

Universidade da Beira Interior



Departamento de Química

Monitorização de Águas Superficiais

**Dissertação apresentada à Universidade da Beira Interior para
obtenção do grau de mestre em Química Industrial/2º Ciclo de Estudos**

Sónia Patrícia Santos Marcelino

Covilhã
Julho 2008

Universidade da Beira Interior

Departamento de Química

Química Industrial

Monitorização de Águas Superficiais

Orientadora : Professora Doutora Maria Helena Bandeira Nunes

Trabalho realizado por: Sónia Patrícia Santos Marcelino

Covilhã 2007/08

Agradecimentos

Agradeço,

Aos meus pais, por sempre acreditarem em mim e me apoiarem em todas as decisões que tomei ao longo da minha vida;

À Professora Doutora Maria Helena Bandeira Nunes, por toda a ajuda, dedicação, paciência e incentivo que tornaram possível a conclusão desta tese de mestrado.

À Elisabete Fernandes por toda a ajuda prestada ao longo da elaboração da minha tese;

Aos meus amigos Nuno Matos e Tierri Santos por todo o apoio e ajuda que me deram;

À Professora Dra. Isabel Ferra, Professora Dra. Albertina Marques e à Professora Dra. Ana Carreira por toda a informação, quer a nível documental quer a nível pessoal, que me forneceram;

À Dona Ana e ao Dr. Luis Matias pelo apoio prestado durante a realização experimental deste trabalho;

À Universidade da Beira Interior pelo apoio na logística do processo de colheita das amostras, assim como ao Sr. Rui Mota pela sua ajuda;

Ao Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e do Vestuário de Portugal, CITEVE, em especial à Sra. Eng.^a Lúcia Borges pela permissão da realização de algumas das análises necessárias à realização deste trabalho. Agradeço ainda toda a informação e ajuda prestada pela Sra. Eng.^a Lúcia Borges assim como pelo Dr. Rui Espiga; pela Dra. Iolanda Pais; pela Dra. Sónia Ferreira; pela Dra. Liliane Gaspar; pela Dra. Sílvia Rocha; pela Dona Julieta Nunes; pelo Sr. Frederico Oliveira e pela Dona Cristina Silva;

À Câmara Municipal da Covilhã, na pessoa do Exmo. Sr. Vereador João Esgalhado, pela cedência de resultados obtidos, entre 2004 e 2006, relativamente a análises realizadas em amostras de água das ribeiras da Goldra e da Carpinteira.

Resumo

A Ribeira da Goldra e a Ribeira da Carpinteira descem da Serra da Estrela e atravessam a cidade da Covilhã. Estas ribeiras tiveram uma importância muito significativa no desenvolvimento industrial desta cidade pois possuíam uma água pura e com um caudal abundante que se adaptava ao tratamento das lãs, e forneciam a energia hidráulica que permitia o laborar das fábricas [1]. No entanto, ao longo do tempo estas ribeiras foram ficando poluídas apresentando nos últimos anos um aspecto bastante desagradável.

Um dos objectivos do programa POLIS foi a despoluição destas ribeiras. Para conhecer o seu grau de poluição foram feitas, entre 2004 e 2006, análises à sua água.

Este trabalho teve como objectivo a monitorização de alguns parâmetros da água destas ribeiras de modo a poder compará-los com os obtidos no âmbito do programa POLIS. Os parâmetros monitorizados foram o fósforo, o cloreto e os metais, cádmio, cobre e zinco.

Para poder monitorizar os parâmetros referidos foram feitas colheitas de água nos mesmos pontos seleccionados pelo programa POLIS.

Os métodos analíticos aplicados foram a espectrofotometria de absorção molecular associada a um sistema de fluxo segmentado para a determinação de fósforo, a espectrofotometria de absorção atómica para a determinação dos metais e as técnicas de cromatografia iónica e volumetria para a determinação de cloreto.

Os resultados obtidos permitiram fazer uma análise comparativa com os já existentes. Com esta análise foi possível avaliar a evolução quantitativa, destes parâmetros ao longo do tempo.

Visto terem sido aplicados dois métodos diferentes para a determinação do cloreto, cromatografia iónica e volumetria, fez-se a comparação estatística destes dois métodos analíticos.

Palavras-chave: águas superficiais, fósforo, cloreto e metais.

Abstract

Goldra and Carpinteira River down Estrela hill and cross Covilhã City. Those rivers had a very significant importance to the industrial development of this city because they had pure water and with an abundant flow that suited to the wools treatment and provided hydro energy which allowed the labor of factories [1]. However over time these rivers have been polluted, showing in recent years an aspect very unpleasant.

One of the objectives of POLIS program was the depollution of these rivers. To know their degree of pollution were done, between 2004 e 2006, analyses of their water.

This assignment had as objective, the monitoring of some parameters of the water from the rivers referred, in order to compare them with those obtained under the POLIS program. The parameters monitored were the phosphorous, chloride and the metals, cadmium, copper and zinc.

To monitor the above parameters, were taken samples of water at the same points selected by the POLIS program.

The analytical methods were applied to Molecular absorption spectrophotometry associated to a segmented-flow system for the determination of phosphorus, the atomic absorption spectrophotometry, for the determination of the metals and the techniques of ionic chromatography and volumetry for chloride determination.

The results obtained, allowed to make a comparative analysis with the existing ones. With this comparative analysis was possible to evaluate the quantitative development, over time, of these parameters.

Seeing as they have been applied two different methods for the chloride determination, ionic chromatography and volumetry, made up the statistic comparison of these two analytical methods.

Key-words: surface water, parameters, phosphorus, chlorides and metals.

Tabela de Siglas

CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e do Vestuário de Portugal;

ICP - Plasma Acoplado Indutivamente;

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

LCO - Lâmpada de Cátodo Oco;

LD – Limite de Detecção;

LQ - Limite de Quantificação;

UBI - Universidade da Beira Interior;

VMA - Valores Máximos Admissíveis.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract.....	III
Tabela de Siglas.....	IV
1. Introdução.....	1
2. A água.....	3
2.1 Distribuição da água na Terra.....	3
2.2 Legislação para águas.....	5
3. Importância da Ribeira da Goldra e da Carpinteira.....	7
4. Parâmetros analisados	9
4.1 Fósforo.....	9
4.1.1 Efeitos do Fósforo	12
4.1.2 Eliminação de Fósforo.....	12
4.2 Cloreto	13
4.2.1 Efeitos do Cloreto.....	13
4.2.2 Eliminação de Cloreto	14
4.3 Metais	14
4.3.1 Cádmio	14
4.3.2 Cobre	16
4.3.3 Zinco.....	17
5. Descrição dos métodos analíticos utilizados	19
5.1 Espectrofotometria de absorção molecular associada a um analisador de fluxo segmentado	20
5.1.1 Espectrofotometria de absorção molecular.....	20
5.1.2. Fluxo Segmentado	21
5.2 Volumetria.....	24
5.3 Cromatografia iónica	26
5.4 Espectrofotometria atómica.....	27
6. Parte experimental	41
6.1 Amostragem	41
6.2 Limiares analíticos.....	44

6.3 Determinação dos parâmetros	46
6.3.1 Determinação do fósforo	46
6.3.1.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento	46
6.3.1.2 Descrição do método	48
6.3.2 Determinação de cloreto	49
6.3.2.1 Determinação pelo método da cromatografia iónica.....	49
6.3.2.1.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento	49
6.3.2.1.2 Descrição do método	51
6.3.2.2 Determinação pelo método de Volumetria (Mohr)	52
6.3.2.2.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento	52
6.3.2.2.2 Descrição do método	53
6.3.3 Determinação de Metais	54
6.3.3.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento	54
Figura 6.4:Espectrofotómetro de absorção atómica.	55
6.3.3.2 Descrição do método	55
7. Resultados experimentais	57
7.1 Apresentação de resultados	57
7.2 Análise e discussão de resultados.....	64
8 Comparação de métodos.....	71
8.1 Teste t-emparelhado	71
9. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	77
Bibliografia.....	79
Anexos.....	83

1. Introdução

A necessidade de água é fundamental para todos os seres vivos. Esta necessidade não tem limites e, é pois, necessário que os indivíduos se tornem cientes das formas de utilização que podem afectar a qualidade de água. Assim, a monitorização da qualidade da água é importante pois permite classificar não só o estado ecológico mas também o estado químico das águas.

A monitorização e as frequências de amostragem estabelecidas devem permitir a obtenção de resultados com um nível aceitável de confiança e precisão. Assim, a monitorização deve ser programada com o objectivo de fornecer os dados necessários para a análise de factores como a variabilidade dos parâmetros em condições naturais ou alteradas e a variabilidade sazonal dos mesmos. Pretende-se assim garantir que os resultados da monitorização reflitam as alterações provocadas pela actividade humana [2].

No programa POLIS, entre outros objectivos, estava incluído o de melhorar quer o aspecto das duas ribeiras que atravessam a Covilhã, ribeira da Goldra e ribeira da Carpinteira, quer a qualidade da sua água. No intuito de verificar a qualidade da água destas ribeiras foram feitas análises à sua água de modo a quantificar alguns parâmetros. Os parâmetros analisados foram, azoto amoniacal, azoto Kjeldhal, carência bioquímica de oxigénio, carência química de oxigénio, condutividade, cor, detergentes aniónicos, fósforo total, cloreto, pH, sulfatos e temperatura.

Os locais seleccionados, pelo programa POLIS, para a realização das colheitas de água foram, na ribeira da Goldra, junto à fábrica da Beira Lã, na Rotunda do Rato e no Jardim do Lago e, na ribeira da Carpinteira, no local designado por Barroca do Lobo, na Ponte dos Costas e na Calçada das Poldras.

Neste trabalho optou-se, visto se pretender comparar resultados, pelos mesmos locais de colheita.

A selecção dos parâmetros quantificados neste trabalho foi feita com base na lista dos parâmetros relativamente aos quais havia informação dos resultados obtidos nas análises feitas no âmbito do programa POLIS. Assim, realizaram-se análises que permitiram quantificar fósforo e o cloreto. Foi decidido também quantificar os metais cádmio, cobre e zinco visto estes metais fazerem parte da lista incluída no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, que legisla relativamente à qualidade de águas superficiais.

As análises foram realizadas no Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e do Vestuário de Portugal, CITEVE, tendo também sido analisado o cloreto, por um método alternativo, no Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, UBI.

Assim, neste trabalho ir-se-á no capítulo 2, referir a distribuição de água na terra, bem como a legislação existente relativamente à qualidade da água.

No capítulo 3 será feito um historial das ribeiras cuja água será analisada neste trabalho.

Uma abordagem relativa a cada um dos parâmetros, quer do ponto de vista da sua proveniência e possível eliminação, quer do seu efeito no organismo humano vai ser feito no capítulo 4.

No capítulo 5 são descritos todos os métodos analíticos utilizados.

O capítulo 6 compreende a parte experimental, onde se descreve o processo de amostragem e o procedimento experimental utilizado na quantificação dos vários parâmetros.

No capítulo 7 apresentam-se os resultados obtidos e faz-se uma análise crítica a estes. É feita ainda uma comparação entre os resultados que se apresentam neste trabalho e os referidos em relatórios do programa POLIS.

Uma comparação estatística entre os métodos da cromatografia iónica e de volumetria (método de Mohr), métodos utilizados para determinação de cloreto, é feita no capítulo 8.

Por fim, no capítulo 9 são enunciadas as conclusões finais deste trabalho e as prespectivas de um trabalho futuro.

2. A água

2.1 Distribuição da água na Terra

2.2 Legislação para águas

A água é a substância mais abundante na Terra, ocupando cerca de três quartos da superfície terrestre. Em virtude da grande quantidade de água, a terra quando vista do espaço apresenta uma tonalidade azulada, sendo por isso chamada de Planeta Azul.



Planeta Terra [3].

A água é um bem precioso indispensável a todas as actividades humanas, pois não há vida sem água, sendo por isso um património de todos. Todos os seres vivos necessitam de água para sobreviver, sendo a água o constituinte mais abundante do seu corpo. Em média a água representa entre 70 a 90% do peso dos seres vivos.

A distância a que a Terra está do Sol permite que a água exista na natureza nos três estados físicos, sólido (neve, gelo e geada), líquido (águas subterrâneas, dos rios, dos lagos, dos mares e dos oceanos, a chuva e o orvalho) e gasoso (vapor que se encontra na atmosfera) [3].

Nos sub-capítulos seguintes será feita uma análise da distribuição da água na terra e, devido à importância que a água tem para a vida, será também feita uma abordagem à legislação existente sobre a qualidade da água.

2.1 Distribuição da água na Terra

Na figura 2.1 encontra-se esquematizada a distribuição de água na terra. Como se pode verificar a maior parte da água, cerca de 97%, existe nos oceanos, correspondendo os restantes 3% a água doce. Relativamente a esta água só 1% é água superficial que se subdivide em 61% de água existente em lagos, 39% na atmosfera e

solos e cerca de 0,4% nos rios. De acordo com esta divisão observa-se facilmente que a água doce líquida, de que o homem tanto necessita, é uma parte bem pequena de toda a água existente [4].

