

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da Remobilização de Metais de Sedimentos Contaminados na Bacia Hidrográfica do Rio Minho

Tese de Mestrado

De

Andreia Preciosa Lopes Pessoa

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

Realizado na

FEUP/LSRE



Orientador na FEUP: Doutora Cidália Botelho

Co-orientador na FEUP: Doutora Sílvia Santos



Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2011

Agradecimentos

Agradeço à Professora Doutora Cidália Botelho a oportunidade em realizar a minha dissertação num dos seus projectos, e por todo o apoio que me deu e tempo disponibilizado.

À Doutora Sílvia Santos, pelo incentivo, aconselhamento, confiança, disponibilidade e amizade que sempre demonstrou, e pela força que me transmitiu nos momentos em que tudo parecia perdido.

À Engenheira Liliana e D. Maria do Céu pela ajuda incansável durante a minha permanência no Laboratório de Ciências do Ambiente.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, ao seu Departamento de Engenharia Química e ao LSRE (Laboratório de Processos de Separação e Reacção) pelos meios disponibilizados.

Aos meus pais, irmão e avó gostaria de agradecer, do fundo do meu coração, aquilo que sou hoje, todos os valores que me transmitiram e educação. Assim como todo o amor, carinho e força que me deram para que nunca baixasse os braços quando a luta parecia perdida. À minha tia Arminda por todo o apoio que me tem dado desde a minha vinda para o Porto, estando sempre presente para me ajudar e apoiar.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes com palavras de afecto e coragem, em especial para aqueles que em dias de maior desânimo deixaram tudo para me trazer momentos de conforto e coragem.

Quero agradecer ao Valter pelo amor que sempre demonstrou e por ter acreditado sempre, mesmo quando eu já não acreditava.

Só com a ajuda de todos consegui alcançar esta meta. A todos um muito obrigado!

Resumo

Este trabalho surge no âmbito do projecto de cooperação transfronteiriça Espanha - Portugal, POCTEP_NATURA_MIÑO_MINHO 2009-2010. Teve como objectivo prever o risco de poluição das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Minho por metais existentes nos sedimentos. Foram seleccionados cinco locais de amostragem, três no Rio Minho (Frieira, Valença e Caminha) e dois nos Rios Tea e Louro (dois afluentes espanhóis). O procedimento de extracção sequencial proposto pelo Community Bureau of Reference (BCR) foi aplicado aos sedimentos recolhidos no sentido de estudar a distribuição dos metais (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn). A extracção sequencial é um método eficaz para avaliar a biodisponibilidade desses metais.

Dos resultados obtidos, concluiu-se que o crómio reflecte um maior risco de mobilidade para a fase líquida. Tendo em conta a quantidade relativa de metal na fracção permutável verifica-se um certo risco associado ao cádmio, seguindo-se o manganês e o zinco.

Palavras-chave : Sedimentos, Metais, Extracção Sequencial, Rio Minho.

Abstract

This work comes within the framework of the cooperation Project España - Portugal, POCTEP_NATURA_MIÑO_MINHO 2009-2010. The main aim is the prediction of the risk of pollution of Minho drainage basin surface waters by metals contained in sediments, Frieira, Louro, Tea, Valencia and Caminha, that revealed a high level of metal content in previous studies.

Five sampling sites were selected, three at Minho River (Frieira, Valença and Caminha) and two in Louro and Tea Rivers (Spanish tributaries). The sequential extraction procedure described by Community Bureau of Reference (BCR) was applied to the sediments samples to determine the extractable contents of Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. A sequential extraction method is an efficient method to predict the sediments release of metals into the water column indicating their potential bioavailability.

From the obtained results, it was concluded that chromium has a higher risk of mobility for the liquid phase. Considering the relative amount of the metals in the exchangeable fraction, it was still observed a certain risk associated with cadmium, followed by manganese and zinc.

Keywords: River Sediments, Trace Metal Distribution, BCR Sequential Extraction, Minho River.

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract.....	iv
Índice	v
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tabelas	vi
Notação e Glossário	vii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Trabalho	1
1.2 Objectivos	1
1.3 Sedimentos.....	1
1.4 Metais	2
1.5 Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Minho	5
2 Estado da Arte	7
3 Parte Experimental.....	9
3.1 Sedimentos.....	9
3.2 Procedimento de Extracção Sequencial	11
3.3 Métodos Analíticos	13
4 Resultados e Discussão.....	15
4.1 Sedimento de referência CRM 701	15
4.2 Sedimentos.....	17
5 Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro.....	25
6 Bibliografia	26
Anexo 1	28
Anexo 2.....	29

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Bacia hidrográfica da parte portuguesa do rio Minho (INAG, 2004).....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 - Localização esquemática dos pontos de amostragem dos sedimentos.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 3 - Localização dos pontos de monitorização (imagem obtida no Google Earth)</i>	<i>10</i>
<i>Figura 4 - Fotografias de locais de amostragem dos sedimentos: (a) Rio Louro, (b) Valença (Rio Minho), (c) Rio Minho, Frieira, (d) Rio Tea.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 5 - Distribuição dos metais Cu, Zn, Cr, Mn, Cd, Pb, Ni, Fe e Al pelas diferentes fracções do processo de extracção sequencial BCR para os vários sedimentos: (C) Caminha, (V) Valença (L) Louro, (T) Tea e (F) Frieira.</i>	<i>19</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 Reagentes utilizados no procedimento de extracção sequencial.</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 2 - Condições operacionais de EAA-Chama usadas na determinação de metais</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 3 - Condições operacionais de EAA-GC usadas na determinação dos metais</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 4- Teor de metais (\pmdesvio relativamente à média), em mg kg^{-1}, resultante da aplicação do processo de extracção sequencial ao sedimento de referência CRM 701.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 5 Teores totais de metais (m kg^{-1}) para os sedimentos analisados: valores obtidos no presente trabalho e valores obtidos por Santos et al. (2010).</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 6 Teores totais de metais (mg kg^{-1}) para os sedimentos analisados: valores obtidos no presente trabalho e valores obtidos por Santos et al. (2010) (Continuação).</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 7 - Critérios de qualidade para sedimentos de rio (valores de referência para o teor total de metais em mg kg^{-1})</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 8- Teor total de metais nas águas superficiais nos pontos de colheita dos sedimentos em estudo. Data da amostragem: 13 de Julho de 2010. (valores não publicados).....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 9 Valores de cada elemento metálico obtidos para Caminha, e respectivo desvio padrão.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 10 - Valores de cada elemento metálico obtidos para Valença, e respectivo desvio padrão. ..</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 11- Valores de cada elemento metálico obtidos para Frieira, e respectivo desvio padrão</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 12- Valores de cada elemento metálico obtidos para Louro, e respectivo desvio padrão.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 13- Valores de cada elemento metálico obtidos para Tea, e respectivo desvio padrão</i>	<i>31</i>

Notação e Glossário

EAA	Espectroscopia de Absorção Atómica
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i>
PBH	Plano de Bacia Hidrográfica
SEP	<i>Procedimento de Extracção Sequencial (Sequential Extraction Procedure)</i>
POCTEP	Programa Operacional de Cooperação Transfronteiriça Espanha-Portugal

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Trabalho

Este trabalho surge no âmbito do projecto de cooperação transfronteiriça Espanha - Portugal, POCTEP_NATURA_MIÑO_MINHO, intitulado “Valorização dos Recursos Naturais da Bacia Hidrográfica do Rio Minho”. Resultados prévios, obtidos em estudos desenvolvidos no âmbito do mesmo projecto, mostraram alguma contaminação metálica dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Minho. Para a avaliação do seu potencial efeito toxicológico, não basta determinar a concentração total de cada metal, é necessário conhecer a sua mobilidade para diferentes condições da fase aquosa. Nesse sentido, determinou-se, neste trabalho, o conteúdo extractável de Zn, Pb, Cu, Cr, Mn, Ni, Cd, Fe e Al, em diferentes amostras de sedimentos colhidos no troço internacional do Rio Minho e em alguns dos seus afluentes, usando o procedimento de extracção sequencial BCR-SEP (EUR 19775 EN, Rauret et al., 2001), proposto pelo *Community Bureau of Reference* (BCR, posteriormente denominado por *Standards, Measurement and Testing Programme*) da União Europeia.

1.2 Objectivos

O desenvolvimento deste trabalho teve como objectivo prever o risco de poluição das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Minho por metais existentes nos sedimentos, através de estudos de especiação dos metais pesados e avaliação da possibilidade da sua remobilização para solução. Com o uso da extracção parcial pretendeu-se obter informações sobre a mobilidade e disponibilidade dos diferentes elementos, consoante as alterações que ocorrem no meio ambiente ao qual os sedimentos estão expostos, e que podem conduzir à libertação de metais acumulados durante longos períodos de tempo.

1.3 Sedimentos

A preservação dos recursos de água tem sido uma prioridade ao longo dos anos. A contaminação destes meios por descargas industriais e domésticas é uma das grandes preocupações dos dias de hoje. Muitos contaminantes, nomeadamente metais pesados, quando libertados na água, podem ser absorvidos ou então ligados a partículas suspensas e consequentemente depositados no fundo destes ambientes.

Por serem considerados depósitos de contaminantes, os sedimentos têm uma influência directa na qualidade da água, sendo também uma fonte de poluição para a própria coluna de água (Roubicek, 2003). Tornaram-se, assim, numa ferramenta indispensável na avaliação dos poluentes no meio ambiente (Vieira, 2007).

Os sedimentos não devem ser somente vistos como ambientes de deposição de espécies químicas, mas sim como um compartimento aquático activo, com um papel fundamental na redistribuição dessas mesmas espécies na biota aquática (Bevilacqua et al., 2009). Neste contexto, é necessário dar especial atenção aos metais pesados, que não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo assim retornar à coluna de água devido a alterações que ocorram no meio ambiente e nas suas propriedades físico-químicas, tais como pH e potencial redox (Bevilacqua et al., 2009).

