados indicam uma clara contaminação do rio Este por Cd, Cu, Pb e Zn. Os valores obtidos nas estações AV04 e AV01, respectivamente a montante e a jusante da foz deste afluente, mostram a influência desta contaminação sobre o rio Ave.

Outro foco de contaminação por metais pesados – neste caso, o crómio – ocorre no rio Selho, em resultado da descarga de efluentes de indústrias de curtumes, e no rio Pelhe, associado à descarga de efluentes têxteis.

O teor relativamente elevado de Cu nas estações AV04 e PH01 resulta também da descarga de águas residuais da indústria têxtil.

De referir que, enquanto as concentrações encontradas nas plantas dão uma indicação da fracção solúvel e biodisponível, os teores nos sedimentos resultam também de metais transportados pelas partículas em suspensão, após depo-

sitarem em locais com menores velocidades de escoamento. Alterações nas características químicas (por exemplo, uma variação do pH, da dureza, do potencial redox, etc.) da água podem, como se referiu, conduzir à solubilização dos metais imobilizados nos sedimentos e daí a importância das quantidades acumuladas nestes reservatórios, sobretudo quando se pensa na despoluição de um rio ou na acidificação do meio hídrico através das chuvas ácidas.

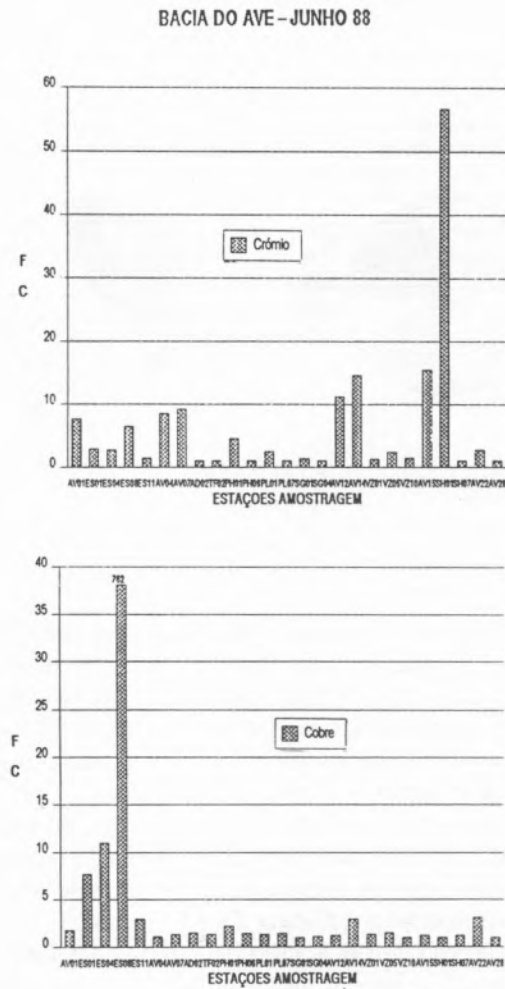


FIGURA 3

Factores de contaminação para o Cr e Cu, usando os sedimentos como indicadores

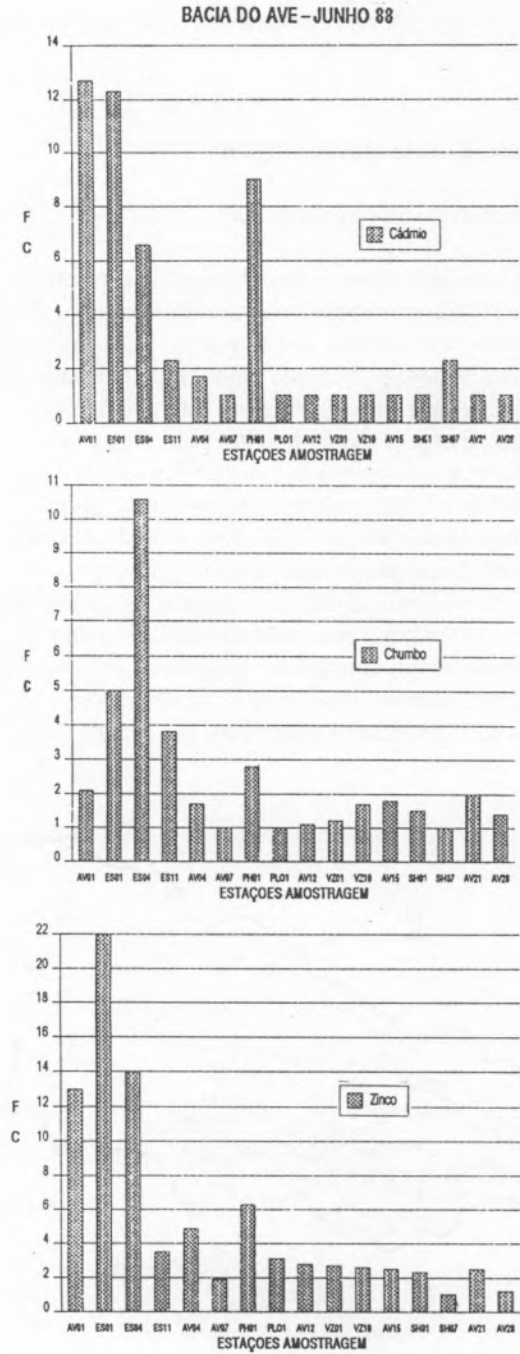


FIGURA 4

Factores de contaminação para o Cd, Pb e Zn, usando os musgos aquáticos como indicadores

Referências

[1] OMS (1984), «Guidelines for Drinking-Water Quality», OMS, Geneve.
[2] UNEP/WHO/UNESCO/WMO (1978 e 1981), «GEMS/WATER Operational Guide», WHO.
[3] Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1976), «Directiva 76/464/CEE relativa à poluição causada por certas substâncias perigosas lançadas no meio aquático», 4/05/76.
[4] Whitehead, N.E. and Brooks, R.R. (1969), «Aquatic bryophytes as indicators of uranium mineralization», The Bryol., 72, 501-507.
[5] Descy, J.P., Empain, A. et Lambinon, J. (1982), «Un inventaire de la qualité des eaux du bassin wallon de la Meuse (1976-1980)», Trib. Cebedeau, n° 463-464, 267-278.
[6] Empain, A. (1976), «Les bryophytes aquatiques utilisés comme traceurs de la contamination en métaux lourds en eaux douces», Mém. Soc. Roy. Bot. Belg., 7, 141-156.
[7] Mouvet, C. (1986), «Mousses aquatiques et métaux lourds. Exploitation