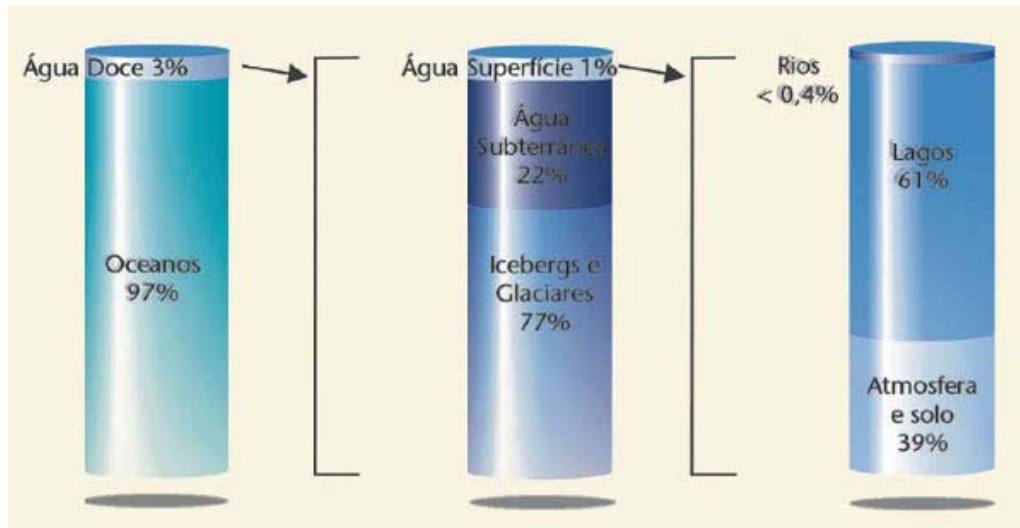


Figura 2.1: Distribuição da água na Terra [4].

No entanto, a água sendo um recurso natural renovável em circulação constante na natureza acompanhada de transições de fase, estabelece uma ligação entre a terra, os oceanos e a atmosfera.

Em cada ciclo a água é transferida por evaporação para a atmosfera onde se condensa, formando as nuvens, para voltar à Terra por precipitação líquida (chuvas) ou precipitação sólida (neve e granizo). Na superfície da Terra a água escoar-se ou fica em parte retida, infiltrando-se. Por fim volta de novo a evaporar-se terminando uma cadeia fechada que se designa por ciclo hidrológico ou ciclo da água. Este ciclo encontra-se esquematizado na figura 2.2. Este ciclo apresenta dois ramos, o que ocorre na atmosfera, ramo aéreo, e o que se observa na terra, ramo terrestre e é mantido pela energia solar e pela gravidade [5].

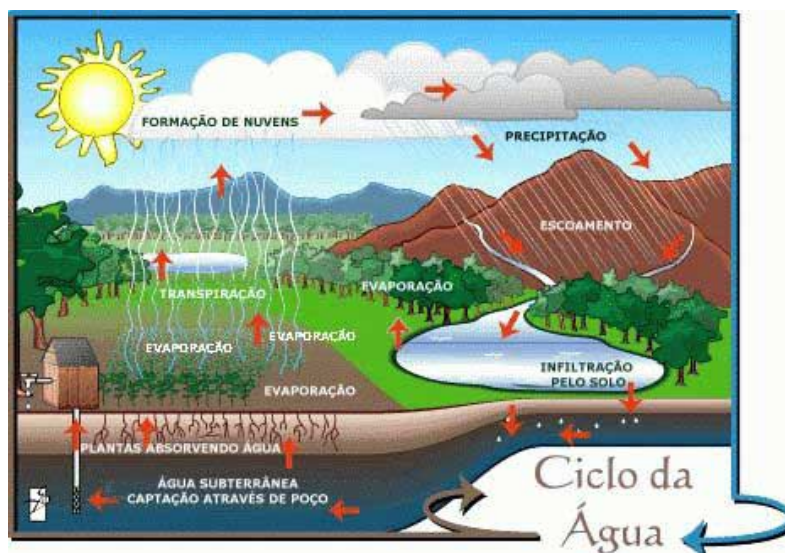


Figura 2.2: Ciclo da Água [6].

2.2 Legislação para águas

O actual quadro legal relativo à qualidade da água para consumo humano, encontra-se instituído pelo Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto. Este Decreto-Lei veio complementar o anterior Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro, que transpôs para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 98/83/CE, de 3 de Novembro. Por sua vez o Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro manteve os aspectos fundamentais do anterior diploma, o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto. Estes Decretos-Lei têm como objectivo regular a qualidade da água destinada ao consumo humano de forma a proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação deste tipo de água, assegurando a sua salubridade e limpeza.

Relativamente às águas superficiais o Decreto-Lei n.º 236/98 é o único que legisla relativamente à qualidade das águas superficiais. De acordo com este Decreto-Lei indica-se, no Anexo I, quais os parâmetros que devem ser quantificados e os seus valores máximos admissíveis, VMA, de modo a controlar a qualidade mínima da água. Indica-se também neste anexo o modo como devem ser expressos os resultados.

3. Importância da Ribeira da Goldra e da Carpinteira

Visto este trabalho ter como objectivo a monitorização da água das ribeiras da Goldra e da Carpinteira, é referida em seguida um pouco da história e importância destas ribeiras na cidade da Covilhã.

A ribeira da Goldra e a ribeira da Carpinteira descem da Serra da Estrela e atravessam a cidade da Covilhã. Estas ribeiras tiveram uma importância muito significativa no desenvolvimento industrial desta cidade pois possuíam uma água pura e com um caudal abundante que se adaptava ao tratamento das lãs, e forneciam a energia hidráulica que permitia o laborar das fábricas [1]. A Ribeira da Carpinteira, a norte da Covilhã, nasce a cerca de 1250 metros de altitude, e a da Goldra, a Sul, desce também da alta encosta da serra, indo ambas desaguar na ribeira do Corge que, por sua vez, se lança no Zêzere junto da quinta da Abadia.

A ribeira da Carpinteira, em 1881, possuía um caudal de 40 litros de água por segundo e a da Goldra, em alturas de maior caudal, 26 litros de água por segundo [7].

Em 1573 D. Sebastião autorizou a abertura da primeira empresa têxtil da Covilhã, uma manufatura de panos, na margem norte da ribeira da Carpinteira, chamada a “Fábrica D’El Rei”. No ano de 1681 o Conde da Ericeira fundou, junto à ribeira da Carpinteira, a Fábrica-escola, hoje em ruínas, e em 1763 foi criada pelo Marquês de Pombal, junto à ribeira da Goldra, a Real Fábrica dos Panos [8].

Hoje junto a estas ribeiras pode ser visto um admirável núcleo de arqueologia industrial composto por dezenas de antigas unidades, de entre as quais a Fábrica-escola e a Real Fábrica dos Planos, sendo esta actualmente a sede da Universidade da Beira Interior [1].

Com a implementação destas indústrias a qualidade da água destas ribeiras sofreu uma forte degradação, pois, a indústria têxtil é um sector de actividade muito poluente. A maioria das indústrias têxteis lança, como efluente, água proveniente da lavagem quer da matéria prima quer das máquinas, assim como a utilizada no seu arrefecimento destas. Água à qual foram adicionados detergentes e outros produtos químicos. Além desta água poluída também é lançado para as ribeiras efluentes de tinturarias, que como se sabe contêm também muitos produtos químicos, entre os quais os corantes.

3. Importância da Ribeira da Goldra e da Carpinteira

Este lançamento directo e indirecto nos rios, ribeiras, lagos e albufeiras provoca a morte de muitas espécies animais e vegetais e graves alterações nos ecossistemas. Esta poluição de um rio ou ribeira pode ser combatida eficazmente em alguns anos. No entanto, visto as águas subterrâneas se renovarem muito lentamente, estas poderão manter-se contaminadas durante dezenas ou mesmo centenas de anos [9].

Na figura 3.1 apresentam-se duas fotografias de 28 de Fevereiro de 2007 [10] onde se pode ver o aspecto da água da ribeira da Goldra na zona que atravessa a UBI. Pela observação destas fotografias verifica-se que a água apresenta muita espuma. Segundo testemunhos recolhidos pelo Diário XXI, a empresa Alçada e Pereira teria neste dia lançado descargas para a ribeira [10]. Isto mostra a poluição que este tipo de empresas, devido à descarga dos seus efluentes, pode provocar.



Figura 3.1: Ribeira da Goldra, na zona que atravessa a UBI, em 28 de Fevereiro de 2007 [10]

4. Parâmetros analisados

- 4.1 Fósforo
 - 4.1.1 Efeitos do fósforo
 - 4.1.2 Eliminação de fósforo
- 4.2 Cloreto
 - 4.2.1 Efeitos do cloreto
 - 4.2.2 Eliminação de cloreto
- 4.3 Metais
 - 4.3.1 Cádmiio
 - 4.3.2 Cobre
 - 4.3.3 Zinco

Como foi referido o objectivo deste trabalho foi a quantificação de alguns parâmetros químicos indicativos da qualidade da água. Assim, com base na tabela do Anexo I foram seleccionados os parâmetros fósforo, cloreto e os metais cádmio, cobre e zinco. Em seguida é apresentado um estudo relativo a cada um destes parâmetros.

4.1 Fósforo

O fósforo é um elemento não metálico presente na natureza sob as formas mineral e orgânica, constituindo cerca de 0,07% da crosta terrestre. É o décimo elemento mais abundante da crosta terrestre sendo a sua .distribuição na ecosfera a seguinte:

- Crosta terrestre: $1,79 \times 10^{19}$ kg
- Oceano: $7,93 \times 10^{13}$ kg
- Plantas: $3,68 \times 10^{13}$ kg

A presença de fósforo nas águas superficiais pode ter origem, como se pode ver na figura 4.1 que representa o ciclo global do fósforo, na dissolução de compostos do solo, despejos domésticos e industriais, excrementos de animais e fertilizantes. Pode ser encontrado dissolvido ou em suspensão.

Os compostos fosfatados presentes nestas águas podem apresentar-se sob a forma de ortofosfatos, fosfatos condensados ou fosfatos ligados à matéria orgânica. Estas substâncias encontram-se em solução, na forma particulada, ou incluídas na biomassa dos seres aquáticos.

Nas águas doces superficiais o teor em fosfatos tem que ser cuidadosamente controlado para evitar a eutrofização ou seja, o crescimento, por vezes incontrolado, de algas e de outras plantas aquáticas. Assim, nas águas interiores é conveniente que a concentração em iões fosfato, expressa em fósforo, não ultrapasse 0,01 mg P/L [11].

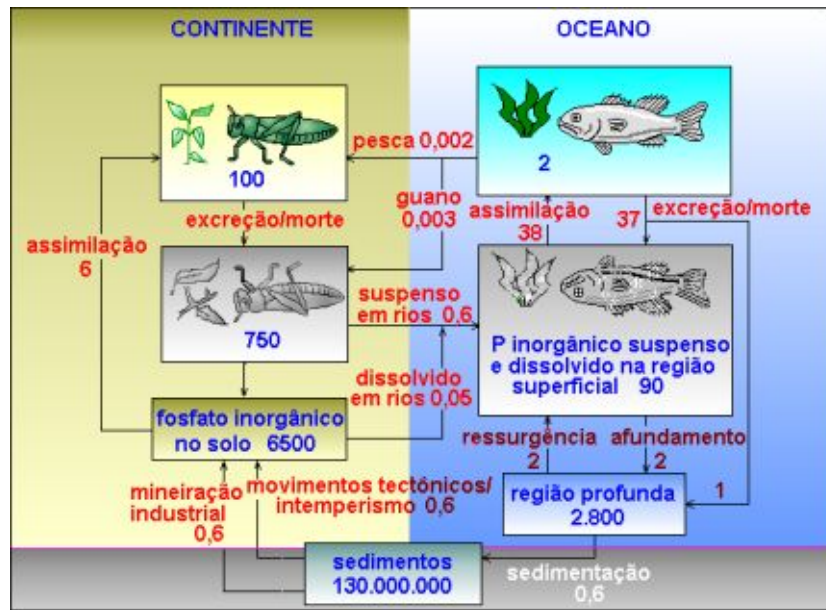
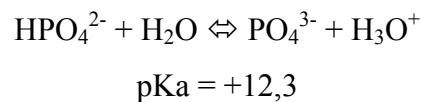
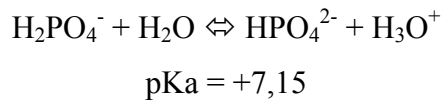
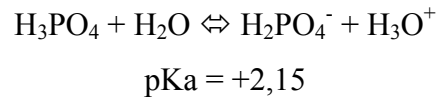


Figura 4.1: Ciclo global do fósforo [12].

O anião PO_4^{3-} resulta da dissociação do ácido fosfórico H_3PO_4 , de acordo com os seguintes equilíbrios parciais:



As constantes de dissociação do ácido fosfórico são diferentes consoante esta ocorra em água doce ou em água salgada, variando também com o pH do meio. Isto implica um equilíbrio diferente das espécies protonadas, como se pode ver pela figura 4.2.