Citando Vieira (2007), a matéria constituinte do sedimento é proveniente da atmosfera, do solo, transportado pelas águas, e dos organismos vivos ou em degradação no sistema aquoso. Segundo Giannini e Riccomini (2000), os sedimentos podem ser classificados, em função do tamanho das partículas, nas seguintes categorias: argila (< 4 mm), silte (4-62 mm), areia (62-2000 mm) e cascalho (> 2000 mm). As partículas menores que 4 mm, designadas por fracção pelítica, são usualmente mais pobres em quartzo e feldspato potássico, porém mais ricas em argilas minerais do que as partículas maiores, silte e areia. A fracção pelítica é também enriquecida em ferro (minerais de óxido de ferro ou ferro associado a argilas) e em matéria orgânica (Rubio et al., 1991).

1.4 Metais

Os metais são substâncias presentes no nosso dia-dia, existem na natureza e são extraídos para serem usados como matéria-prima em processos de industrialização.

Quando existentes na água são resultado da lixiviação química das rochas, drenagens de água, escoamento das margens e descargas de águas residuais urbanas e industriais (Soares et al., 1999). São uma importante fonte de contaminação ambiental e dos seres vivos. Quando presentes em altas concentrações, podem retardar ou inibir o processo biológico aeróbio ou anaeróbio e serem tóxicos aos organismos vivos. Os metais acumulam-se no organismo das plantas e animais e através da cadeia alimentar podem alcançar o ser humano (Fulgencio, 2007).

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, os chamados metais essenciais (cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco), para a realização de funções vitais no organismo. Porém níveis excessivos desses elementos podem ser tóxicos. Existem outros metais que não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos; são os chamados metais não essenciais, sendo exemplos o Chumbo e o Cádmio (Olivier, 2008).

Neste trabalho foi estudada a remobilização de Alumínio, Cádmio, Cobre, Crómio, Ferro, Chumbo, Níquel e Zinco. A seguir é feita uma breve descrição acerca destes metais.

O alumínio é um metal leve, macio e resistente, de aspecto cinza prateado e abundante na crosta terrestre. A sua presença nos sedimentos deve-se, na grande maioria, a ser um constituinte dos minerais. Sendo no entanto um metal utilizado na produção de explosivos, na indústria dos transportes (material estrutural), em embalagens (latas), construção civil (janelas, portas) e em ferramentas (Klöppel et al., 1997), a sua introdução no ambiente pela via antropogénica poderá ser também considerável.

O cádmio é um elemento tóxico mesmo em concentrações baixas, e é bioacumulável (Alves, 2002). A mobilidade do cádmio é média em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. É muito solúvel a pH baixo. As suas principais barreiras geoquímicas devem-se à formação de quelatos com os ácidos húmicos e à sua adsorção pelas argilas (Reimann and Caritat, 1998). Os seus principais usos são nos cromados e niquelados, nas baterias de Ni-Cd, nas ligas, nas soldas, na indústria do plástico, entre outros.

O crómio é um elemento essencial para alguns organismos. A mobilidade do crómio é muito baixa em todo o tipo de ambientes (oxidantes, redutores, ácidos, neutros ou alcalinos). Os seus principais usos são nas ligas, no aço inoxidável, na cromagem, nos corantes, na cerâmica, na tinturaria, nos curtumes, nos vernizes de madeira, nos tijolos refractários e nas fitas magnéticas. As principais fontes ambientais deste elemento são as poeiras geogénicas, a meteorização das rochas, a indústria química, a fundição de aço, a combustão de gás natural, o petróleo e o carvão, a incineração de resíduos, alguns fertilizantes, entre outras (Reimann and Caritat, 1998).

O cobre é um metal maleável, dúctil e muito resistente à corrosão, apresenta alta condutividade térmica e eléctrica o que explica que seja um metal muito usado na indústria eléctrica (fios eléctricos). Além disso é usado em canalizações, nos corantes, nos bactericidas, nos fungicidas, nos insecticidas (Reimann and Caritat, 1998). A cor do cobre nativo é castanha avermelhada e, apresenta aspecto verde quando alterado devido ao contacto com o ar (Adriano, 1986). Os teores elevados de cobre são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas, como os argilitos e os xistos (Ribeiro, 2008). O cobre apresenta mobilidade média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor (Adriano, 1986). O cobre é um elemento essencial para todos os organismos, encontra-se em concentrações vestigiais em todas as formas de vida animal e vegetal, no entanto em doses elevadas pode causar danos para o fígado (Alves, 2002).

O ferro é o segundo metal mais abundante a seguir ao alumínio, sendo o quarto em abundância na crosta terrestre (Cotton et al., 1999). Este elemento tem propriedades magnéticas, é maleável, dúctil e apresenta na forma elementar uma cor prateada. Os teores elevados de ferro são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas como os

argilitos e os xistos. A mobilidade do ferro é muito baixa sob condições de oxidação e baixa em ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor (Reimann and Caritat, 1998). O ferro é um elemento essencial para todos os organismos, a falta de ferro pode provocar doenças no ser humano, por exemplo anemias, no entanto em doses elevadas torna-se tóxico. Actualmente os seus principais usos são no aço, na construção civil, na indústria de transportes, etc.

O manganês é um metal tóxico para os seres humano quando em concentrações elevadas, mas é um metal essencial para todas as formas de vida com funções estruturais e enzimáticas. Apresenta cor branca é um metal duro, frágil, refractário e facilmente oxidável (Reimann and Caritat, 1998)

O níquel apresenta uma cor branca prateada, é duro, brilhante, maleável, dúctil, resistente à corrosão, com propriedades magnéticas e com boa condutividade térmica e eléctrica (Adriano, 1986). A mobilidade do níquel é média sob condições de oxidação, elevada em ambiente ácido e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. O níquel é um elemento essencial para todos os organismos, embora seja propício a causar alergias. A sua carência em animais provoca retardamento no crescimento. No entanto alguns compostos são muito tóxicos (Reimann and Caritat, 1998). É utilizado principalmente em ligas metálicas especialmente no aço inoxidável, nas baterias, nos catalisadores, nas fitas magnéticas, entre outras aplicações.

O chumbo apresenta uma cor azul acinzentada, é muito dúctil, maleável e muito resistente à corrosão. Os teores naturais mais elevados de chumbo são essencialmente apresentados por alguns tipos de rochas, como os argilitos e os xistos e os granitos (Ribeiro, 2008). O chumbo é um dos metais que é acumulado ao longo da cadeia alimentar. O chumbo tem tendência a acumular-se nos ossos (Alves, 2002). A mobilidade do chumbo é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor. O chumbo é um metal tóxico, e não é um elemento essencial. É usado em baterias, nos agentes antidetonantes (gasolina com chumbo), na indústria do plástico, na indústria do vidro, nas ligas especiais, etc.

O zinco é um metal de cor branca azulada brilhante. É considerado um elemento essencial para todos os organismos, importante para as enzimas (Ribeiro, 2008). No entanto em doses elevadas torna-se tóxico. Está presente em rochas graníticas o que leva ao aparecimento deste nos meios aquáticos naturais e é detectado em todos os mamíferos (Alves, 2002). A mobilidade do zinco é elevada sob condições de oxidação em meio ácido e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. Os compostos com zinco são usados como aditivos nutricionais na suinicultura e na avicultura). Os seus principais usos são na galvanização, nas ligas, na indústria da borracha, nas baterias, nas tintas, no vidro, no plástico, nos

lubrificantes, na indústria farmacêutica, nos pesticidas, nos fungicidas, nos fertilizantes, na construção civil, entre outros (Reimann and Caritat, 1998).

1.5 Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Minho

O Rio Minho é um rio internacional que nasce em Espanha, na serra de Meira. Tem um percurso de 300 km, dos quais 230 km são em terras espanholas e cerca de 75 km servem de fronteira natural entre Portugal e Espanha, desde as confluências dos rios Trancoso e Barjas, até à foz, no Oceano Atlântico, onde desagua frente a Caminha e La Guardia.

A bacia hidrográfica do rio Minho, limitada a sul pela bacia do rio Lima e as ribeiras da costa atlântica, a sudeste pela bacia do Douro e a norte pelas bacias hidrográficas da costa norte de Espanha, cobre uma área total de 17 080 km², dos quais 1 934 km² correspondem à sub-bacia internacional. 95 % da área total da bacia situa-se em Espanha e os restantes 5% em Portugal.

A parte portuguesa da bacia hidrográfica do rio Minho (Figura 1), localiza-se no extremo noroeste de Portugal, entre as coordenadas 41°45' e 43°40' de latitude N e 6°10' e 8°55' de longitude W. Em Portugal esta é a segunda mais pequena bacia internacional, a seguir à bacia do Rio Lima.