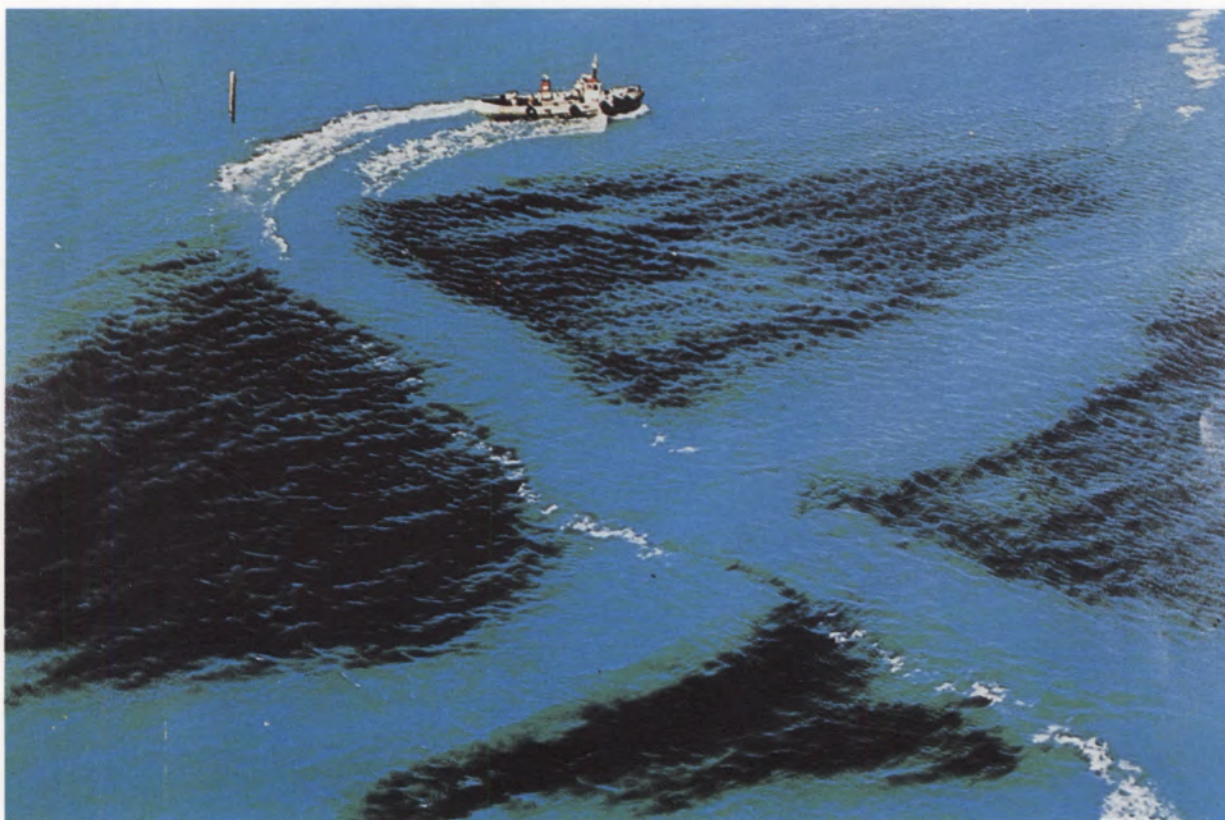
des résultats en Rhin-Meuse», Rapport de contrat à l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Metz.
[8] Say, P.J. and Whitton, B.A. (1983), «Accumulation of heavy metals by aquatic mosses – 1: *Fontinalis antipyretica* Hewd.», Hydrobiologia, 100, 245-260.
[9] Gonçalves, E.P.R., «Sedimentos e musgos aquáticos como indicadores da contaminação do meio aquático por poluentes metálicos», Centro de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Porto.
[10] Wehr, J.D. (1983), «Accumulation of heavy metals by aquatic bryophytes in streams and rivers in Northern England», Ph. D. Thesis, University of Durham, England.
[11] Satake, K., Say, P.J. and Whitton, B.A. (1981), «Use of X-Ray Fluorescence Spectrometry to study heavy metal composition of aquatic bryophytes», in «Heavy Metal in Northern England: Environmental and biological aspects», 147-152, University of Durham, England.
[12] LNEC (1986), «Caracterização Geral da Bacia Hidrográfica do rio Ave», Relatório 64/86-NH HF, LNEC, Lisboa.



Estocolmo – 13/11/1972

Estocolmo, 13 de Novembro de 1972: cinquenta e sete países subscreveram uma convenção internacional que estabelece as condições em que os efluentes industriais podem ser lançados no mar. As substâncias poluentes foram subdivididas em três categorias. A primeira compreende substâncias que é absolutamente proibido deitar ao mar. Entre estas estão os compostos de halogéneos, mercúrio, cádmio e seus derivados, petróleo bruto, gasolina, certos materiais plásticos e as substâncias radioactivas. A segunda categoria abrange substâncias que podem ser lançadas no mar só com uma prévia autorização especial: os produtos que contêm arsénio, chumbo, zinco, cobre, crómio, níquel, vanádio e seus derivados, cianetos e fluoretos e pesticidas.

G. Repossi, "Questioni di Vita o di Morte", Nardini, Florença



A "Peste" do Petróleo

A utilização maciça dos hidrocarbonetos como fonte de energia carece de transportes intercontinentais, desde os países produtores até aos países consumidores. Estes transportes têm dado origem a um fenómeno extremamente nocivo à vida nos mares. Logo que os petroleiros despejam a sua carga de petróleo bruto nos portos de destino, lavam os seus reservatórios na proximidade das costas. (...) O óleo expande-se à superfície da água e é transportado para muito longe pelas correntes, causando imensos danos. Cola-se às guelras do peixes e às penas das aves aquáticas, que morrem. As redes dos pescadores inutilizam-se e as praias contaminam-se.

W. Kuhnelt, "Ecologie Générale", Masson, Paris, 1969