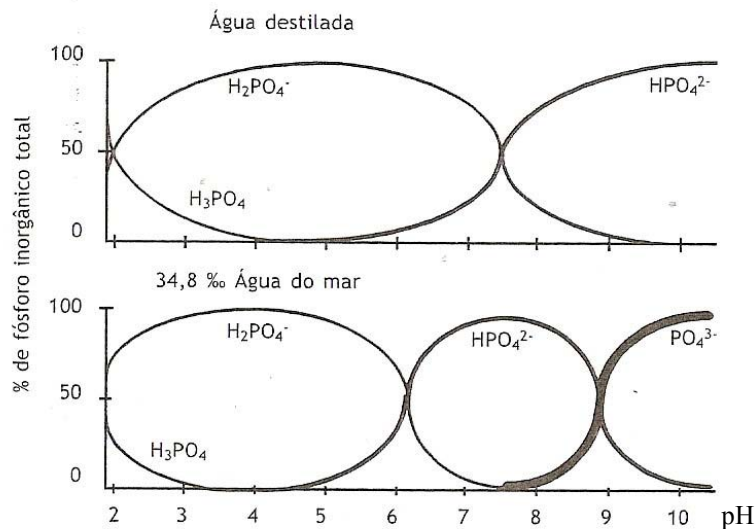


Figura 4.2: Variação da percentagem de fósforo inorgânico em solução, em função do pH [11].

Em águas não poluídas o teor do ião fosfato situa-se entre 1 $\mu\text{g/L}$ e 200 mg/L . Contudo, na maior parte das camadas superficiais das águas naturais as suas concentrações variam entre 10 e 50 μg de fósforo por litro. Normalmente, os níveis são mais baixos em rios e lagos de montanha, em terrenos de origem erosiva ou metamórfica, e mais elevados em massas de água de zonas sedimentares, regra geral a menor altitude.

O fósforo encontra-se maioritariamente retido na biomassa dos organismos vivos, não sendo por isso imediatamente assimilável. O teor em fósforo inorgânico presente em solução tem, por isso, tendência para ser bastante reduzido. Esta tendência é acentuada pela circunstância dos fosfatos, pirofosfatos e outros polifosfatos formarem facilmente complexos e sais insolúveis com iões metálicos, nomeadamente cálcio, ferro e manganésio. No entanto, este processo depende das concentrações relativas de aniões e catiões presentes, assim como do valor do pH da água.

Como já foi referido, uma das principais causas do teor de fósforo nas águas são as águas residuais domésticas onde o fósforo se encontra presente na forma de fosfatos, provenientes dos detergentes, ou como resultado da biodegradação da matéria orgânica. No caso dos fertilizantes utilizados na agricultura, a sua contribuição para o teor em fosfatos na água é normalmente diminuta devido à fixação muito forte de fósforo no solo, principalmente na forma de fosfato de cálcio. A presença de fósforo nas águas pode ser também uma consequência dos tratamentos contra a corrosão e formação de precipitados, utilizam polifosfatos.

As necessidades alimentares em fósforo são, no homem, asseguradas principalmente pela alimentação, sendo muito reduzido o contributo do fósforo presente nas águas de consumo [11].

Em seguida ir-se-ão referir alguns efeitos do fósforo e o modo como este poderá ser eliminado.

4.1.1 Efeitos do Fósforo

O fósforo é um elemento essencial ao metabolismo humano sendo que o seu teor, relativamente às necessidades diárias do Homem, se deverá situar entre 1 a 3 g diárias. Quando estes valores não são satisfeitos podem ocorrer situações de fraqueza e episódios dolorosos. A presença de quantidades elevadas de fósforo nomeadamente sob a forma de piro e de metafosfatos pode interferir no metabolismo do cálcio e originar náuseas, diarreias, hemorragias gastrointestinais, formação de úlceras e problemas renais e hepáticos. Nos processos de transferência de energia, da conservação e transposição das características genéticas e ainda em numerosos processos biossintéticos, assim como em múltiplas funções no metabolismo celular, desempenha um papel fundamental.

No processo de eutrofização que, como já foi referido, significa um desenvolvimento vegetal anormalmente elevado associado a excesso de nutrientes e a condições de clima quente e radiação solar abundante, o fósforo, como nutriente, tem um efeito importante. Assim, quando diminui o teor em fósforo, verifica-se uma paragem no crescimento e a morte da população vegetal [11].

4.1.2 Eliminação de Fósforo

A eliminação de fosfatos eventualmente presentes nas águas não tratadas pode ser conseguida recorrendo a processos clássicos de desmineralização ou a processos de coprecipitação com sais de ferro (cloreto ou sulfato), de alumínio ou de cálcio [11].

4.2 Cloreto

O cloreto na forma de sais, principalmente de sódio, de potássio e de cálcio, é um dos elementos mais abundantes na natureza, especialmente na água do mar. Nas águas superficiais o cloreto apresenta um teor médio inferior a 50 mg/L. Este teor, no entanto é variável. Dependendo da natureza dos terrenos, das condições climáticas, da contaminação por efluentes industriais, da intrusão salina nas toalhas freáticas litorais e ainda da entrada de água do mar nos rios em sequência das marés. Em regra o teor em cloreto é, por razões ecológicas, mais baixo nas zonas altas e de montanha e mais elevado nas zonas baixas e nas águas subterrâneas.

As excreções humanas são outra fonte de cloreto, uma vez que a eliminação diária pelo Homem pode atingir 10 a 15 g de NaCl, por pessoa e por dia. Assim, as descargas de esgotos sanitários provocam um elevado teor em cloreto nas águas superficiais.

Há ainda a considerar a dissolução de depósitos de sal gema, a poluição de estradas que recebam aplicações de cloreto de sódio para controlar a neve nas zonas frias, as águas e os efluentes de algumas indústrias, como, por exemplo, a indústria do potássio da produção de pasta de papel, do petróleo, de farmacêutica e de curtumes e entre outras, também contribuem para a produção de cloretos.

Tal como em relação ao fósforo, em seguida serão referidos alguns efeitos do cloreto e processos que permitem a sua minimização ou eliminação [11 e 13].

4.2.1 Efeitos do Cloreto

A necessidade de cloreto na alimentação humana, cerca de 600 mg/dia, justifica uma adição de cloreto nos alimentos e na água de consumo. Assim, este é o anião mais vulgar no organismo humano. No entanto, existem grupos de consumidores para os quais este ião, principalmente na forma de cloreto de sódio, é prejudicial, como sejam os doentes renais ou que sofram de problemas cardiovasculares.

Alguns catiões associados ao cloreto, quando o seu teor seja superior a 250 mg/L, podem provocar o aparecimento de sabores desagradáveis. Além deste efeito negativo também podem ocorrer efeitos corrosivos, em especial no caso de águas alcalinas [11].

4.2.2 Eliminação de Cloreto

A eliminação dos cloretos é um processo caro. Assim, em muitas situações só em última análise é efectuada a sua eliminação. Esta pode ser feita por osmose inversa, electrodiálise ou destilação. Em regra, visto estes processos terem um custo elevado recorre-se a diluições para obter uma água de qualidade aceitável sem tratamentos onerosos [11].

4.3 Metais

Dependendo da concentração, alguns metais são benéficos para a saúde humana enquanto que outros são tóxicos. Além de prejudicarem a saúde também há metais que afectam a água utilizada para diversos fins [14].

No caso dos metais pesados deve ter-se também em conta o processo cumulativo no organismo o que pode provocar diversos tipos de doenças.

Os metais pesados surgem nas águas naturais provenientes de efluentes industriais tais como os produzidos por indústrias extractivas de metais, de tintas, de pigmentos, de galvanoplastia, de couros, de peles e produtos similares, do ferro e do aço, do petróleo e químicas [15].

Nos pontos seguintes deste sub-capítulo serão referidos alguns aspectos relevantes relativos a estes três metais.

4.3.1 Cádmi

O cádmio, mesmo em pequenas quantidades, é um elemento altamente tóxico. No homem, a dose letal média é de 0,027 g/kg, sendo a dose diária admissível da ordem de 70 µg/dia. A maior parte provém dos alimentos mas existem outros factores que também contribuem para a quantidade de cádmio no corpo humano, como sejam, entre outros, a exposição em ambientes fabris poluídos ou ao fumo do tabaco. A inalação do fumo de 20 cigarros corresponde, em média, a 2 a 4 µg de cádmio.

A sua presença no ambiente tem sobretudo origem nas explorações mineiras e em algumas indústrias. As indústrias que mais contribuem para a existência de cádmio são

as indústrias metalúrgicas e químicas, nomeadamente as instalações de tratamento de ferragens e de galvanoplastia.

O cádmio encontra-se na água do mar, em concentrações da ordem dos 70 ng/kg, predominantemente na forma de cloreto de cádmio. Nos oceanos o cádmio, tal como o fósforo, é fixado pelo organismo dos seres aquáticos na zona superficial do seu corpo e depositado no fundo dos oceanos por períodos prolongados. Na água doce, pelo contrário, predomina a forma iónica livre, podendo também, de acordo com o pH, existirem formas complexadas. A pH 6, por exemplo, a forma iónica constitui 96% do total de cádmio, aparecendo os cloro-complexos e sulfato-complexos em teores diminutos. Pelo contrário, a pH 9 a forma iónica representa apenas 47%.

As águas não poluídas têm normalmente um teor em cádmio inferior a 1 µg/L. Este teor pode, contudo, atingir valores de 10 µg/L em situações de contaminação acentuadas.

Nas toalhas freáticas e nas águas superficiais os teores em cádmio são normalmente baixos. No entanto, podem verificar-se contaminações por efluentes industriais e agrícolas, ou em consequência de infiltrações ligadas a estações de tratamento de águas residuais.

Devido à contaminação resultante da cobertura com cádmio de acessórios de canalizações encontram-se, por vezes, teores de cádmio elevados nas águas de consumo.

As emissões de cádmio, de origem natural, para a atmosfera, representam $0,3 \times 10^9$ g/ano, enquanto que a contribuição por via antropogénica atinge $5,5 \times 10^9$ g/ano [11].

Só na década de oitenta do século vinte começou a haver alguma preocupação relativamente à possibilidade de efeitos, sobre a saúde humana, provocados por exposições prolongadas a baixas concentrações de cádmio. Esta preocupação surgiu, por um lado, devido ao consumo crescente dos compostos de cádmio e, por outro, devido ao surto da doença de Itai-Itai que surgiu no Japão, nos anos 50 do século vinte [16].

A ingestão de cádmio provoca reacções de toxicidade traduzidas pelo abrandamento do crescimento e pela redução da digestão de proteínas e de lípidos. Uma ingestão diária de doses superiores a 1 mg pode ocasionar um processo de intoxicação generalizada. O metal acumula-se, em especial, no fígado e nos rins, sob a forma de metalotioneínas. A acumulação no córtex renal pode representar 1/3 da quantidade acumulada. Este processo de bio-acumulação também se verifica no caso de alguns animais marinhos.

O cádmio causa ainda outros efeitos negativos na saúde. Ao substituir o zinco, liga-se irreversivelmente a proteínas originando carcinomas, dermatoses e acções proliferativas e fibrinogénicas, ao nível dos pulmões. As intoxicações crónicas com cádmio também se traduzem por problemas gastrintestinais, pulmonares, renais e nervosos, por lesões ósseas e por hipertensão arterial.

Os efeitos do cádmio mantêm-se no organismo durante muitos anos, 15 a 20 anos, visto que a sua eliminação por via urinária é muito lenta (1-9 µg/dia) [11].

4.3.2 Cobre

O cobre é um elemento abundante na crosta terrestre e está presente em diferentes formas, nomeadamente sob a forma de metais oxidados ou sais de enxofre, com teores muito variáveis.

Nas rochas o teor de cobre varia entre 10 até algumas centenas de ppm, sendo o teor médio próximo de 70 ppm.

É um elemento essencial à vida enquanto activador de sistemas enzimáticos ligados sobretudo à cadeia respiratória. Contribui também para a regeneração da hemoglobina do sangue, pelo que a sua carência pode originar anemias. No entanto, um excesso de cobre pode, pelo contrário, provocar inflamações gastrintestinais crónicas.

Embora o teor em cobre seja normalmente reduzido e não implique riscos para a saúde pública verifica-se, contudo, que a presença de concentrações superiores a 1mg/L pode provocar alguns inconvenientes, como:

- Sabor metálico e adstringente;
- Formação de precipitados de hidróxidos de cobre que originam turvação na água;
- Coloração na porcelana das loiças sanitárias, quando o teor ultrapassa 0,5 mg/L;
- Enegrimento de alguns alimentos no decurso da cozedura, nomeadamente no caso dos espargos e dos cogumelos, quando o teor em cobre ultrapassa 0,5 mg/L.

O cobre tem diversas aplicações. Na forma de cobre metálico é muito utilizado em ligas, nomeadamente latão (cobre e zinco) e bronze (cobre e estanho) e, também, na indústria eléctrica.

Na agricultura utiliza-se, na forma de sais, como insecticida, fungicida e algicida. Também é usado, nesta mesma forma, nas indústrias têxtil, fotográfica, de curtumes e cerâmica e ainda no fabrico de pigmentos e corantes e em tratamentos de superfícies.

Apesar da água de consumo poder apresentar uma concentração significativa em cobre as necessidades do homem são garantidas principalmente pela alimentação (1 – 5 mg/dia).

A fraca toxicidade dos sais de cobre poderia permitir teores elevados de cobre na água, no entanto, como já foi referido, teores elevados causam alguns inconvenientes. Convém, portanto, evitar um tempo prolongado de contacto entre o cobre e a água [11 e 14].

4.3.3 Zinco

O zinco é um metal abundante e que se encontra muitas vezes em conjunto com o chumbo e, por vezes, com outros metais susceptíveis de prejudicar a qualidade de água para consumo humano. No entanto, o zinco por si só é um elemento de baixa toxicidade e essencial à vida. Funciona como activador de numerosos sistemas enzimáticos pelo que é indispensável para o crescimento dos animais e das plantas.