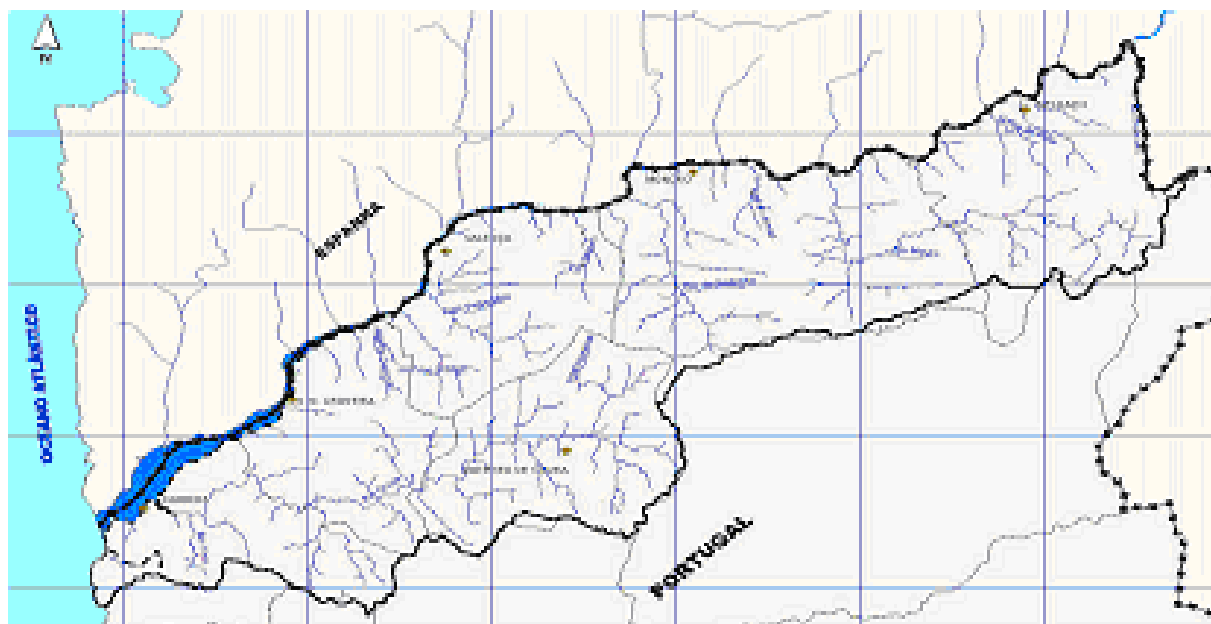


Figura 1 - Bacia hidrográfica da parte portuguesa do rio Minho (INAG, 2004)

Os principais afluentes do rio Minho são, em Espanha, os rios Sil (226 km²), Tea (411 km²), Avia (670 km²), Ferreira (266 km²), Ladra (886 km²) e Támoga (233 km²), na margem direita, e os rios Arnoya (725 km²) e Neira (832 km²), na margem esquerda. Os principais afluentes da bacia portuguesa são, de montante para jusante: Trancoso (26 km²), Mouro (141 km²),

Gadanha (82 km²) e Coura (268 km²). Ao troço internacional afluem, do lado espanhol e de montante para jusante, os Rios Deva, Tea, Louro, Cereixo de Briña e Tamuxe.

A Bacia Hidrográfica do Rio Minho encerra um conjunto relativamente diversificado de valores ecológicos. O Rio Minho foi inclusivamente identificado, pela Rede Natura 2000, como um sítio de importância comunitária. Estes valores ecológicos encontram-se associados fundamentalmente às áreas de conservação da natureza. A ocupação do solo no PBH do Rio Minho é predominantemente florestal e agrícola e os espaços artificializados têm vindo e a aumentar progressivamente (INAG, 2004).

2 Estado da Arte

Desde o ano de 1970 que procedimentos de extracção sequencial têm sido aplicados por vários laboratórios, a fim de obter informações sobre a mobilidade de metais pesados a partir de sedimentos poluídos (Fermin Lopez-Sanchez et al., 1998). O uso de extracção sequencial permite obter informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e química, mobilização e transporte de metais (Tessier et al., 1979).

Surgiram então vários esquemas para a extracção sequencial, baseados na mesma estratégia de dissolver o mais selectivamente possível as fracções de metais pesados em fases sequenciais.

Vários procedimentos e diferentes reagentes extractantes foram aplicados. A aplicação de procedimentos diferentes a um mesmo sedimento originava, no entanto, distribuições padrão das fracções de metais pesados não comparáveis. Assim, em 1987 o *Community Bureau of Reference* (BCR) lançou um programa para uniformizar a extracção sequencial para determinar metais em sedimentos e solos (Fermin Lopez-Sanchez et al., 1998).

Em 1992, quarenta laboratórios representativos no estudo de sedimentos e solos concordaram num procedimento de extracção sequencial em três passos, aqui designado por BCR-SEP. Deste programa resultou também a certificação de um material de referência (CRM 601). O CRM 601 é um sedimento de lago colhido em vários locais do lago Flumendosa (Itália), que permitiu validar a aplicação desta metodologia, BCR-SEP, a vários tipos de amostras (Fermin Lopez-Sanchez et al., 1998). O procedimento, de três passos, tem sido aplicado com sucesso a uma variedade de matrizes, incluindo sedimentos de lagos, lagoas e sedimentos marinhos, assim como lamas residuais derivadas de esgotos urbanos e solos industriais contaminados.

Recentemente, o processo de extracção sequencial foi sujeito a uma revisão e procedeu-se à certificação de um novo sedimento (CRM 701), colhido no lago Orta, Piemonte-Itália (Rauret et al., 2001).

O procedimento de extracção sequencial BCR-SEP tem sido aplicado em diversos estudos, na análise de sedimentos e solos.

Vieira (2007) apresenta uma revisão bibliográfica referindo vários estudos que empregaram a extracção sequencial para determinar as fracções físico-químicas com os quais os metais estão associados, citando trabalhos de Martin et al., (1998), Ariza et al., (2000) e Fernández et al., (2006).

Yao (2008) estudou sedimentos do lago Dongting, o segundo maior lago da China, usando o procedimento SEP-BCR. Os resultados mostraram factores elevados de contaminação representando um grande risco para o ambiente.

Ciceri et al. (2008) aplicaram o procedimento de extracção sequencial a três passos a uma massa de sedimentos bastante inferior (100 mg, mas mantendo a razão massa/volume) relativamente ao aconselhado pelo procedimento BCR (1 g). Verificaram que para massas muito reduzidas se obtêm recuperações inferiores e desvios-padrão elevados, devido às perdas de massa no passo de separação de fases por centrifugação. Os autores propuseram ainda a utilização da filtração, em vez da centrifugação, de modo a obter uma recuperação (usando massas reduzidas) comparável à aplicação do procedimento para 1 g.

Bevilacqua et al., (2009) procederam à extracção selectiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, em São Paulo, entre os reservatórios de Pirapora do Bom Jesus (Região Metropolitana de São Paulo) e Barra Bonita, no interior do estado de São Paulo. As determinações dos metais mostraram que em Pirapora havia uma significativa contaminação, com elevados potenciais de biodisponibilidade, estimados através de extracções a frio em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ (extracção em etapa única), corroborado em parte pelo método de extracção sequencial, especialmente para o Ni, Mn, Cu e Cd; no caso da amostra do Reservatório de Barra Bonita, os resultados indicaram uma contaminação significativa para Cd, com elevados potenciais de biodisponibilidade para Mn, Cu e Zn.

3 Parte Experimental

3.1 Sedimentos

Os sedimentos em estudo foram colhidos no dia 13 de Julho de 2010, com o auxílio de uma pá, tendo o cuidado de recolher uma amostra representativa para análise. Os sedimentos foram recolhidos numa zona sem turbulência da água na tentativa de obter sedimentos estabilizados. No mesmo dia da amostragem dos sedimentos, foram recolhidas, para análise, amostras de água superficial. Os resultados obtidos, apresentados no Anexo 1, revelaram, para essa data, baixos teores de metais totais. Seleccionaram-se, na Bacia Hidrográfica do Rio Minho, cinco pontos de amostragem: Caminha, Valença, Louro, Tea e Frieira (Figuras 2-4). As amostras de sedimentos, referentes a cada um destes pontos, serão aqui designadas, respectivamente, por C, V, L, T e F. Os sedimentos foram inicialmente secos ao ar. Posteriormente foi efectuada a sua separação granulométrica (com um agitador de peneiros) e foi reservada para o estudo a fracção <math><63 \mu\text{m}</math>, para os sedimentos Louro e Valença, e <math><150 \mu\text{m}</math> para os sedimentos Tea, Caminha e Frieira, por apresentarem uma quantidade muito reduzida da fracção <math><63 \mu\text{m}</math>, insuficiente para o estudo. As fracções seleccionadas foram secas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, até apresentarem massa constante.

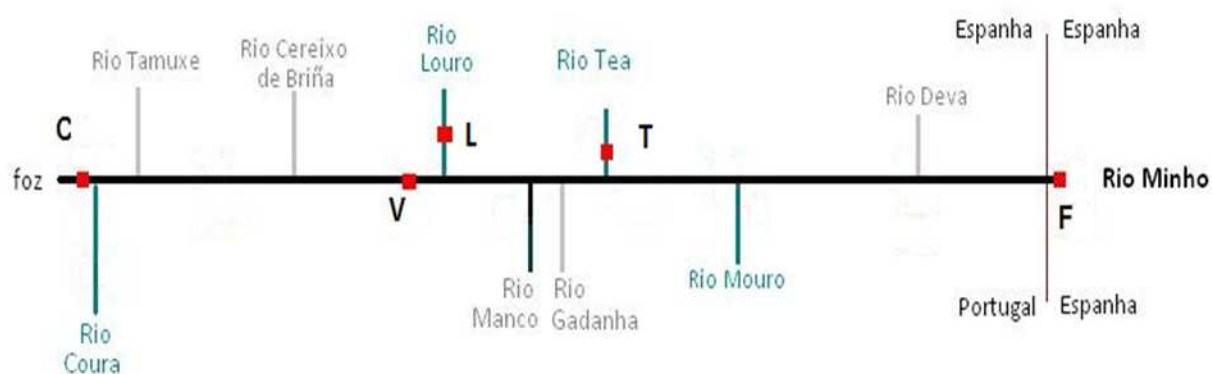


Figura 2 - Localização esquemática dos pontos de amostragem dos sedimentos

Em paralelo com os sedimentos recolhidos analisou-se um sedimento de referência, como o objectivo de avaliar o rigor do procedimento. Seleccionou-se o CRM 701 (seco a $105 \text{ }^\circ\text{C}$), sedimento de um lago, estando disponíveis na literatura, para este sedimento, os valores certificados e indicativos para as 4 etapas do processo de extracção BCR-SEP EUR 19775 EN (Rauret et al., 2001).