As necessidades de zinco, no homem, variam entre 4 a 10 mg/dia, atingindo 16 mg no caso de grávidas e de recém-nascidos. A quantidade de zinco necessária ao homem provém principalmente dos alimentos sendo negligenciável a quantidade fornecida pela água ou pelas poeiras atmosféricas. O zinco presente na água não apresenta efeitos tóxicos para o homem, embora, possam existir situações de toxicidade aguda que causam alguns problemas digestivos. A presença de cloreto de zinco poderá, estar na base de acidentes renais agudos.

Os problemas mais significativos, que resultam da presença de zinco na água, são, os seguintes:

- Sabor desagradável, para teores superiores a 5 mg/L;
- Turvação e opalescência quando o zinco se apresenta na forma de hidróxido ou de carbonato de zinco;
- Formação de depósitos granulados, tipo areia, quando o teor em zinco ultrapassa 2 mg/L.

Do ponto de vista fisiológico sem ter em conta critérios de toxicidade, a quantidade de zinco tolerável na água é limitada pelo gosto desagradável dos sais de zinco.

As contaminações mais importantes são as provenientes de efluentes de várias unidades industriais, como sejam as de tratamentos de superfícies metálicas, de fabrico de tintas, de vernizes, de borracha vulcanizada, de produtos fluorescentes, de pilhas, de insecticidas, de fertilizantes e ainda das indústrias de conservação da madeira farmacêutica e têxtil.

Podem verificar-se também situações de poluição com zinco associadas ao tráfego automóvel, devidas à utilização de pneumáticos [11 e 14].

5. Descrição dos métodos analíticos utilizados

- 5.1 Espectrofotometria de absorção molecular associada a um equipamento de fluxo segmentado
 - 5.1.1 Espectrofotometria de absorção molecular
 - 5.1.2. Fluxo segmentado
- 5.2 Volumetria
- 5.3 Cromatografia iónica
- 5.4 Espectrofotometria atómica

Os métodos analíticos utilizados para as determinações dos parâmetros referidos no capítulo 4 foram os que se indicam na tabela seguinte.

Tabela 5.1: Métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros químicos.

Parâmetros	Métodos Analíticos Utilizados
Fósforo	Espectrofotometria de absorção molecular
Cloretos	Cromatografia iónica Volumetria (método de Mohr)
Metais	Espectrofotometria de absorção atómica

Todos os métodos utilizados, à excepção do método de cromatografia iónica, são os referidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. A técnica de cromatografia iónica foi utilizada para a determinação de cloreto, visto que o método de referência [17] apresenta dificuldades na sua aplicação.

O método de espectrofotometria de absorção molecular que se aplicou neste trabalho foi associado a um analisador de fluxo segmentado, de modo a conseguir melhores precisão e exactidão assim como maior rapidez na execução experimental.

5.1 Espectrofotometria de absorção molecular associada a um analisador de fluxo segmentado

5.1.1 Espectrofotometria de absorção molecular

A espectrofotometria de absorção molecular está baseada na medida da absorvância (A) ou da transmitância (T) da solução.

Admitindo que um feixe de luz paralela com intensidade I_0 e com determinada frequência atravessa o percurso óptico, b , o feixe transmitido terá a intensidade I_1 , como se representa na figura 5.1.

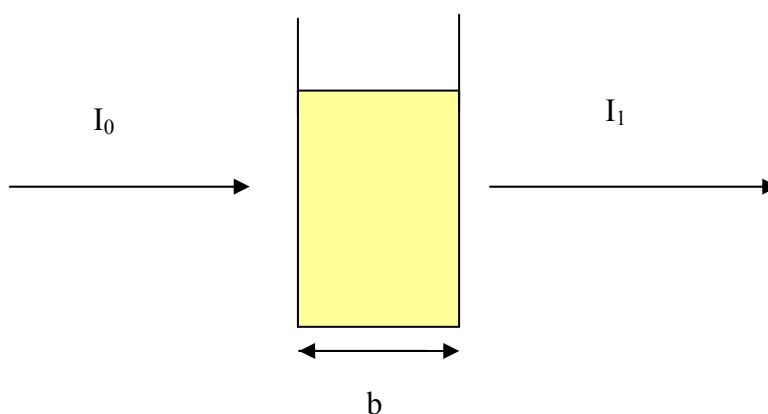


Figura 5.1: Esquema da absorção da radiação de intensidade I_0 .

O decréscimo da intensidade da radiação quando atravessa o meio absorvente é proporcional à espessura do meio e à concentração da espécie absorvente. Assim:

$$\frac{-dI}{I} = kcdx \quad (5.1)$$

Por integração da equação 5.1 e considerando os limites de integração do primeiro e segundo membros desta equação, I_0 e I_1 e 0 e c , respectivamente, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = k'bc \quad (5.2)$$

Convertendo em logaritmo decimal e considerando a absorvância da solução:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (5.3)$$

e a transmitância:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (5.4)$$

Obter-se-á a lei de Lambert-Beer:

$$A = abc \quad (5.5)$$

onde a é a absorvidade do analito e c a sua concentração.

A lei de Lambert-Beer é uma lei fundamental para todos os tipos de radiação electromagnética, aplicando-se não só a soluções mas também a gases e sólidos [18].

5.1.2. Fluxo Segmentado

O primeiro analisador contínuo foi introduzido por Skeggs em 1957. Actualmente existem equipamentos que permitem analisar mais de 150 amostras por hora, podendo efectuar 20 tipos de análises relativamente a cada amostra, o que corresponde a 3 000 testes por hora, utilizando apenas 450 μ l de amostra para os testes e consumindo nestes apenas 6 ml de reagentes.

É um equipamento de larga aplicação em análises clínicas, farmacêuticas, de águas, de solos, de fertilizantes, de tecidos de plantas e de alimentos. Também tem aplicação no controlo de poluição atmosférica, na indústria têxtil e metalúrgica.

Nos analisadores deste tipo as amostras fluem, em geral, de um modo contínuo dentro de tubos transportadores [19].

Recolha de amostras

Os tubos que contêm as amostras são colocados, em posições pré definidas, num tambor de um colector de amostras idêntico ao apresentado na figura 5.2. Cada tubo é identificado por uma marca codificada, a que a óptica do colector é sensível. Esta informação é transmitida ao registador e ao impressor.

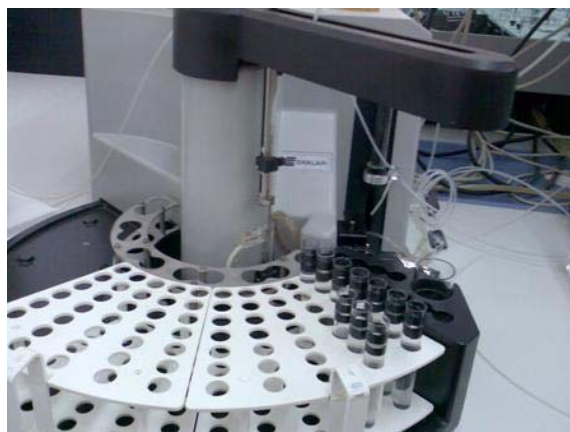


Figura 5.2: Amostrador automático de amostras.

A extremidade metálica de um tubo colector mergulha numa solução amostra e aspira uma alíquota durante um determinado intervalo de tempo, eleva-se e introduz a solução no autoanalisador. Em seguida aspira ar e mergulha no vaso com líquido de lavagem aspirando um pouco deste, aspira novamente ar e, seguidamente aspira uma porção da solução amostra seguinte.

Deste modo as diferentes amostras ficam separadas, ao longo de um tubo, por bolhas de ar e de líquido de lavagem, deslocando-se por acção de uma bomba peristáltica.

As bolhas gasosas aspiradas limpam as paredes interiores do tubo evitando a contaminação das amostras seguintes. A segmentação do fluxo de líquido por bolhas de ar permite também o estabelecimento de perfis de concentração bem definidos [19].

Bomba peristáltica

Esta bomba contém vários tubos flexíveis e de cores codificadas por onde circulam os fluidos que incluem as amostras, os diluentes, os reagentes e o ar, como se pode ver na figura 5.3.

A velocidade de deslocação é a mesma para todos os fluidos pelo que os caudais terão de ser regulados pelos diâmetros internos dos tubos. Estes tubos permitem também debitar as quantidades convenientes de amostra e reagentes. Deste modo evita-se a utilização de pipetas [19].

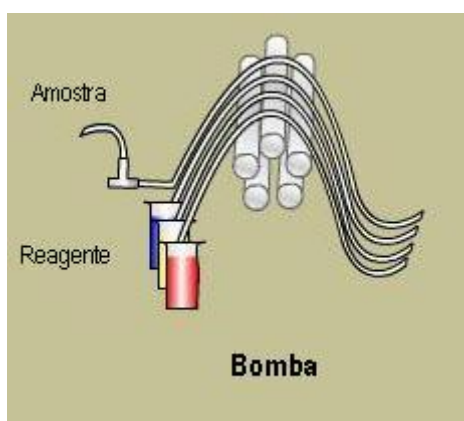


Figura 5.3: Bomba peristáltica [20].

Módulos de mistura, diálise e desenvolvimento de cor

Nestes módulos, como os nomes indicam, é feita a mistura dos vários reagentes que provocam entre outros efeitos o desenvolvimento da cor e a diálise que permite eliminar as interferências.

A homogeneização é realizada pela passagem em serpentinas de vidro existentes nos módulos, cartuchos, idênticos ao ilustrado na figura 5.4. Em cada um destes módulos existe também um dialisador, o qual é formado por duas placas, cada uma com uma ranhura em U ou em espiral. As placas são unidas e as ranhuras justapostas sendo separadas por uma membrana de diálise. A amostra flui através da ranhura superior e os constituintes, relativamente aos quais a membrana é permeável, atravessam-na alcançando o fluxo de reagente da ranhura inferior. O dialisador deve estar incluído num

banho de água com temperatura controlada uma vez que a diálise depende do valor desta variável [19].

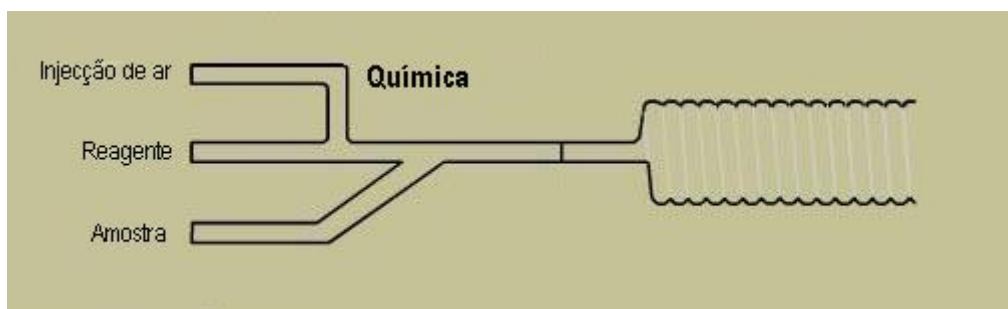


Figura 5.4: Serpentina utilizada no analisador [20].

Módulo de detecção

A detecção final do componente a dosear é feita por um detector adequado ao método analítico aplicado. No caso deste trabalho o detector foi um colorímetro.

O fluxo de líquido que entra no colorímetro está segmentado por bolhas de ar, as quais são removidas antes do feixe de luz incidir sobre a amostra.

Cada segmento contém a solução a analisar relativamente à qual é medida a absorvância. A partir do valor desta absorvância e aplicando a lei de Lambert-Beer pode-se quantificar o elemento pretendido [19].

5.2 Volumetria

Volumetria é um método de análise química quantitativa que se fundamenta na medição do volume de solução reagente necessário e suficiente para efectuar determinada reacção.

Uma das técnicas utilizadas em volumetria é a titulação que é um processo empregue em química para determinar a quantidade de substância de uma solução, à qual se dá o nome de titulado. Para isso utiliza-se uma solução de concentração conhecida e bem definida, à qual se dá o nome de titulante, geralmente obtida a partir de um padrão primário. No entanto, padronizando-se uma solução comum, esta pode ser utilizada como titulante.

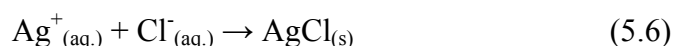
5. Descrição dos métodos analíticos utilizados

Existem vários tipos de titulação, ácido-base, oxidação-redução, precipitação e complexação.

Neste trabalho ir-se-á titular Cl^- com Ag^+ ou seja irá ocorrer uma reacção de precipitação. Assim, de seguida será desenvolvido unicamente este tipo de titulação.

As reacções de precipitação são caracterizadas pela formação de um composto insolúvel, ou precipitado.

Quando se junta o ião prata com o ião cloreto ocorre a reacção:



sendo o $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,7 \times 10^{-10}$.

Se na solução além do ião cloreto existir também o ião cromato dar-se-á a formação do precipitado cromato de prata (cor de amarela rosada), de acordo com a equação (5.6), depois de todo o ião cloreto ter sido consumido, como se pode ver pelos valores dos produtos de solubilidade.



sendo o $K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,2 \times 10^{-12}$.

De acordo com a estequiometria da reacção representada pela equação 5.6, a concentração molar de cloreto é calculada pela equação:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{molar}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{amostra}}} \quad (5.8)$$

e a concentração, mg Cl^- / L, pela equação [14]:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{mg/L}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{amostra}}} \times 35450 \quad (5.9)$$

5.3 Cromatografia iónica

A cromatografia de troca iónica, geralmente chamada de cromatografia iónica, refere-se a métodos eficientes de separação e determinação de iões com base em resinas de troca iónica. A cromatografia iónica foi desenvolvida em meados dos anos 70 do século XX quando foi verificado que misturas de catiões e aniões podiam ser facilmente resolvidas em colunas de HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência) com resinas trocadoras de catiões e aniões como fases estacionárias. Inicialmente a detecção era feita por medidas de condutividade. No entanto, actualmente estão disponíveis vários detectores para a cromatografia iónica.

Os processos de troca iónica estão baseados em equilíbrios de troca entre iões em solução e iões do mesmo sinal na superfície de um sólido insolúvel e de peso molecular elevado [18 e 21].

A permuta iónica ou desionização é muito usada em laboratórios para fornecer água purificada. Os desionizadores de laboratório têm incorporados cartuchos de leitos mistos de resinas de permuta iónica que ou são devolvidos a uma estação de regeneração para recarregar quando ficam exaustos ou então são descartados. Este processo em remover aniões e catiões presentes na água de alimentação consiste na substituição dos iões, que são removidos pelas resinas de permuta iónica, por iões de hidrogénio e hidróxido da resina, como se esquematiza na figura 5.5. Estes iões combinam-se para formar moléculas de água. Em resumo, a permuta iónica troca iões de hidrogénio por contaminantes catiónicos e iões de hidróxido por contaminantes aniónicos, presentes na água de alimentação [22].

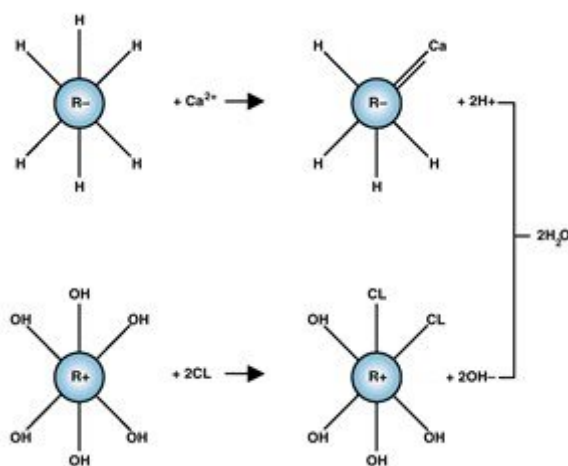
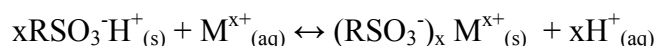


Figura 5.5: Esquema de permuta iónica na água [22].

Os radicais mais activos e comuns nas resinas trocadoras de catiões são o grupo ácido sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}^+$, ácido forte, e o grupo ácido carboxílico $-\text{COOH}^+$, ácido fraco e nas resinas trocadoras de aniões os grupos de amins terciárias $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, base forte, ou primárias $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$, base fraca.

Quando um trocador iónico de ácido sulfónico é colocado em contato com um solvente aquoso contendo um catião M^{x+} , o equilíbrio de troca que se estabelece, pode ser descrito pela reacção:



Analogamente, um trocador iónico que seja uma base forte interage com anião A^{x-} , de acordo com a reacção:



5.4 Espectrofotometria atómica

A espectrofotometria atómica é uma das ferramentas mais importantes da química analítica devido à sua alta sensibilidade, à sua capacidade em distinguir um elemento de outro numa amostra complexa, à possibilidade de se analisar simultaneamente vários elementos e à facilidade com que várias amostras podem ser analisadas automaticamente [21].

A espectrofotometria atómica pode ser aplicada em métodos de absorção de emissão e é muito utilizada, principalmente a espectrofotometria de absorção atómica, na determinação qualitativa e quantitativa de metais.

Para uma amostra poder ser analisada por qualquer destas técnicas é necessário que se proceda à sua atomização.

Atomização

A atomização, ou seja, a conversão do analito sólido, líquido ou em solução quer aquosa quer orgânica, na forma de átomo gasoso livre, é um processo que requer muito cuidado, pois é a atomização que determina a precisão, exactidão e sensibilidade do método [23]. O analito pode ser atomizado numa chama, num forno termoeléctrico, sendo o mais comum a câmara de grafite ou com um plasma acoplado indutivamente [21].

Atomização com chama

A maioria dos espectrofótometros de chama utiliza um queimador de mistura prévia ou queimador de fluxo laminar, que se encontra ilustrado na figura 5.6. Neste queimador o combustível, o oxidante e a amostra são misturados antes de serem introduzidos na chama [21].

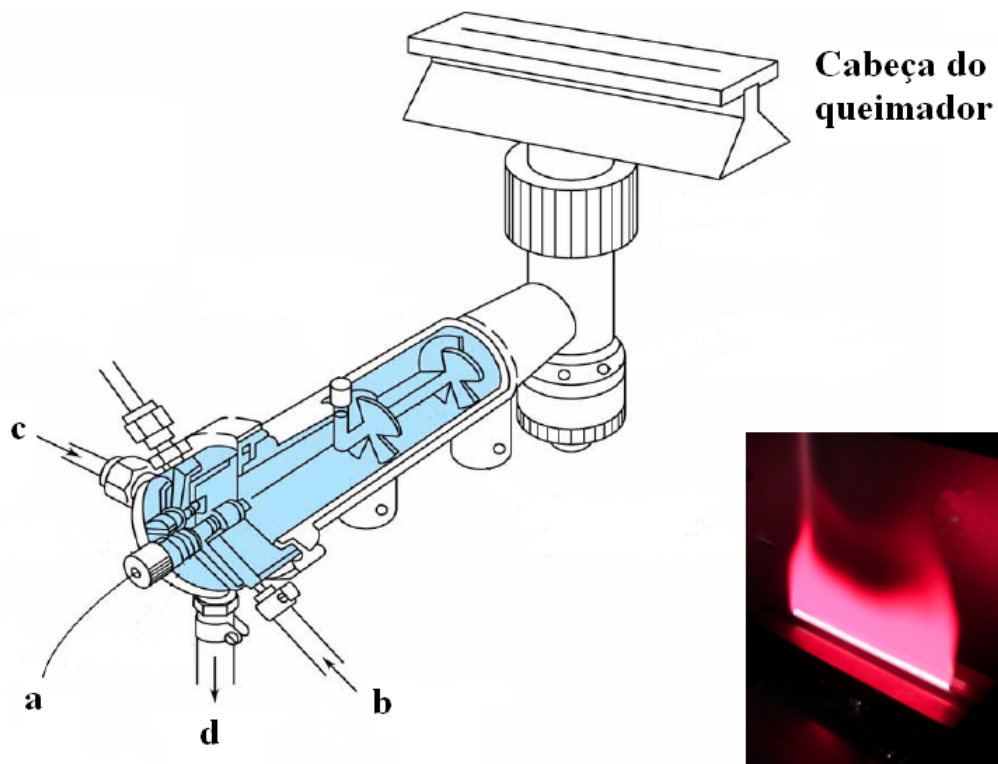


Figura 5.6: Queimador de mistura prévia [24].

(a) Amostra, (b) Oxidante, (c) Combustível, (d) Dreno.

Para que se dê a atomização, a amostra, em solução é aspirada por um tubo capilar (a) para dentro do nebulizador pneumático pelo fluxo rápido do oxidante (b), geralmente o ar, próximo da ponta do capilar. O líquido dispersa-se como uma fina névoa, aerossol, assim que deixa o capilar. A névoa é direccionada, em alta velocidade, para uma pequena esfera de vidro onde as gotículas se dispersam em partículas ainda menores. Esta formação de pequenas gotículas é chamada de nebulização. A névoa, o oxidante e o combustível (c) fluem pelos deflectores, que promovem uma homogeneização adicional e evitam a passagem de gotículas grandes de líquido. O excesso de líquido é eliminado por meio de um dreno (d). O aerossol que atinge a chama contém somente cerca de 5% da amostra inicial.

Os solventes orgânicos, com tensão superficial inferior à da água, são excelentes em espectroscopia atômica, pois tendem a formar gotículas menores, o que permite uma atomização mais eficiente.

A combinação mais comum de combustível e oxidante é a de acetileno e ar, que produz uma chama com temperatura entre 2400 e 2700 K. Quando é necessária uma chama mais quente para a atomização de elementos com alto ponto de ebulição, elementos refractários, utiliza-se uma chama mais energética, geralmente uma mistura de acetileno com óxido nítrico.

Depois da nebulização as gotículas que atingem a chama evaporam e o sólido que resta vaporiza e decompõe-se em átomos. Vários elementos formam óxidos e hidróxidos quando alcançam o cone externo da chama. Se a chama é relativamente rica em combustível, o excesso de carbono tende a reduzir óxidos e hidróxidos metálicos e, portanto, aumenta a sensibilidade. Por outro lado, uma chama “pobre”, com excesso de oxidante, é mais quente. O tipo de chama ideal depende dos elementos que se quer analisar. Também a altura da chama onde se observa o máximo de absorção ou emissão, depende do elemento que se está a analisar [21].

Forno de grafite

Um forno de grafite aquecido electricamente oferece uma sensibilidade maior do que a proporcionada pelas chamas e necessita de menos quantidade de amostra, normalmente 5 a 50 μL e tem menor limite de detecção.

5. Descrição dos métodos analíticos utilizados

Na figura 5.7 está esquematizado um forno de grafite. A câmara de grafite, imersa num banho de água (a), consiste num tubo de grafite aquecido (b), de aproximadamente 1 a 3 cm de comprimento e 3 a 8 mm de diâmetro. Nos extremos do tubo, que tem um orifício onde a amostra é injectada (c), existem janelas ópticas transparentes (d). Pela câmara passa uma corrente de um gás inerte (e) que protege o tubo de grafite e remove os produtos gasosos produzidos durante a atomização [18].

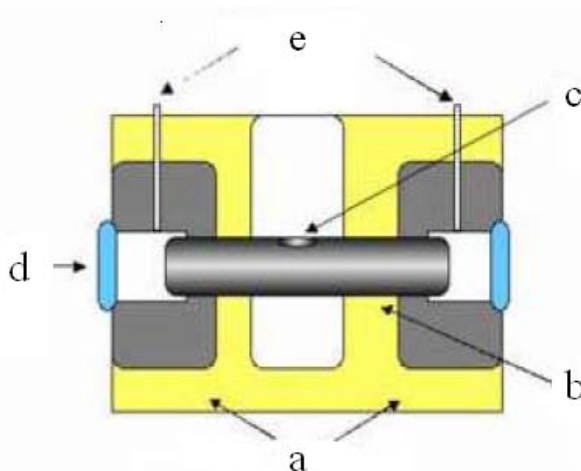


Figura 5.7: Esquema de um forno de grafite [24].

(a) Banho de água, (b) Tubo de grafite, (c) Entrada da amostra, (d) Janelas ópticas, (e) Saída do gás.

A alíquota da amostra, quando colocada no tubo de grafite passa por três fases de aquecimento, denominados secagem, pirólise ou carbonização e atomização. Em cada uma destas etapas é aplicada uma voltagem adequada nos anéis cilíndricos que envolvem o tubo. Controlando-se a corrente eléctrica que flui pelos anéis e, conseqüentemente, pelas paredes do tubo, obtêm-se a temperatura desejada para cada uma das etapas, até um máximo de 3.000 °C. As temperaturas utilizadas nessas fases dependem da matriz e do elemento que se determina. Para garantir segurança a temperatura externa do forno é arrefecida por circulação de água em redor do sistema de grafite.

A primeira etapa do aquecimento, secagem da amostra. É normalmente desdobrada em duas, sendo que na primeira se utiliza uma temperatura menor que o ponto de ebulição da matriz e, na segunda, a temperatura é superior ao ponto de ebulição da matriz. Na segunda etapa de aquecimento, pirólise, todo material orgânico

assim como a matriz são carbonizados. Esta etapa é de fundamental importância porque elimina em grande parte as interferências. Finalmente na terceira etapa é atingida a temperatura que permite a atomização. Depois da atomização existem normalmente mais duas etapas, a limpeza e o arrefecimento [18 e 21].

Plasma acoplado indutivamente

O plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado no qual coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento.

A atomização conseguida com Plasma Acoplado Indutivamente, ICP, mais utilizado em espectrofotometria de emissão atômica, é uma técnica de análise química instrumental que faz uso de uma fonte, de alta temperatura (7.000 - 10.000 K), que permite a excitação de um gás [18].

O plasma é duas vezes mais quente que a chama. Esta temperatura elevada, a estabilidade e o ambiente quimicamente inerte, devido à atmosfera de argônio, eliminam a maioria das interferências que se observam quando a atomização é conseguida com uma chama [21].

Na figura 5.8 está esquematizado um plasma.