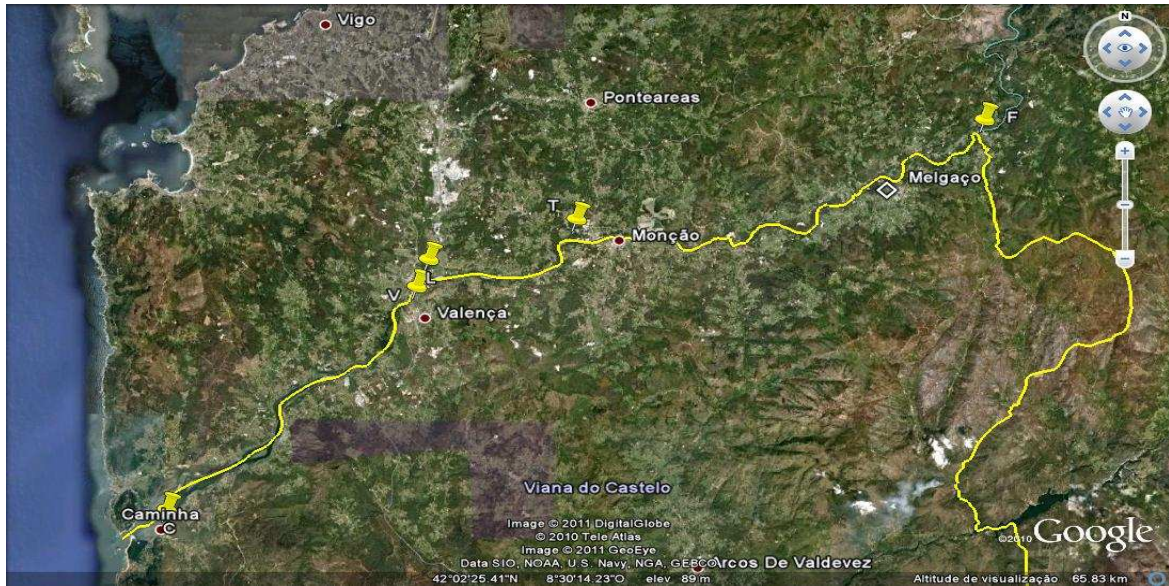


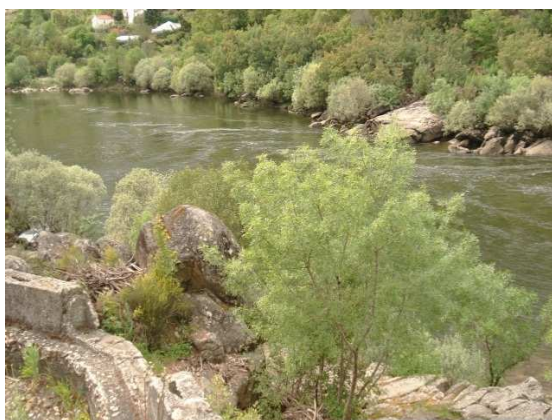
Figura 3 - Localização dos pontos de monitorização (imagem obtida no Google Earth)



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4 - Fotografias de locais de amostragem dos sedimentos: (a) Rio Louro, (b) Valença (Rio Minho), (c) Rio Minho, Frieira, (d) Rio Tea.

3.2 Procedimento de Extracção Sequencial

O método de extracção sequencial utilizado neste estudo foi baseado no proposto pelo *Community Bureau of Reference* e descrito por Quevauviller et al. (2001). O procedimento foi executado em triplicado, para cada uma das amostras de sedimento recolhidas na Bacia Hidrográfica do Minho, e em duplicado, para o sedimento de referência CRM 701.

A velocidade de agitação utilizada nos períodos de agitação foi de 120 rpm. Esta velocidade foi seleccionada de modo a permitir uma boa agitação da suspensão, no equipamento utilizado (agitador do tipo orbital).

A quantidade de amostra utilizada, comparativamente à referida no método original, foi reduzida para metade, mantendo a proporção de amostra/volume de extractante. Vieira (2007) utilizou também uma quantidade de amostra reduzida a metade e referiu os trabalhos de Mester et al. (1998), Svete et al. (2001) e Pustisek et al. (2001) que demonstraram que a aplicação do procedimento BCR com reduções da massa de amostra e do volume de extractante conduz a resultados semelhantes. É no entanto de realçar que, de uma forma mais ou menos notória, a utilização de uma massa menor acaba por ter repercussão na representatividade das amostras e, em consequência, na precisão dos resultados. Com a redução da quantidade de sedimento utilizada, aumenta ainda a relevância das perdas de massa ao longo das etapas do procedimento de extracção sequencial (Ciceri et al., 2008).

Para poder avaliar o procedimento adoptado para o processo de extracção sequencial, foi utilizado o sedimento de referência CRM 701, pesado rigorosamente após secagem a 105 ± 2 °C.

Apresenta-se em seguida, e de forma detalhada, o procedimento experimental empregue para obtenção de cada uma das fracções.

1ª Etapa (fracção permutável/ácido solúvel)

Pesou-se rigorosamente cerca de 0,5 g de sedimento seco para um tubo de centrífuga de 50 mL, ao qual se adicionou 20,0 mL de solução de ácido acético (CH_3COOH 0,11 mol.L⁻¹). Preparou-se ensaios “branco” substituindo o sedimento por 5,0 mL de água ultrapura. Manteve-se o tubo sob agitação num agitador do tipo orbital, a 120 rpm e durante cerca de 16-18 horas à temperatura ambiente (17-20 °C).

Centrifugou-se as suspensões a 4000 rpm durante 15 minutos (VWR himac CT6E), separou-se as duas fases e guardou-se o extracto em frasco de plástico, conservando-se no frigorífico até ser analisado. Adicionou-se 10,0 mL de água destilada ao resíduo, agitou-se a suspensão durante 15 minutos e depois centrifugou-se novamente. O líquido sobrenadante foi descartado, e o resíduo sólido usado na etapa seguinte.

2ª Etapa (fracção redutível)

Ao resíduo resultante da etapa anterior, adicionou-se 20,0 mL de solução de cloreto de hidroxilamónio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado a pH 2 com HNO_3 concentrado). Manteve-se o tubo sob agitação num agitador do tipo orbital a 120 rpm durante 16-18 horas à temperatura ambiente. Centrifugou-se as amostras a 4000 rpm durante 15 minutos, separou-se as duas fases e guardou-se o extracto em frasco de plástico no frigorífico até ser analisado. Adicionou-se 10,0 mL de água destilada ao resíduo, agitou-se a suspensão durante 15 minutos e depois centrifugou-se novamente. O líquido sobrenadante foi descartado, e o resíduo sólido usado na etapa seguinte.

3ª Etapa (fracção oxidável)

Adicionou-se cuidadosamente ao resíduo sólido da etapa anterior, em pequenas porções, 10,0 mL de solução de H_2O_2 ($8,8 \text{ mol.L}^{-1}$, solução comercial). Manteve-se o tubo em agitação durante 1 hora. Transferiu-se o conteúdo dos tubos para balões de Kjeldahl (tapados com vidros de relógio) e prosseguiu-se a digestão por mais 1 hora a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ usando um banho de aquecimento. No final reduziu-se o volume a 1-2 mL por aquecimento do tubo destapado. Adicionou-se mais 10,0 mL de solução de H_2O_2 ($8,8 \text{ mol.L}^{-1}$), e repetiu-se o procedimento anterior. Após arrefecimento da mistura, adicionou-se 50,0 mL de solução de acetato de amónio ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e manteve-se o tubo sob agitação durante 16-18 horas a 120 rpm. O extracto foi separado por centrifugação a 4000 rpm, guardado em frasco de plástico e mantido no frigorífico até ser analisado. O resíduo foi lavado com 10,0 mL de água destilada, a suspensão agitada durante 15 minutos e centrifugada. O líquido sobrenadante foi descartado, e o resíduo sólido foi usado na etapa seguinte.

4ª Etapa (fracção residual)

Transferiu-se o resíduo obtido na etapa anterior para tubos de digestão e adicionou-se 3,0 mL de HCl concentrado (37%) e 1,0 mL de HNO_3 concentrado (65%). Colocou-se o tubo no bloco de digestão, a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, aquecendo até ao refluxo durante 3 horas. Após este período, deixou-se arrefecer a amostra até à temperatura ambiente. Filtrou-se por vácuo em membranas de nitrato de celulose de porosidade $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Transferiu-se o líquido para balões volumétricos de 25,00 mL, perfazendo o volume final com água ultrapura. As soluções foram guardadas no frigorífico até à data de análise.

Na tabela 1 estão identificados os solventes usados em cada etapa de extracção. As soluções foram preparadas com água destilada. Todo o material utilizado foi previamente lavado com solução de ácido nítrico a cerca de 10 % (%v/v).

Tabela 1 Reagentes utilizados no procedimento de extracção sequencial.

Etapa	Reagente	Marca	Pureza
1ª Etapa (fracção permutável)	Ácido acético glacial	Merck	Puro
2ª Etapa (fracção redutível)	Cloreto de hidroxilamónio	Merck	p.a.
3ª Etapa (fracção oxidável)	H ₂ O ₂ (8,8 mol.L ⁻¹)	Perhydrol	p.a.
4ª Etapa (fracção residual)	HCl (37% m/m)	Merck	Suprapuro
	HNO ₃ (65% m/m)		

3.3 Métodos Analíticos

A concentração dos iões metálicos presentes nas diversas soluções aquosas extraídas foi analisada por Espectrometria de Absorção Atómica (EAA) nas condições operacionais descritas nas tabelas 2 e 3. Os elementos Al, Cr, Cu, Mn, Zn e Fe foram determinados por EAA com chama, usando o espectrofotómetro *GBC 932 Plus Atomic Absorption Spectrometer*, e os elementos Pb, Cd e Ni analisados em câmara de grafite no espectrofotómetro *GBC SensAA Dual*.

Tabela 2 - Condições operacionais de EAA-Chama usadas na determinação de metais

Metais	Comprimento de onda (nm)	Tipo de Chama	Gama de leitura mg L ⁻¹	Limite de detecção mg L ⁻¹
Cr	357,9	P-A	0,05-10	0,1
Cu	324,7	A-A	0,10-5	0,07
Zn	213,9	A-A	0,10-1,5	0,07
Al	396,2	P-A	2-100	2
Fe	372,0	A-A	1-50	1,5
Mn	279,5	A-A	0,5-5	0,3

A-A - Ar/acetileno, P-A - Protóxido de azoto/Acetileno

Tabela 3 - Condições operacionais de EAA-GC usadas na determinação dos metais

Metais	Método				Comprimento de onda (nm)	Gama de leitura $\mu\text{g L}^{-1}$	Limite de detecção $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Passo	Temperatura Final ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de Rampa (s)	Tempo a temperatura constante (s)				Tipo de gás
Cd	1	Injecção	---	---	---	228	0,125-2.5	0,13
	2	90	1,0	10,0	Árgon			
	3	120	20,0	5,0	Árgon			
	4	120	0,0	1,0	Nenhum			
	5	1200	0,7	1,3	Nenhum			
	6	2600	1,0	2,0	Árgon			
Pb	1	Injecção	---	---	---	217,0	1-20	2,0
	2	90	1,0	10,0	Árgon			
	3	120	10,0	20,0	Árgon			
	4	400	10,0	20,0	Nenhum			
	5	400	0,0	1,0	Nenhum			
	6	2000	1,2	1,0	Nenhum			
	7	2100	1,0	2,0	Árgon			
Ni	1	50	1,0	1,0	Nenhum	232,0	2,5-50	3,0
	2	Injecção	---	---	---			
	3	90	10,0	5,0	Árgon			
	4	150	20,0	20,0	Árgon			
	5	350	2,0	10,0	Árgon			
	6	900	10,0	5,0	Árgon			
	7	900	0,0	6,0	Nenhum			
	8	2400	0,8	0,5	Nenhum			
	9	2600	2,0	2,0	Árgon			

4 Resultados e Discussão

Cinco sedimentos recolhidos em Julho de 2010 na bacia hidrográfica do rio Minho, foram submetidos a um tratamento de extracção sequencial, usando o procedimento proposto pelo Community Bureau of Reference. Paralelamente foi também sujeito a extracção um sedimento certificado, CRM 701, por forma a validar o método utilizado. Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos e a sua interpretação. Os resultados de caracterização destes sedimentos e da água superficial, nos mesmos locais de amostragem, são apresentados no Anexo 1e 2.

4.1 Sedimento de referência CRM 701

Os resultados obtidos para o sedimento de referência CRM 701 são apresentados na Tabela 4. Os valores experimentais foram comparados com valores certificados, descritos na norma EUR 17554 EN, e com valores obtidos por diversos autores que aplicaram o mesmo método de extracção (*Guevara-Riba et al., 2004; Canepari et al., 2005; Cuong and Obbard, 2006*).

O sedimento CRM 701 apresenta apenas valores certificados para os metais Cr, Cu, Ni Pb e Zn. Para os restantes metais analisados, uma vez que não estão disponíveis valores certificados, a comparação foi feita com valores obtidos pelos autores já referidos.

Por observação da tabela 4, pode verificar-se que, de uma forma geral, os valores obtidos estão dentro do intervalo de valores certificados, tendo em conta o respectivo desvio relativamente à média. O chumbo apresenta em três etapas uma diferença significativa relativamente ao valor de referência. A maior discrepância, em termos absolutos, regista-se para a 4ª etapa, havendo uma diferença de pelo menos 35 mg kg^{-1} entre o valor obtido e o certificado. No entanto, atendendo aos valores obtidos por diferentes autores, podemos verificar que tem havido uma grande variabilidade nos resultados apresentados. Note-se por exemplo o valor apresentado por *Guevara-Riba et al., 2004*), para a 2ª fracção.

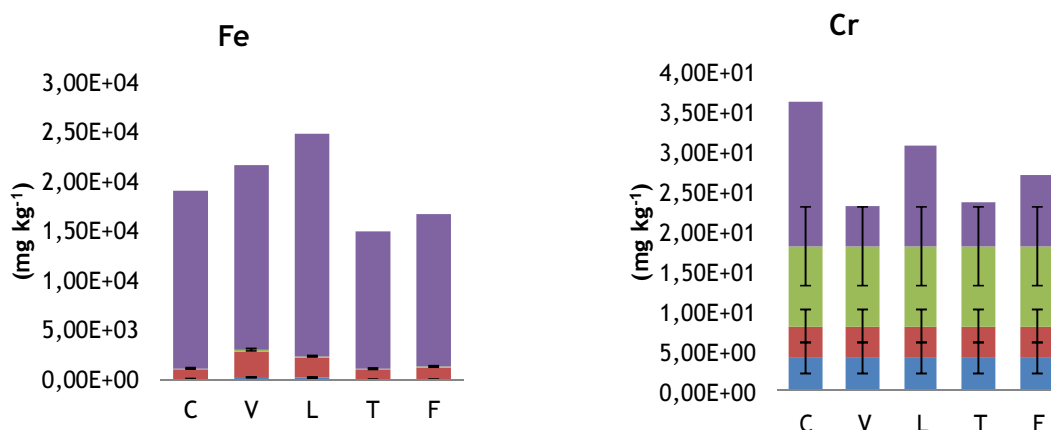
Tabela 4- Teor de metais (\pm desvio relativamente à média), em mg kg^{-1} , resultante da aplicação do processo de extracção sequencial ao sedimento de referência CRM 701.