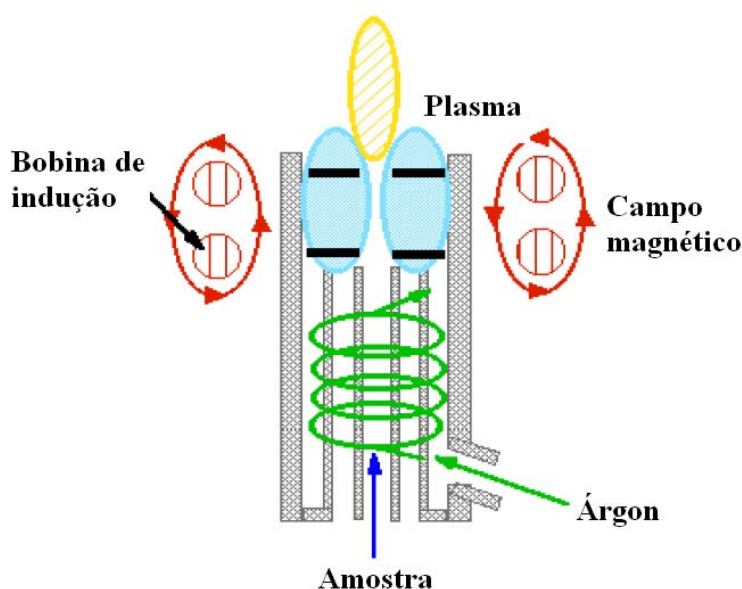


Figura 5.8: Esquema de um plasma [24].

Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica estuda a absorção de energia radiante, nas zonas do visível e do ultravioleta do espectro de radiação, por átomos neutros no estado gasoso. O desenvolvimento deste método analítico, assim como da tecnologia aplicada na construção de equipamentos mais sofisticados, mais funcionais e que produzam menos erros, tem permitido melhorar substancialmente a fiabilidade de obter uma precisão e exactidão mais adequadas.

A grande sensibilidade da espectrometria de absorção atômica faz com que este método seja particularmente conveniente para a análise de micro-elementos ou elementos vestigiais presentes como impurezas ou como componentes de amostras de matriz complexa. Possui muitas vantagens as quais têm levado à sua aplicação em muitas situações, como por exemplo a determinação de metais pesados em águas e alimentos, a determinação de oligoelementos em rochas e minerais, a determinação de elementos metálicos, tais como impurezas existentes em metais e nas ligas metálicas, a determinação do grau de toxicidade de utensílios e objectos que possam entrar em contacto com os alimentos, a determinação da dureza das águas, a determinação dos agentes poluentes, em especial dos metais pesados, emitidos para a atmosfera, podendo também ser aplicada em estudos de degradação química de monumentos.

No processo de absorção atômica, faz-se incidir sobre átomos neutros de um elemento, no estado de vapor atômico, radiação na zona do visível ou na região do ultravioleta e com a frequência característica do elemento. Assim, quando um vapor atômico cujos átomos se encontram no estado fundamental é bombardeado por um feixe de energia radiante apropriada, o átomo absorve um fóton que provoca uma transição electrónica.

Em absorção atômica, a transição que geralmente se considera é a que corresponde à passagem do estado fundamental ao estado excitado de mais baixa energia. A esta transição dá-se o nome de linha de ressonância, sendo esta linha a que permite obter uma maior sensibilidade. Existem, no entanto, situações em que maior sensibilidade é conseguida com outras linhas, como no caso do Ferro.

O espectro de absorção de um elemento no estado gasoso atômico, consiste numa série de linhas bem definidas, pois não se consideram os vários níveis de energia vibracionais e rotacionais que se verificam nas moléculas e que se sobrepõem às transições deste tipo.

Para que se verifique uma absorção elevada a maior parte dos átomos devem estar no estado fundamental, isto é, os electrões devem ser capazes de absorver um fóton de frequência adequada e passar a um nível de energia imediatamente superior [23].

Efeito da temperatura na espectroscopia atómica

A distribuição de Boltzmann que se aplica a um sistema que esteja em equilíbrio térmico, exprime as populações relativas de estados diferentes nesse equilíbrio. Quando se estabelece o equilíbrio, a população relativa (N^*/N_0) de dois estados é dada pela equação:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (5.12)$$

onde T é a temperatura Kelvin, K é a constante de Boltzmann, cujo valor é $1,381 \times 10^{-23}$ J/K, N^* é o número de átomos excitados, N_0 é o número de átomos não excitados, ΔE é a diferença de energia entre os estados final e inicial, g_0 e g^* são parâmetros estatísticos, conhecidos como degenerescências.

A temperatura determina a fracção com que uma amostra se decompõem em átomos e a probabilidade de um determinado átomo ou fracção de átomos se encontrar no estado fundamental, excitado ou ionizado. Cada um desses efeitos influencia a intensidade do sinal que é observado, como se pode verificar pela distribuição de Boltzmann [21].

Emissão Atómica

Na técnica de emissão atómica estão envolvidos os processos de excitação, absorção de energia, e decaimento, libertação de energia, pelos átomos. Na figura 5.9, são mostrados estes fenómenos.

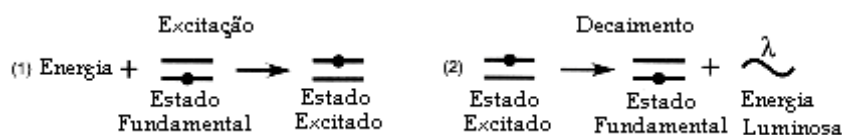


Figura 5.9: Processo de emissão atômica (absorção e liberação de energia) [25].

Na técnica de emissão o átomo, devido à energia da chama, da câmara de grafite ao do plasma, atinge o estado excitado. Os átomos excitados, sendo instáveis, retornam espontaneamente para o estado fundamental, emitindo radiação. O espectro correspondente a esta emissão consiste num conjunto de comprimentos de onda denominados linhas de emissão. A intensidade de uma linha de emissão é proporcional ao número de átomos excitados, N^* [18].

Análise quantitativa

A análise quantitativa em fotometria de absorção atômica baseia-se na Lei de Lambert-Beer. O feixe de radiação passa através do meio absorvente que contém os átomos. Este meio actua como se fosse uma célula absorvente com uma espessura definida.

Relativamente à análise quantitativa por fotometria de emissão atômica, esta baseia-se na proporcionalidade entre a intensidade de radiação e o número de átomos no estado excitado, como foi referido anteriormente [23].

Equipamento

Além do nebulizador e queimador é necessário que os equipamentos possuam, no caso de uma técnica de absorção, uma fonte de radiação. Existem várias fontes de radiação, sendo a mais comum a lâmpada de cátodo oco, LCO. Esta lâmpada está ilustrada na figura 5.10.

Com este tipo de lâmpada consegue-se isolar linhas mais estreitas que 10^{-3} a 10^{-2} nm, ou seja linhas de largura inferior às conseguidas com um monocromador. Assim esta lâmpada, devido à sua estabilidade, é uma excelente fonte de linhas para a grande maioria dos elementos [23].

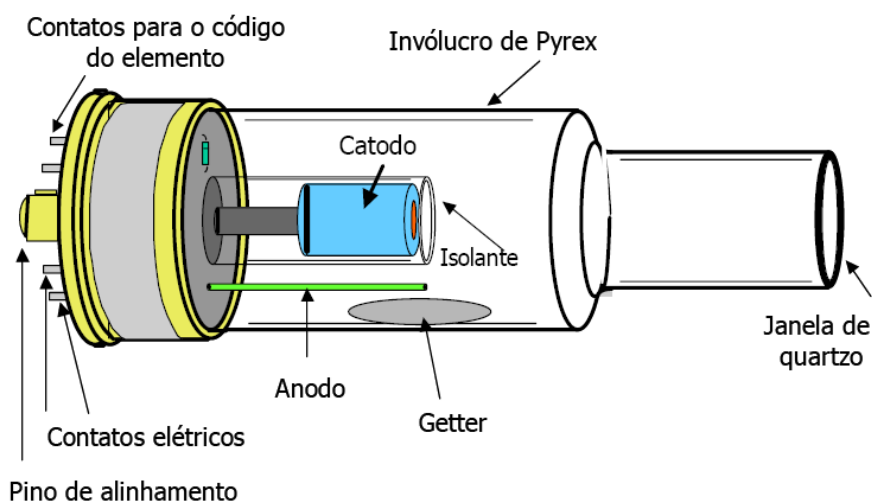


Figura 5.10: Esquema de uma lâmpada de cátodo oco [26].

Uma lâmpada de cátodo oco como a ilustrada na figura 5.10, é cheia com gás inerte Ne ou Ar, a uma pressão de aproximadamente 130-700 Pa, sendo o ânodo um fio de tungsténio e o cátodo construído inteiramente, ou em parte, pelo metal a ser analisado. Quer o cátodo quer o ânodo são selados na cápsula de vidro.

O gás inerte deve ser escolhido de acordo com alguns critérios, como sejam:

- (i) aquele que gerar menor interferência na determinação do analito;
- (ii) aquele que confere maior intensidade de radiação à fonte;
- (iii) aquele que é mais inerte.

A janela por onde a radiação passa deve ser feita de quartzo, pois o vidro absorve na faixa do ultravioleta.

Quando é aplicada uma diferença de potencial de aproximadamente 500 V, entre o ânodo e o cátodo, o gás presente na lâmpada é ionizado e os iões positivos são acelerados na direcção do cátodo, produzindo uma corrente de 2-30 mA. A energia com que estes iões atingem o cátodo é suficiente para arrancar átomos metálicos do cátodo para a fase gasosa. Os átomos na fase gasosa são excitados por meio de colisões com electrões de alta energia, emitindo fotões [21]. Todo este processo tem o nome de “Sputtering” e está representado na figura 5.11.

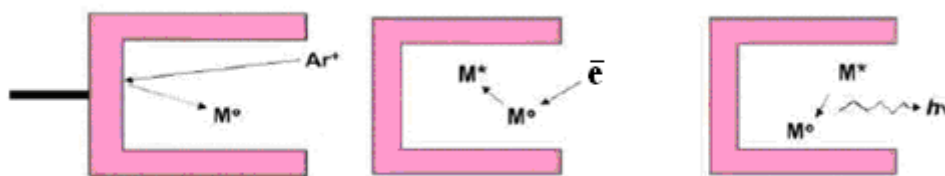


Figura 5.11: Processo de Sputtering [25].

As lâmpadas LCO possuem um tempo de vida útil limitado. Com o seu uso contínuo, o processo de "sputtering" remove átomos do metal do cátodo, depositando-os nas paredes do tubo de vidro. Este processo provoca uma diminuição da intensidade de emissão e ocorre mais rapidamente em lâmpadas de elementos mais voláteis [25].

A radiação emitida pela lâmpada tem a mesma frequência que a absorvida pelos átomos do analíto existentes na chama ou no forno termoelétrico e comporta-se praticamente como monocromática visto os átomos na lâmpada estarem mais frios que os átomos na chama sendo por isso a emissão da lâmpada mais estreita que a largura de linha dos átomos na chama.

Os equipamentos contêm ainda monocromadores. A função dos monocromadores é seleccionar uma linha emitida pela lâmpada de cátodo oco e rejeitar, tanto quanto possível, as emissões provenientes do forno ou da chama [21].

Na figura 5.12 apresenta-se, de forma esquemática um aparelho para absorção atômica em que a atomização do analíto é realizada numa chama.

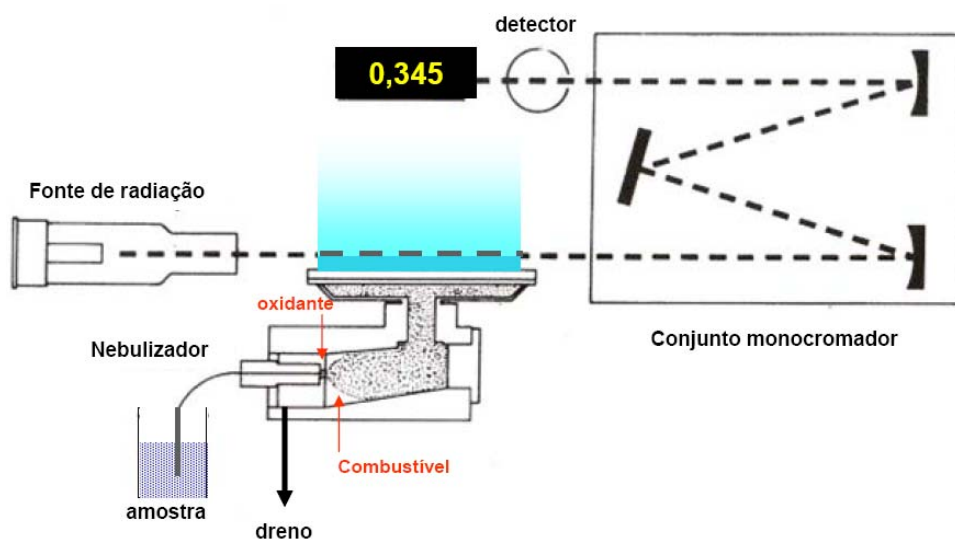


Figura 5.12: Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica [26]

Interferências

Interferência é qualquer efeito que modifica o sinal enquanto a concentração do analito permanece constante e sente-se quer em técnicas de absorção, quer de emissão. A interferência pode ser eliminada pela remoção da fonte de interferência ou minimizada de várias formas.

Interferência espectral em absorção atômica

A interferência espectral refere-se à sobreposição do sinal do analito aos sinais devidos a outros elementos ou moléculas presentes na amostra, ou aos sinais provenientes da chama, do forno, ou do plasma, radiação de fundo.

O melhor modo para eliminar ou minimizar a sobreposição de linhas de elementos diferentes numa amostra é escolher um outro comprimento de onda para se realizar a análise. No entanto, a utilização de espectrômetros de alta resolução permite eliminar este tipo de interferência visto conseguir separar as linhas com espaçamento próximo.

A interferência da radiação de fundo pode ser eliminada utilizando o processo de interrupção do feixe luminoso ou a modulação da corrente que alimenta a lâmpada de cátodo oco, ligando-a e desligando-a alternadamente. Quando a lâmpada se encontra bloqueada o sinal que atinge o detector é proveniente unicamente da emissão da chama. O sinal que atinge o detector quando o feixe não está bloqueado, é proveniente da soma dos sinais correspondentes à lâmpada e à chama. A diferença entre estes dois sinais é o sinal do analítico desejado. No entanto, este processo compensa a emissão da chama, mas não o espalhamento luminoso. Existem outros sistemas para a correção da radiação de fundo como sejam a lâmpada de Deutério e a correção de Zeeman.

A correção com a lâmpada de Deutério consiste em fazer passar, alternadamente, a emissão, de banda larga, de uma lâmpada de D_2 e a emissão da lâmpada de cátodo oco. A luz da lâmpada de cátodo oco é absorvida pelo analito sendo também absorvida e espalhada pela radiação de fundo. A luz da lâmpada de D_2 é absorvida e espalhada somente pela radiação de fundo visto que a largura de banda do monocromador ser grande e assim apenas uma fracção desprezível de radiação de D_2 é absorvida na região de absorção atômica do analito. A diferença entre a absorvância medida com a lâmpada

de cátodo oco e a absorvância medida com a lâmpada de D_2 é a absorvância devida ao analito.

A correção de Zeeman é uma excelente, mas cara, técnica de correção da radiação de fundo para vários elementos e baseia-se no efeito Zeeman.

Para usar o efeito de Zeeman na correção da radiação de fundo, um campo magnético intenso é ligado e desligado alternadamente. A amostra e a radiação de fundo são observadas quando o campo está desligado e apenas a radiação de fundo é observada quando o campo está ligado. A diferença entre os dois sinais é o sinal corrigido.

A vantagem da correção da radiação de fundo de Zeeman é que ela opera apenas nos comprimentos de onda da amostra, ao contrário, a correção com a lâmpada de deutério é feita sobre uma banda larga de comprimentos de onda [21].

Interferência espectral em emissão atômica

Este tipo de interferência é o mais importante numa técnica de emissão atômica e consiste numa fonte contínua de emissão de fundo proveniente da chama ou do plasma assim como da emissão proveniente de espécies moleculares. Esta última é particularmente importante quando se utilizam chamas com temperatura insuficiente para quebrar as ligações de compostos como óxidos e hidróxidos. O melhor processo para eliminar esta interferência é fazer um varrimento da linha de emissão de modo a obter uma linha de base [18].

Interferência química

A interferência química é causada por qualquer constituinte da amostra que diminua a capacidade de atomização do analito. Por exemplo, os iões SO_4^{2-} e PO_4^{3-} dificultam a atomização do Ca^{2+} , possivelmente pela formação de sais que não são voláteis. Para minimizar este tipo de interferência adiciona-se os chamados agentes de libertação que são produtos químicos que se ligam preferencialmente aos interferentes. Por exemplo o EDTA e a 8-hidroxiquinolina protegem o Ca^{2+} dos efeitos de interferência do SO_4^{2-} e do PO_4^{3-} por formarem com eles complexos. Um outro agente

protector pode ser uma chama rica em combustível que reduz certas espécies oxidadas de analito, que poderiam, se presentes, dificultar o processo de atomização. Assim, temperaturas elevadas de chama eliminam várias espécies de interferência química.

No caso da emissão atômica existe ainda a interferência denominada auto-absorção. Esta interferência é devida ao facto de parte da emissão dos átomos no estado excitado e localizados na parte central da chama e do plasma poderem ser absorvidos por outros átomos [18 e 21].

Interferência de ionização

Os metais que possuam baixos potenciais de ionização são facilmente ionizáveis o que causa problema na análise de alguns metais. Esta interferência é, portanto, devida ao facto de neste caso a população de átomos neutros diminuir. Estão fortemente sujeitos a esta interferência os metais alcalinos visto possuírem baixos potenciais de ionização. Por exemplo a 2450 K e a uma pressão de 0,1 Pa, o sódio está 5% ionizado enquanto que o potássio, com um potencial de ionização menor, está, nas mesmas condições, 33% ionizado.

Para evitar esta interferência utiliza-se um supressor de ionização que é um elemento mais facilmente ionizável que o analito, diminuindo o grau de ionização deste. Por exemplo, na análise do potássio, é recomendável que seja adicionado às soluções CsCl 1000 ppm, pois sendo o cézio mais facilmente ionizável que o potássio é ele que será ionizado [21].

Interferência de Matriz

As interferências de matriz podem aumentar ou diminuir o sinal. Elas ocorrem por que as características físico-químicas da matriz de amostra (viscosidade, velocidade de queima, tensão superficial) podem diferir consideravelmente das características dos padrões utilizados para a obtenção de dados que permitam traçar a curva de calibração. Quando não for possível reproduzir ou aproximar as condições da matriz da amostra da dos padrões deve recorrer-se à técnica da adição-padrão [23].

Interferência de Emissão

Esta interferência é particularmente importante numa técnica de emissão atômica. No entanto, em absorção atômica, se ocorrer emissão do analito com uma intensidade elevada haverá uma diminuição da absorvância visto isto significar que a população de átomos no estado fundamental diminuiu [23].

6. Parte experimental

- 6.1 Amostragem
- 6.2 Limiares analíticos
- 6.3 Determinação dos parâmetros
 - 6.3.1 Determinação do fósforo
 - 6.3.1.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento
 - 6.3.1.2 Descrição do método
 - 6.3.2 Determinação de cloreto
 - 6.3.2.1 Determinação pelo método da cromatografia iónica
 - 6.3.2.1.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento
 - 6.3.2.1.2 Descrição do método
 - 6.3.2.2 Determinação pelo método de volumetria (Mohr)
 - 6.3.2.2.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento
 - 6.3.2.2.2 Descrição do método
 - 6.3.3 Determinação de metais
 - 6.3.3.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento
 - 6.3.3.2 Descrição do método

6.1 Amostragem

A fiabilidade dos resultados analíticos e a sua interpretação adequada depende da correcta execução dos vários procedimentos anteriores às análises. O simples facto de remover uma amostra do seu local de origem e colocá-la em contato com as paredes de recipientes, sujeitando-a a um novo ambiente físico, pode ser suficiente para romper o equilíbrio natural e conferir mudanças na sua composição. Assim, para que haja um adequado e eficiente programa de monitorização da qualidade de uma água, a colheita das amostras é um passo que requer vários cuidados.

O intervalo de tempo entre a colheita das amostras e a realização das análises também pode comprometer a sua composição inicial, especialmente no caso de substâncias que se encontrem em pequenas concentrações.

As mudanças nas condições físico-químicas da amostra podem resultar em grandes alterações da sua composição inicial pois podem provocar precipitação de metais dissolvidos, formação de complexos, alteração do estado de oxidação, dissolução ou volatilização, possibilidade de adsorção de iões pelas paredes dos frascos ou perda através de mecanismos de troca iónica.

A escolha dos frascos, relativamente ao material de que são feitos, deve estar de acordo com o conjunto de determinações a serem realizadas na amostra recolhida. Por exemplo frascos para colheita de amostras destinadas a análise biológica e microbiológica terão que ser obrigatoriamente diferentes dos utilizados para a colheita de amostras destinadas a análises físico-química.

Para que a escolha dos frascos seja feita do modo mais adequado existem normas que indicam o tipo de frasco a ser utilizado, de acordo com o parâmetro a ser analisado.

A limpeza de frascos e tampas é também importante para impedir a introdução de contaminantes nas amostras [27 e 28].

De acordo com a norma ISO 5667-4 relativa à amostragem, deve ter-se em consideração:

A localização;

A frequência;

O método;

O transporte, preservação e armazenamento das amostras.

Neste trabalho a amostragem seguiu os seguintes critérios:

Locais

Em cada uma das ribeiras foram escolhidos três pontos para realizar as colheitas. Cada ponto foi identificado de acordo com uma determinada nomenclatura para tornar mais fácil a sua identificação. Assim, e de montante para jusante:

➤ Ribeira de Degoldra:

P1 – Beira Lã (local junto à fábrica Beira Lã)

P2 – Rotunda do Rato

P3 – Jardim do Lago

➤ Ribeira da Carpinteira:

P4 – Barroca do Lobo

P5 – Ponte dos Costas

P6 – Calçada das Poldras

Frequência

As colheitas foram realizadas com intervalos de aproximadamente quinze dias, entre Novembro de 2007 e Março de 2008. No Anexo II estão referidos os dias em que foram realizadas as colheitas, indicando-se também as condições climáticas.

Método

Para cada colheita teve-se sempre em conta locais com caudal significativo, com água sempre corrente, sem acumulação de folhas ou outros detritos.

As recolhas foram efectuadas a uma profundidade de aproximadamente 1m.

Todo o material foi lavado no laboratório com água acidificada com ácido nítrico e após 12 a 24h, com água destilada. No local, antes de ser efectuada a colheita, foi lavado várias vezes com a água do respectivo local.

Transporte, preservação e armazenamento

Para o transporte das amostras foram usadas malas térmicas com refrigeração para garantir a temperatura desejada.

Os frascos utilizados para o transporte das amostras destinadas a análises de metais foram totalmente cheios, para impedir que o oxigénio do ar oxida-se os metais. A preservação foi efectuada após a chegada ao laboratório e feita de acordo com as normas relativas a cada um dos métodos analíticos a serem aplicados [27 e 28]. Assim, a preservação foi realizada do seguinte modo:

Tabela 6.1: Métodos de preservação, armazenamento e intervalo de tempo entre a preservação e a análise [27].

Preservação		Armazenamento e intervalo de tempo entre a preservação e a análise
Fósforo	*Acidificação a pH<2 com ácido sulfúrico	No frigorífico durante 1 mês
	Sem preservação	No congelador durante 1 mês
Cloreto	Não há necessidade de preservação	No frigorífico durante 1 mês
Metais	Acidificação a pH<2 com ácido nítrico	No frigorífico durante 6 mês

*Este foi o procedimento efectuado neste trabalho.

6.2 Limiares analíticos

Neste trabalho foram utilizadas calibrações lineares para poder calcular as concentrações dos parâmetros analisados. Assim, foi necessário calcular os limiares analíticos, limite de detecção e limite de quantificação, de cada um dos métodos.

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas.

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com uma exactidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adoptadas.

Em termos gerais pode dizer-se que o limite de detecção corresponde à mais pequena quantidade de analito que é possível detectar numa amostra e o limite de quantificação corresponde à mais pequena quantidade de analito que pode ser quantificada com exactidão e precisão aceitáveis.

Em termos qualitativos, o conceito de limite de detecção corresponde à concentração mínima que é possível distinguir do branco.

O limite de detecção é calculado pela equação:

$$LD = \bar{X}_{branco} + 3 S_{branco} \quad (6.1)$$

onde \bar{X} é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos e S_{branco} é o desvio padrão associado a \bar{X} .

De acordo com a equação 6.1 o limite de detecção pode calcular-se fazendo uma série de leituras de brancos que permitam determinar o seu valor médio e o desvio padrão.

O limite de quantificação é calculado pela equação:

$$LQ = \bar{X}_{branco} + 10 S_{branco} \quad (6.2)$$

Comparando as equações 6.1 e 6.2 verifica-se que a diferença fundamental para o cálculo destes dois limiares analíticos reside no factor que confere o nível de confiança desejado, z [29].

Estes dois limiares analíticos podem também ser determinados:

- com base em padrões de concentração vestigial [30]:

$$LD = 3 S_{padrão} \quad (6.3)$$

$$LQ = 10 S_{padrão} \quad (6.4)$$

onde $S_{padrão}$ é o desvio padrão dos valores obtidos na análise do padrão vestigial

- com base no desvio padrão do sinal e do declive da curva de calibração construída [29]:

$$LD = 3 \times \frac{S_{y/x}}{b} \quad (6.5)$$

$$LQ = 10 \times \frac{S_{y/x}}{b} \quad (6.6)$$

onde $S_{y/x}$ é o desvio padrão do sinal e b é o declive da curva de calibração.

6.3 Determinação dos parâmetros

Todas as análises foram realizadas no CITEVE à exceção da determinação de cloreto pelo método de Volumetria (Mohr), cujas análises foram feitas no Departamento de Química da UBI.

6.3.1 Determinação do fósforo

6.3.1.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento

Reagentes

Para a preparação das soluções foi utilizado, ácido adenosina-5'-monofosfórico monohidratado, da marca Sigma-Aldrich com grau de pureza > 97%, molibdato de amónia, tartarato antimónio e potássio, dihidrogenofosfato de potássio todos da marca Riedel-de Hæn, com graus de pureza > 99%, p.a. e >99,5%, respectivamente, ácido ascórbico, marca Panreac com grau de 99%, dihidrogenofosfato de potássio, marca Pronalab com grau de pureza 99,98%, persulfato de potássio marca Merck, com grau de pureza > 99 %; ácido sulfúrico marca Fluka com grau de pureza > 95 %; FFD6, Skalar Analytical B.V., pureza para análise.

Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura de grau 1 [31], à qual foi adicionado o reagente FFD6 e todos os sais foram secos numa estufa, da marca Binder ED 115, a 105 °C, durante 4h.