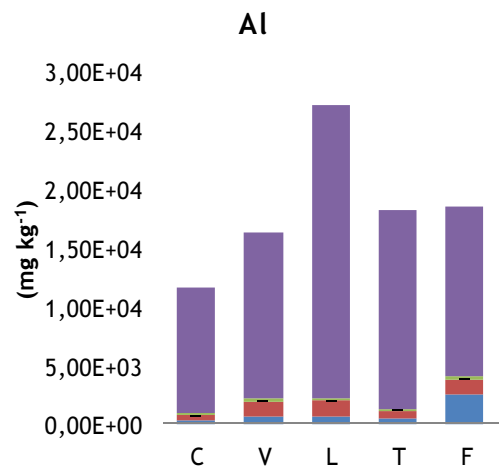
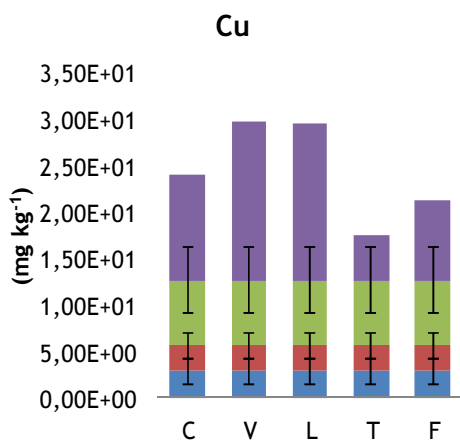
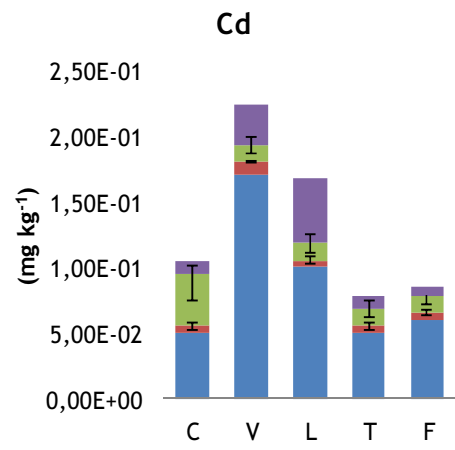
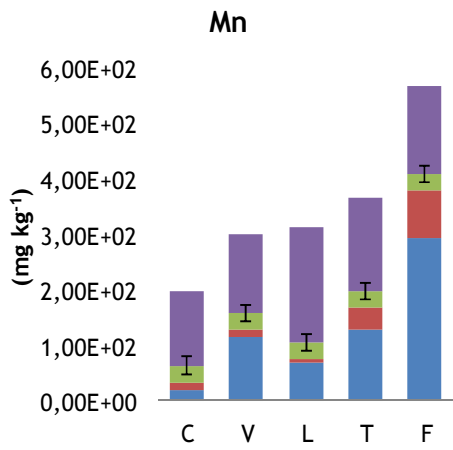
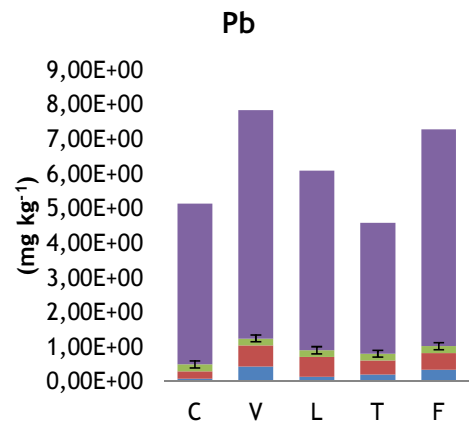
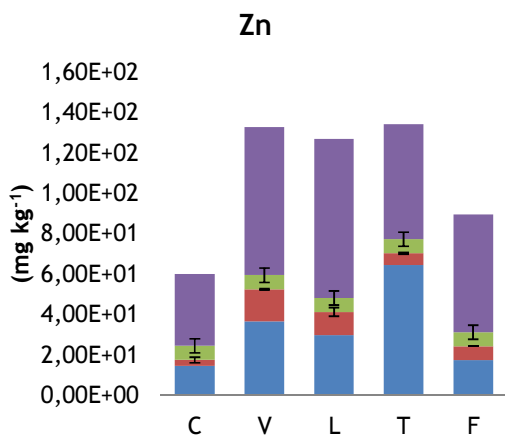
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1ª Etapa (Fracção solúvel em ácido)									
Este trabalho	174 \pm 10	4,56 \pm 0,8	2,4 \pm 0,3	47,6 \pm 6,9	159 \pm 2	224 \pm 2	22 \pm 9	1,4 \pm 0,2	206 \pm 3
Valor <i>certificado</i> /indicativo	-----	7,34 \pm 0,35	2,26 \pm 0,16	49,3 \pm 1,7	-----	-----	15,4 \pm 0,9	3,18 \pm 0,21	187 \pm 9
Cuong and Obbard, 2006	-----	5,36 \pm 0,38	2,01 \pm 0,08	32,63 \pm 1,8	-----	-----	14,0 \pm 0,6	3,36 \pm 0,74	205 \pm 7
Guevara-Riba et al., 2004	-----	-----	2,09 \pm 0,3	59,9 \pm 0,6	-----	-----	15,2 \pm 0,7	2,6	227 \pm 11,5
Canepari et al., 2005	238 \pm 37	7 \pm 1	3,2 \pm 0,5	53 \pm 4	193 \pm 60	198 \pm 15	17 \pm 1	3,5 \pm 0,2	208 \pm 16
Yao, 2008	-----	7,12 \pm 0,45	2,61 \pm 0,26	45,9 \pm 0,8	-----	-----	14,2 \pm 0,5	2,8 \pm 0,4	186 \pm 3
2ª Etapa (Fracção Redutível)									
Este trabalho	1887 \pm 3	3,4 \pm 0,2	41 \pm 24	58 \pm 13	2334 \pm 210	120 \pm 3	35 \pm 7	93 \pm 12	96 \pm 22
Valor <i>certificado</i> /indicativo	-----	3,77 \pm 0,28	45,7 \pm 2,0	124 \pm 3	-----	-----	26,6 \pm 1,3	126 \pm 3	114 \pm 5
Cuong and Obbard, 2006	-----	4,35 \pm 0,09	49,0 \pm 4,8	118 \pm 5	-----	-----	24,3 \pm 2,1	107 \pm 5	123 \pm 4
Guevara-Riba et al., 2004	-----	-----	46,9 \pm 1,3	143 \pm 2	-----	-----	27,2 \pm 1,7	216 \pm 5	114 \pm 12
Yao, 2008	-----	7,12 \pm 0,45	49,8 \pm 2,6	117 \pm 3	-----	-----	25,9 \pm 0,6	107 \pm 5	102 \pm 2
3ª Etapa (Fracção oxidável)									
Este trabalho	<0,20	0,6 \pm 0,4	132 \pm 22	25 \pm 7	208 \pm 32	13,5 \pm 0,8	7,5 \pm 2,7	1,7 \pm 1,1	40,1 \pm 4,1
Valor <i>certificado</i> /indicativo	-----	0,27 \pm 0,06	143 \pm 7	55,2 \pm 4,0	-----	-----	15,3 \pm 0,9	9,3 \pm 2,0	45,7 \pm 4
Cuong and Obbard, 2006	-----	0,31 \pm 0,08	120 \pm 7	68,5 \pm 1,6	-----	-----	16,1 \pm 0,6	9,3 \pm 4,2	54,6 \pm 4,0
Guevara-Riba et al., 2004	-----	-----	164 \pm 1,2	65,9 \pm 2,4	-----	-----	13,1 \pm 1,0	22,5	65,2 \pm 1,9
Yao, 2008	-----	0,28 \pm 0,07	152 \pm 5	66,6 \pm 4,8	-----	-----	17,3 \pm 0,5	9,3 \pm 2,0	45,3 \pm 3,3
4ª Etapa (Fracção Residual)									
Este trabalho	14634 \pm 228	0,77 \pm 0,08	86 \pm 29	92 \pm 2	22549 \pm 237	251 \pm 2	55 \pm 2	53 \pm 2	152 \pm 9
Valor <i>certificado</i> /indicativo	-----	0,13 \pm 0,08	62,5 \pm 7,4	38,5 \pm 11,2	-----	-----	41,4 \pm 4	11,0 \pm 5,2	95 \pm 13
Cuong and Obbard, 2006	-----	0,18 \pm 0,08	86,7 \pm 3,2	43,1 \pm 7,8	-----	-----	48,7 \pm 4,2	14,3 \pm 1,0	108 \pm 5
Guevara-Riba et al., 2004	-----	-----	58,2 \pm 3,8	47,6 \pm 2,8	-----	-----	37,4 \pm 1	37,6	108 \pm 2,7
Yao, 2008	-----	0,23 \pm 0,03	120 \pm 4	60,5 \pm 3,3	-----	-----	52,9 \pm 1,6	24,7 \pm 1,6	127 \pm 3

Pontualmente, ao longo das várias etapas, há outros desvios aos valores certificados. Na 1ª etapa, o Cd ($4,56 \pm 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$) apresenta um valor fora do intervalo certificado, mas dentro do intervalo indicado por Cuong and Obbard, (2006), $5,36 \pm 0,38 \text{ mg kg}^{-1}$. Na 2ª e 3ª etapa o Cu apresentou uma recuperação de cerca de metade do que era previsto pelos valores certificados. Vários autores descrevem algumas limitações ao procedimento por exemplo, baixa selectividade do reagente extractante, redistribuição de metais entre fases (Raksataya et al., 1996) e a variação do pH na etapa redutível (2ª etapa), o que influencia a quantidade de metal extraída. Uma outra limitação é a perda de massa no passo de separação de fases por centrifugação, problema verificado por Ciceri et al. (2008) e detectado também aquando da realização experimental do presente trabalho. Esta limitação acaba por ter influência, quer no rigor, quer na precisão dos resultados, justificando os elevados desvios-padrão verificados. Associada ainda a este facto, há que referir a utilização de massas de sedimento reduzidas. A falta de homogeneidade das amostras tem, nestas condições, uma importância mais relevante. Os elevados desvios relativamente à média que, para algumas fracções, se obtiveram neste trabalho, são também devidos ao número reduzido de repetições (duplicado).

4.2 Sedimentos

O uso de extracção sequencial permite avaliar a distribuição dos metais pesados de acordo com as fracções associadas às fases biodisponível e residual. Permite também obter informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e química, mobilização e transporte de metais (Tessier et al., 1979). Com a aplicação deste procedimento aos sedimentos recolhidos na Bacia Hidrográfica do Rio Minho, pretendeu-se obter dados para avaliar a possibilidade de transferência dos metais para a água. A figura 5 representa, para cada sedimento, as fracções de metais obtidas para cada etapa do processo de extracção.





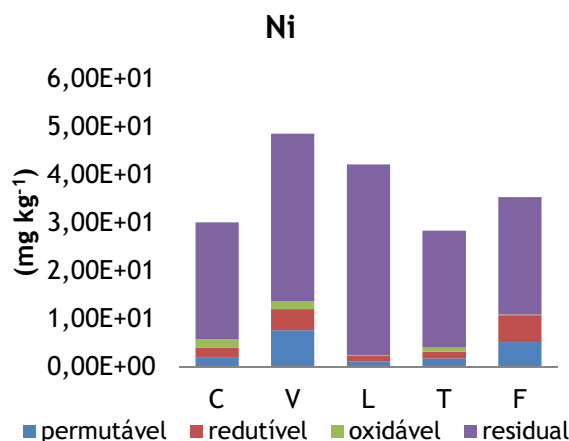


Figura 5 - Distribuição dos metais Cu, Zn, Cr, Mn, Cd, Pb, Ni, Fe e Al pelas diferentes fracções do processo de extracção sequencial BCR para os vários sedimentos: (C) Caminha, (V) Valença (L) Louro, (T) Tea e (F) Frieira.

Relativamente ao ferro todos os sedimentos apresentam o mesmo comportamento. Fracções permutável e oxidável desprezáveis relativamente às fracções redutível e residual, sendo que a fracção residual representa a maior percentagem com valores entre os 90 e 95%. Com este cenário pode-se afirmar que não existe, *a priori* e em condições normais, risco de contaminação por ferro.

Observando os valores obtidos para o zinco, verifica-se que este aparece predominantemente nas fracções residual e permutável. O sedimento recolhido no afluente Tea apresenta maior risco de permutabilidade de zinco para a fase líquida, uma vez que este aparece maioritariamente na fracção permutável ($64,4 \pm 9,7 \text{ mg kg}^{-1}$), correspondendo a 48% do valor total de zinco extraído neste sedimento. Embora este risco se tenha observado, os dados de qualidade da água referentes à data da colheita (bem como dados, não publicados, obtidos no âmbito do projecto durante os últimos dois anos), não revelam qualquer contaminação por zinco (valores abaixo de $0,07 \text{ mg/L}$ - Anexo 1).

Relativamente ao crómio, verifica-se que este aparece maioritariamente nas fracções oxidativa e residual. A distribuição de Crómio referente a Valença apresenta a fase oxidável como mais representativa, correspondendo a aproximadamente 45% do teor total de crómio no sedimento. Neste caso, a fracção total potencialmente disponível pode atingir 78%. Os resultados referentes à água superficial revelam efectivamente situações de contaminação por Crómio, sendo a concentração de $0,18 \text{ mg/L}$ a obtida na data da colheita dos sedimentos (Julho de 2010). Os objectivos ambientais mínimos referidos no Decreto-Lei 236/98, referem como valor máximo admissível $0,05 \text{ mg/L}$. Os resultados referentes ao Crómio no Rio Tea

sugerem uma fracção oxidável significativa. Neste caso, os valores obtidos para as primeiras três fracções encontram-se abaixo do limite de detecção, pelo que é apenas possível concluir que a fracção disponível de Crómio corresponde a um valor entre 0 e 76 %. Nas fracções permutável e redutível os valores podem atingir $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e na fracção oxidável 10 mg kg^{-1} . Os sedimentos recolhidos em Caminha e Louro são os que apresentam maior teor de crómio, seguidos de Frieira. Atendendo aos valores médios obtidos, o sedimento de Caminha é o que apresenta maior teor total de Crómio, no entanto é o sedimento em que, em termos relativos, apresenta uma maior contribuição (50%) da fracção residual, fortemente ligada aos sedimentos e portanto indisponível para ser transferida para o meio líquido.

O Manganês é um metal que se encontra normalmente bastante associado à estrutura dos minerais nos sedimentos, o que no presente estudo se observa apenas nos sedimentos Louro e Caminha, que apresentam uma pequena fracção permutável ($18,9 \pm 1,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e $67,4 \pm 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). Nos sedimentos de Valença, Tea e Frieira, é visível um certo risco de poluição por parte deste metal, uma vez que a fracção correspondente à permutabilidade (a que mais facilmente se transfere para a água) é elevada (cerca de 40-50%). O sedimento que apresenta maior risco é o de Frieira, em que a fracção permutável representa mais de 50% do valor total de metal extraído, seguido de Valença com perto de 40% e Tea acima dos 30%. No caso de Frieira, cerca de 75% do Manganês está na fracção potencialmente disponível, o que acrescido ao facto de ser o sedimento que apresenta o maior teor total deste metal, representa um certo risco de contaminação. O Manganês (parâmetro não contemplado na legislação de qualidade de águas superficiais) não foi analisado nas amostras de água recolhidas, de forma a se verificar se efectivamente existe contaminação das águas por parte deste metal.

Para o chumbo, a fracção predominante é a residual, em todos os sedimentos, apresentando valores a rondar os 90% de metal extraído. Uma vez que o metal extraído na fracção residual é considerado de baixa disponibilidade pode-se dizer que, nestes locais, não se verifica risco de contaminação das águas por chumbo acumulado nos sedimentos. As amostras de água analisadas corroboram estes resultados, revelando concentrações totais de chumbo inferiores a $0,020 \text{ mg/L}$.

Relativamente ao cobre, podemos afirmar que, para todos os sedimentos analisados, este elemento aparece significativamente na fracção residual. Relativamente às etapas correspondentes ao metal disponível, e uma vez que os valores obtidos se encontram abaixo do limite de detecção (Anexo 2), pode-se apenas indicar os intervalos 0 a $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ na etapa permutável, 0 a $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ na redutível, e 0 a $7,0 \text{ mg kg}^{-1}$ na etapa oxidável. Os sedimentos de Valença ($17,1 \pm 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e Louro ($16,9 \pm 1,3 \text{ mg kg}^{-1}$) são os sedimentos que mostram maior teor de cobre na fracção residual. A nível de contaminação de Cobre nas águas

superficiais, os resultados mostram efectivamente teores de cobre em todos os locais monitorizados, inferiores a 0,07 mg/L.

A fracção permutável é a mais representativa quando se avalia os resultados para o cádmio. De facto, este metal aparece em quantidades reduzidas na fracção residual, havendo por isso maior risco da sua transferência da fase sólida para a líquida em determinadas condições. É o metal que apresenta maiores valores relativos para a etapa de permutabilidade, apresentando um maior risco de contaminação. Os maiores valores foram obtidos para Valença e Louro com respectivamente $0,17 \pm 0,02$ e $0,10 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$. Para o sedimento recolhido em Caminha, a fracção potencialmente disponível é de praticamente 90 %, aumentando assim as possibilidades de transferência do cádmio para a água. Tendo em conta a elevada toxicidade do cádmio, este poderá ser um resultado preocupante, mesmo atendendo aos baixos teores totais de Cádmio no referido sedimento.

Relativamente ao níquel, a maior fracção foi extraída na etapa residual, com valores mais altos para Valença e Louro, significando fracções potencialmente disponíveis abaixo de cerca de 30 % em todos os sedimentos. No sedimento do Louro a fracção residual representa mais do que 97% de metal extraído. Caminha, Valença, Tea e Frieira apresentam uma fracção permutável com valores entre os 5 e 10%, sendo os maiores valores obtidos para Valença e Frieira. No que se refere ao níquel, os valores obtidos para as amostras de água superficial respeitam os objectivos ambientais mínimos de qualidade.

Relativamente ao Alumínio, a fracção residual é a predominante, com valores acima dos 90%, visto ser um metal que faz parte da estrutura cristalina dos minerais que compõem os sedimentos. Apenas Frieira apresenta uma fracção permutável relevante, correspondendo a aproximadamente 10% do metal extraído e que pode ser associada a poluição antropogénica.

Para uma análise mais global dos resultados, comparou-se o teor total metálico nos vários sedimentos (soma das várias fracções, tabelas 5 e 6) com os teores pseudo-totais previamente obtidos por digestão ácida por Santos et al. (2010), dados não publicados). Nas tabelas 5 e 6 estão representados os valores mínimos e máximos obtidos. Na generalidade os valores obtidos estão dentro da gama de valores obtidos por Santos (2010). No entanto em alguns sedimentos e para alguns metais obtiveram-se valores com diferenças bastante acentuadas. Este facto poderá dever-se à falta de homogeneidade das amostras utilizadas e à limitação associada às perdas de massa ao longo do procedimento.

Tabela 5 Teores totais de metais ($m\text{ kg}^{-1}$) para os sedimentos analisados: valores obtidos no presente trabalho e valores obtidos por Santos et al. (2010).

	Al	Cd	Cu	Cr	Fe
Caminha					
Teor Total*	[1,13×10 ⁴ -1,15×10 ⁴]	[0,07-0,09]	[11,31-23,91]	[18,23-36,23]	[1,90×10 ⁴ -1,92×10 ⁴]
Santos, 2010	1,27×10 ⁴	< 0,1	13,17	< 2,0	1,96×10 ⁴
Valença					
Teor Total*	[1,66×10 ⁴ -1,68×10 ⁴]	[0,18-0,22]	[17,08-29,68]	[0-23,00]	[2,15×10 ⁴ -2,17×10 ⁴]
Santos, 2010	1,85×10 ⁴	0,12	23,17	< 2,0	2,41×10 ⁴
Louro					
Teor Total*	[2,69×10 ⁴ -2,71×10 ⁴]	[0,11-0,17]	[16,94-29,54]	[12,65-30,65]	[2,47×10 ⁴ -2,49×10 ⁴]
Santos, 2010	3,04×10 ⁴	0,10	23,12	12,06	2,48×10 ⁴
Tea					
Teor Total*	1,80×10 ⁴	0,06	4,82	9,25	1,48×10 ⁴
Santos, 2010	2,06×10 ⁴	< 0,1	8,89	5,70	1,93×10 ⁴
Frieira					
Teor Total*	[1,83×10 ⁴ -1,84×10 ⁴]	[0,07-0,09]	[8,66-21,26]	[8,95-22,95]	[1,66×10 ⁴ -1,98×10 ⁴]
Santos, 2010	1,87×10 ⁴	< 0,1	13,98	< 2,0	1,69×10 ⁴

* Teores totais (valor máximo e mínimo) obtidos no presente trabalho, pela soma das quatro fracções obtidas no procedimento de extracção sequencial.

Tabela 6 Teores totais de metais (mg kg⁻¹) para os sedimentos analisados: valores obtidos no presente trabalho e valores obtidos por Santos et al. (2010) (Continuação).

	Pb	Mn	Ni	Zn
Caminha				
Teor Total*	[4,86-5,14]	[167,11-197,11]	[24,31-30,03]	[50,24-60,04]
Santos, 2010	1,60	200	5,39	73,42
Valença				
Teor Total*	[7,16-7,79]	[277-301]	[34,87-48,45]	[110-133]
Santos, 2010	5,22	262	22,23	130,26
Louro				
Teor Total*	[5,91-6,11]	[290-320]	[12,65-30,65]	[108-127]
Santos, 2010	3,66	312	12,06	132,02
Tea				
Teor Total*	4,38	373	28,31	128,72
Santos, 2010	3,44	318	1,60	126,3
Frieira				
Teor Total*	[6,75-7,29]	[536,73-566,73]	[24,37-35,36]	[75,60-89,39]
Santos, 2010	4,12	513	12,11	89,31

* Teores totais (valor máximo e mínimo) obtidos no presente trabalho, pela soma das quatro fracções obtidas no procedimento de extracção sequencial.

Na tabela 7 são apresentados os valores de referência para avaliação da qualidade de sedimentos de rio, segundo dois critérios. Comparando os valores obtidos neste trabalho, com os valores de referência apresentados, verifica-se que apenas o níquel se encontra acima dos critérios de qualidade. Os restantes sedimentos apresentam valores abaixo dos critérios estabelecidos.

Tabela 7 - Critérios de qualidade para sedimentos de rio (valores de referência para o teor total de metais em mg kg⁻¹)

	Al	Cd	Cu	Cr	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn
Canadian Guidelines, 2002		1,00	35,7	37,3		35			123
EPA, 1999		1,2	34	81		46,7		20,9	150

Existem disponíveis vários critérios com valores de referência para avaliar a qualidade dos sedimentos tendo em consideração o teor total dos metais. Neste tipo de avaliação, há que atender aos métodos de digestão utilizados e à geologia dos próprios sedimentos, que naturalmente interferem com os valores determinados para os teores totais de cada metal. Salienta-se também que, entre os vários critérios, existem muitas vezes discrepâncias bastante significativas relativamente aos valores de referência indicados. São exemplo os valores indicados para o Crómio por cada um dos critérios referidos na Tabela 7.

5 Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

Por forma a validar o procedimento de extracção, BCR-SEP, aplicado no presente estudo foi submetido a análise o sedimento de referência o CRM 701. Os resultados obtidos respeitaram, na sua generalidade, os valores certificados, embora em determinados casos não se tivesse atingido o valor pretendido.

Da contaminação metálica dos sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Minho, avaliada seguindo o procedimento de extracção sequencial, concluiu-se, que o crómio é que reflecte um maior risco de mobilidade para a fase líquida. Esse risco reflectiu-se na qualidade da água na zona de Valença. Tendo em conta a quantidade relativa de metal na fracção permutável, a que corresponde uma maior mobilidade para as águas superficiais, é ainda verificado um certo risco associado ao cádmio, seguindo-se o manganês e o zinco. Tendo em conta os resultados obtidos na análise da água superficial, a mobilidade destes metais acaba por não se reflectir de forma significativa na fase líquida.

O procedimento de extracção sequencial de referência BCR é eficaz na avaliação da mobilidade dos metais dos sedimentos para as águas livres. No entanto, e atendendo às limitações encontradas sugere-se para possível trabalho futuro:

- ✓ aplicar o procedimento BCR-SEP fazendo a separação de fases por filtração e não por centrifugação (supõe-se que se diminuiria a perda de massa ao longo do processo);
- ✓ aplicar uma massa maior de sedimento no processo;
- ✓ dentro do possível e de acordo com limitações práticas (material/recursos humanos) aumentar o número de réplicas nas determinações;
- ✓ proceder a este estudo numa outra época do ano.

6 Bibliografia

- Adriano, D. C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment / D.C. Adriano. New York ; Berlin ; Springer-Verlag.
- Alves, C. M. R. F. (2002). Especificação de metais pesados em sedimentos : Aplicação à Bacia Hidrográfica do Rio Ave. Universidade do Porto. , Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Bevilacqua, J. E., I. S. d. Silva, J. Lichtig and J. C. Masini (2009). "Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo." Química Nova **32**: 26-33.
- Canepari, S., E. Cardarelli, S. Ghighi and L. Scimonelli (2005). "Ultrasound and microwave-assisted extraction of metals from sediment: a comparison with the BCR procedure." Talanta **66**(5): 1122-1130.
- Ciceri, E., B. Giussani, A. Pozzi, C. Dossi and S. Recchia (2008). "Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: An alternative validated route." Talanta **76**(3): 621-626.
- Cotton, F. A., G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, Eds. (1999). Advanced Inorganic Chemistry. USA.
- Cuong, D. T. and J. P. Obbard (2006). "Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure." Applied Geochemistry **21**(8): 1335-1346.
- EPA, U. S. E. P. A. (1999). "Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program", http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/121_sedi_qual_guide.pdf, Último acesso em: 24/01/2011
- Fermin Lopez-Sanchez, J., A. Sahuquillo, H. D. Fiedler, R. Rubio, G. Rauret, H. Muntau and P. Quevauviller (1998). "CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals." Analyst **123**(8): 1675-1677.
- Fulgencio, P. C. (2007). Glossario - Vade Mecum, Mauad Editora Ltda.
- Guevara-Riba, A., A. Sahuquillo, R. Rubio and G. Rauret (2004). "Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain." Science of The Total Environment **321**(1-3): 241-255.
- Guidelines, C. (2002). "Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life." SUMMARY TABLES, http://www.ccme.ca/assets/pdf/sedqg_summary_table.pdf, Último acesso em: 20/01/2011
- INAG. (2004). "Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Minho." Relatório Final, disponível em: , http://www.inag.pt/inag2004/port/a_intervencao/planeamento/pbh/pbh01_minho/7/rel_final.pdf, Último acesso em: 05/01/2011
- Klöppel, H., A. Fliedner and W. Kördel (1997). "Behaviour and ecotoxicology of aluminium in soil and water - Review of the scientific literature." Chemosphere **35**(1-2): 353-363.
- Olivier, S. (2008). RESÍDUOS INDUSTRIAIS RICOS EM METAIS PESADOS E IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS ASSOCIADAS. Revista Brasileira de Ciências Ambientais. **9**: 8.
- Raksataya, M., A. G. Langdon and N. D. Kim (1996). "Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods." Analytica Chimica Acta **332**(1): 1-14.
- Rauret, G., J. F. López-Sánchez, D. Luck, M. Yli-Halla, H. Muntau and P. Quevauviller. (2001). "The certification of the extractable contents (mass fraction) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and

- Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure." http://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachments/BCR-701_report.pdf, Ultimo acesso em: 04/01/2011
- Reimann, C. and P. Caritat (1998). Chemical elements in the environment. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York, : 398.
- Ribeiro, C. M. c. d. M. (2008). Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região. Minho, Universidade do Minho: 182.
- Roubicek, D. (2003). Estratégias para avaliação da genotoxicidade de sedimentos.
- Santos, S.C., Alves, P.I., Vilar, V.P., Boaventura, R. A., e Botelho, C.M. (2010). Valorización de los recursos naturales de la cuenca hidrográfica del Miño-Minho (resultados não publicados)
- Soares, H. M. V. M., R. A. R. Boaventura, A. A. S. C. Machado and J. C. G. Esteves da Silva (1999). "Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data." Environmental Pollution **105**(3): 311-323.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals." Analytical Chemistry **51**(7): 844-851.
- Vieira, J. d. S. (2007). Transformações Biogeoquímicas na Bacia Hidrográfica do Rio Lis. Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química. Porto, Universidade do Porto: 312.
- Yao, Z. (2008). "Comparison between BCR sequential extraction and geo-accumulation method to evaluate metal mobility in sediments of Dongting Lake, Central China." Chinese Journal of Oceanology and Limnology **26**(1): 14-22.

Anexo 1

Tabela 8- Teor total de metais nas águas superficiais nos pontos de colheita dos sedimentos em estudo. Data da amostragem: 13 de Julho de 2010. (valores não publicados)

Pontos de colheita	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Zn (mg/L)
Frieira	< 0,0003	< 0,02	0.09	< 0,07	< 0,001	< 0,07
Valença	< 0,0003	< 0,02	0.18	< 0,07	< 0,001	< 0,07
Caminha	< 0,0003	< 0,02	< 0,05	< 0,07	< 0,001	< 0,07
Tea	< 0,0003	< 0,02	0.06	< 0,07	< 0,001	< 0,07
Louro	< 0,0003	< 0,02	0.12	< 0,07	< 0,001	< 0,07

Anexo 2

Tabela 9 Valores de cada elemento metálico obtidos para Caminha, e respectivo desvio padrão.

Caminha				
Metal	Fracção permutável	Fracção redutível	Fracção oxidável	Fracção residual
	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹
Cu	<2,8	<2,8	<7	11,3±4,4
Zn	14,64±0,25	<2,8	<7	35,6±1,1
Cr	<4	<4	<10	18,2±9,5
Mn	18,9±1,9	14,0±1,1	<30	134±8
Pb	<0,08	0,21±0,01	<0,2	4,65±0,79
Fe	86±61	1000±97	<150	(1,79±0,19)×10 ⁴
Cd	0,050±0,002	<0,005	0,02±0,02	0,01±0,01
Ni	1,99±0,25	1,93±0,13	1,8±0,5	24,3±1,9
Al	159±3	532±21	<200	10600±8

Tabela 10 - Valores de cada elemento metálico obtidos para Valença, e respectivo desvio padrão.

Valença				
Metal	Fracção permutável	Fracção redutível	Fracção oxidável	Fracção residual
	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹
Cu	<2,8	<2,8	<7	17,08±0,83
Zn	36,5±1,8	15,9±0,4	<7	73±9
Cr	<4	<4	<10	<5
Mn	114±3	12,9±0,6	<30	144±3
Pb	0,43±0,04	0,61±0,06	<0,2	6,6±1,2
Fe	296±46	2560±64	199±124	(1,86±0,26)×10 ⁴
Cd	0,17±0,02	0,0100±0,0004	<0,013	0,03±0,02
Ni	7,6±0,1	4,36±0,07	1,6±1,5	34,9±0,7
Al	569±38	1310±41	<200	14800±254

Tabela 11- Valores de cada elemento metálico obtidos para Frieira, e respectivo desvio padrão

Frieira				
Metal	Fracção permutável	Fracção redutível	Fracção oxidável	Fracção residual
	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹
Cu	<2,8	<2,8	<7	8,66±0,50
Zn	17,3±1,1	6,79±0,01	<7	58±4
Cr	<4,0	<4	<10	9,0±7,0
Mn	294±23	84±3	<30	159±9
Pb	0,34±0,11	0,48±0,01	<0,2	6,3±2,1
Fe	<60	1170±31	<150	15400±238
Cd	0,06±0,00	<0,005	<0,013	<0,007
Ni	5,06±0,11	5,63±0,29	<0,3	24,4±0,9
Al	2470±80	1250±45	<200	14500±603

Tabela 12- Valores de cada elemento metálico obtidos para Louro, e respectivo desvio padrão

Louro				
Metal	Fracção permutável	Fracção redutível	Fracção oxidável	Fracção residual
	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹
Cu	<2,8	<2,8	<7	17,0±1,3
Zn	29,8±1,9	11,4±2,1	<7	78±2
Cr	<4	<4	<10	12,7±1,7
Mn	67,4±0,8	<12	<30	210±11
Pb	0,13±0,02	0,57±0,02	<0,2	5,2±1,2
Fe	264±77	1977±37	<150	(2,25±0,19)×10 ⁴
Cd	0,10±0,01	<0,005	<0,013	0,05±0,03
Ni	1,03±0,24	1,16±0,06	<0,3	39,7±0,9
Al	535±14	1370±133	<200	25000±669

Tabela 13- Valores de cada elemento metálico obtidos para Tea, e respectivo desvio padrão

Tea				
Metal	Fracção permutável	Fracção redutível	Fracção oxidável	Fracção residual
	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹
Cu	<2,8	<2,8	<7	4,82±0,29
Zn	64±10	5,85±0,46	<7	57±4
Cr	<4	<4	<10	5,6±1,7
Mn	126±2	42±3	<30	168±6
Pb	0,20±0,02	0,40±0,03	<0,2	3,78±0,40
Fe	<60	940±70	<150	(1,38±0,16)×10 ⁴
Cd	0,050±0,002	<0,005	<0,013	0,010±0,014
Ni	1,72±0,47	1,36±0,11	0,90±0,40	24,3±1,2
Al	336±8	695±14	<200	(1,69±0,14)×10 ⁴