Preparação das soluções padrão

Para preparar as soluções padrão utilizou-se o dihidrogenofosfato de potássio, marca Pronalab. Estas soluções, em número de seis, de concentrações entre 0,15 e 1,0 mg P/L foram preparadas, por diluição, a partir de uma solução de concentração 2,5 mg P/L que por sua vez foi preparada a partir de uma solução “stock” de concentração 50 mg P/L. À água utilizada para as diluições foi adicionado 2 mL de FFD6 por litro de água. O reagente FFD6 funciona como lubrificante dos tubos.

Preparação da solução de controlo

Esta solução, com a concentração 0,5 mg /L, foi preparada do mesmo modo que as anteriores. No entanto, o reagente utilizado para a preparação da solução “stock” foi o dihidrogenofosfato de potássio da marca Riedel-de Hæn.

Preparação da solução padrão de controlo orgânico (PCO)

Esta solução com a concentração de 10 mg P/L foi preparada, por diluição, a partir de uma solução de ácido adenosina-5'-monofosfórico monohidratado 200 mg P/L.

Preparação das restantes soluções necessárias à aplicação do método

As soluções de molibdato de amónia, de tartarato de antimónio e potássio, de ácido ascórbico e o reagente combinado foram preparadas de acordo com as indicações da bibliografia [14]. Relativamente às indicações dadas em [14] a única diferença foi a adição de 2 mL da solução de FFD6 à solução de molibdato de amónia.

Equipamento

O equipamento utilizado foi um analisador de fluxo segmentado, da marca SKALAR modelo SAN^{PLUS} que se ilustra na figura 6.1. O amostrador automático de amostras é idêntico ao representado na figura 5.2.



Figura 6.1: Analisador de fluxo segmentado da marca SKALAR modelo SAN^{PLUS}

6.3.1.2 Descrição do método

As amostras foram preservadas como indicado no subcapítulo 6.1 e digeridas do seguinte modo: a 50 mL de amostra, depois de acidificada, quando necessário, com H_2SO_4 , foi adicionado 1 mL de H_2SO_4 5 M e 0,5 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Para a digestão da amostra além de ser utilizado o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, esta também foi sujeita a uma radiação UV.

Tal como já foi referido no ponto 5.1.2. os padrões e as amostras foram aspirados e introduzidos no autoanalisador com o auxílio da bomba peristáltica. Também com o auxílio da bomba peristáltica foram introduzidos no autoanalisador os vários reagentes necessários ao desenvolvimento da cor. Por fim, os valores dos sinais foram obtidos pelo detector.

O desenvolvimento da cor foi conseguido adicionando quer à amostra quer aos padrões o reagente combinado. O tartarato de antimónio e potássio, contido no reagente combinado, reage com o fosfato formando o ácido fosfomolibdénico. Este ácido é reduzido pelo ácido ascórbico, contido também no reagente combinado, a molibdénio de cor azul.

A partir dos valores dos sinais dos padrões da gama de trabalho e das respectivas concentrações pôde construir-se a curva de calibração sinal versus concentração.

Além da leitura dos sinais dos padrões da gama de trabalho do padrão de controlo e do padrão vestigial também foi feita a leitura do sinal do padrão de controlo orgânico. Este padrão tem a finalidade de comprovar a não existência de matéria orgânica podendo assim, considerar-se que a digestão da amostra foi eficaz.

Em virtude das colheitas terem sido realizadas em dias diferentes foi necessário traçar várias curvas de calibração que permitissem determinar a concentração do fósforo nas amostras. Assim, foram construídas 8 curvas de calibração, sinal obtido versus concentração das soluções padrão da gama de trabalho, igual para todas as calibrações.

Para não tornar exaustiva a apresentação de todas estas calibrações, apresenta-se no anexo III a curva traçada, no dia 3 de Abril, relativa à quantificação do fósforo nas amostras colhidas na 8.^a colheita. Relativamente a cada calibração foi feito o teste à linearidade. Neste anexo também se indicam as concentrações de cada padrão de calibração e os respectivos sinais analíticos, assim como os sinais analíticos do padrão de controlo e padrão vestigial.

O valor da concentração obtida para o padrão de controlo é comparado com o valor da sua concentração real e a calibração é considerada exacta se o primeiro destes valores não tiver um erro superior a 10%, relativamente ao segundo.

O desvio padrão de pelo menos dez leituras do sinal do padrão vestigial, aplicado na equação 6.4 permite determinar o limite de quantificação. No entanto, com a finalidade de obter maior fiabilidade nos resultados, é considerado como limite de quantificação este valor majorado para a menor concentração dos padrões de calibração.

Neste anexo, é indicado ainda a existência de linearidade, o coeficiente de correlação e o desvio padrão do ajuste dos valores experimentais à curva teórica.

Para de determinar a concentração de fósforo nas amostras, interpolou-se nas curvas de calibração os valores dos sinais obtidos para as amostras. Os resultados serão apresentados no capítulo 7.

6.3.2 Determinação de cloreto

6.3.2.1 Determinação pelo método da cromatografia iónica

6.3.2.1.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento

Reagentes

Para a preparação das soluções padrão utilizou-se uma solução comercial de cloreto de sódio 1 000 ppm, da marca Merck (padrão para recta de calibração) e cloreto de potássio, marca Riedel-de Haën com grau de pureza 99,5% (padrão de controlo). Utilizou-se também, ácido bórico, marca Panreac, grau de pureza 99,8 %, gluconato de sódio, marca Sigma-Aldrich, grau de pureza 97 %, tetraborato de sódio decahidratado, marca Merck, grau de pureza 99,5 %, glicerina, marca Merck, grau de pureza 86-88 %, n-butanol, marca Lab-Scan, grau de pureza 99,8 %, acetonitrilo, marca Lab-Scan, grau de pureza 99,9 % e hidróxido de potássio marca Pronalab, grau de pureza 87,5 %.

Todas as soluções, tal como as aplicadas para o método da determinação do fósforo, foram preparadas com água de grau 1 [31] e os sais foram secos na estufa já referida.

Soluções padrão

Todas as sete soluções padrão de calibração com concentrações entre 1,0 e 30,0 mg Cl⁻/L e as soluções padrão de controlo com concentrações 3,0 e 15,0 mg Cl⁻/L foram preparadas, por diluição, a partir da solução “stock” marca Merck e de cloreto de potássio da marca Riedel-de Haën, respectivamente, referidas no ponto anterior.

Eluente

O eluente foi preparado com 20 mL de uma solução borato/gluconato concentrado, 20mL de n-butanol e 120 mL de acetonitrilo em 500 mL. O pH de 8,5 foi ajustado com KOH. Esta solução deve ser preparada diariamente e a sua condutividade deve ser 278 $\mu\text{S}\pm 10\%$.

Para preparar a solução borato/gluconato concentrado dissolveu-se completamente 18 g de ácido bórico, 16 g de gluconato e 25 g de tetraborato de sódio decahidratado em água. Depois da adição de 125 mL de glicerina a esta solução prefez-se o volume para 1L.

Equipamento

Todas as análises foram efectuadas num sistema cromatográfico composto por um injector automático, da marca Waters, modelo 717 Plus, uma coluna analítica aniónica IC Pak A HC, uma coluna de protecção, da marca Waters, uma bomba, da marca Waters modelo 510, um detector de condutividade da marca Waters modelo 432, um forno e um sistema de aquisição de dados. Todo este sistema está ilustrado na figura 6.2.



Figura 6.2: Sistema Cromatográfico.

6.3.2.1.2 Descrição do método

Entre a chegada das amostras ao laboratório e a altura em que foram realizadas as análises, estas foram guardadas no frigorífico.

Todas as amostras que continham partículas em suspensão, antes de serem colocadas nos vials, representados na figura 6.3, foram filtradas com um filtro de porosidade 0,2 μm acoplado numa seringa plástica.

Todos os vials que continham quer as amostras quer os padrões foram colocados no amostrador automático representado na figura 6.3. Cada vial tem uma posição pré definida que permite uma correspondência entre a sua posição no amostrador e o resultado obtido.



Figura 6.3: Amostrador automático.

O eluente arrasta as amostras e os padrões, com um volume de 100 μL , através da coluna de protecção e seguidamente através da coluna analítica, onde irá ocorrer a retenção dos componentes de acordo com a sua afinidade com o material de enchimento da coluna. Para garantir uma maior estabilidade nos tempos de retenção as análises foram feitas à temperatura constante de 28 $^{\circ}\text{C}$.

A detecção dos aniões é feita por um detector de condutividade. O registo, na forma de cromatograma, é analisado no computador através de um “software” adequado que permite calcular as áreas dos picos do cromatograma.

A partir dos valores das áreas dos picos e dos valores das concentrações dos padrões da gama de trabalho pode construir-se a curva de calibração área do pico versus concentração.

Tal como aconteceu com as análises das amostras de fósforo também, pela mesma razão, foi necessário traçar várias curvas de calibração. Assim, foram construídas 8

curvas de calibração, área do pico versus concentração das soluções padrão de cloreto. No anexo IV apresenta-se a curva obtida no dia 21 de Março, relativa à quantificação de cloreto nas amostras colhidas na 8.^a colheita. Neste anexo, tal como se procedeu para o fósforo, indicam-se os sinais e as concentrações obtidas para cada padrão, a concentração dos padrões de controlo e do padrão vestigial obtidos por interpolação. É indicado ainda a existência de linearidade, o coeficiente de correlação, o desvio padrão do ajuste dos valores experimentais à curva teórica.

A verificação da exactidão do método foi efectuada do mesmo modo que para a determinação de fósforo e o limite de quantificação também foi majorado para a menor concentração dos padrões de calibração.

Para determinar a concentração de cloreto nas amostras, interpolou-se nas curvas de calibração os valores das áreas de cada pico. Os resultados serão apresentados no capítulo 7.

6.3.2.2 Determinação pelo método de Volumetria (Mohr)

6.3.2.2.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento

Reagentes

Foram utilizados os reagentes, cromato de potássio, marca Aldrich com grau de pureza 99%; nitrato de prata, marca V.P. (Jose M. Vaz Pereira, Lda) com grau de pureza 99%; cloreto de sódio, marca Merck com grau de pureza 99,5% e hidróxido de sódio marca Pronalab com grau de pureza 98,6%.

Soluções

A partir destes reagentes, pesados numa balança analítica, marca METTLER, modelo AE 260 e utilizando água Milli-Q com condutividade 18,2 MΩcm, prepararam-se as seguintes soluções:

As soluções de nitrato de prata e cloreto de sódio, ambas 0,0141 M e a solução indicadora de cromato de potássio, foram preparadas de acordo com o indicado na

bibliografia [14]. O cloreto de sódio antes de ser utilizado foi seco numa estufa, marca Memmert, a 140 °C, durante 12 horas e posteriormente arrefecido num excicador.

Equipamento

As titulações foram realizadas num titulador automático, marca Metrohm, Modelo 665 Dosimat que se ilustra na figura 6.4.



Figura 6.4:Titulador Automático Metrohm, Modelo 665 Dosimat.

6.3.2.2.2 Descrição do método

Para a determinação de cloreto titularam-se as amostras com AgNO_3 , utilizando como indicador a solução de K_2CrO_4 . O ponto final da titulação é detectado pelo aparecimento da cor amarelo rosada.

Antes de se iniciar as titulações o pH deve ser controlado pois esta titulação deve ser realizada em meio de pH entre 7 e 10. Quando o pH não se situa entre estes valores deve ser ajustado com H_2SO_4 ou NaOH . No caso do presente trabalho, visto algumas amostras terem carácter ácido e outras terem um valor de pH no intervalo pretendido só foi necessário adicionar NaOH às primeiras.

Visto o nitrato de prata não ser um padrão primário é necessário determinar a sua concentração exacta. Esta padronização é feita titulando a solução de AgNO_3 com NaCl e utilizando, tal como para as amostras, a solução de K_2CrO_4 como indicador.

A partir dos valores do volume de titulante gasto, da concentração exacta de AgNO_3 e do volume de amostra titulada calcula-se o teor de cloreto, pela equação 5.9:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{mg/L}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{amostra}}} \times 35450$$

já referida no subcapítulo 5.2.

O volume de amostra foi sempre 100 mL e a concentração de AgNO_3 usado nas titulações das amostras das seis primeiras colheitas foi 0,0137 M. e para as amostras das duas últimas colheitas foi 0,0123 M. O cálculo desta concentração foi feito também a partir da equação anterior, com base no valor obtido na titulação de uma solução de NaCl de concentração conhecida.

Para a titulação das amostras das 6 primeiras colheitas foi gasto o volume médio de 10,285 mL de AgNO_3 e para as titulações das duas últimas colheitas foi gasto o volume médio de 11,434 mL.

Os valores dos teores de cloreto das várias amostras, calculados pela equação 5.9, serão apresentados no capítulo 7.

6.3.3 Determinação de Metais

6.3.3.1 Reagentes, preparação de soluções e equipamento

Reagentes

Os reagentes utilizados foram soluções padrão de cobre e zinco 1000 mg/L, em meio de HNO_3 0,5 M, ambos marca Merck e solução de cádmio 1000 mg/L, em meio de HNO_3 , da marca Panreac.

Soluções

Todas as soluções padrão foram preparadas, por diluição, com água acidificada a 0,2% com HNO_3 . As concentrações destas soluções situaram-se na gama compreendida entre 0,1 e 1 mg/L para o cádmio e zinco e entre 0,2 e 3 mg/L para o cobre.

Equipamento

As leituras das absorvâncias foram efectuadas num espectrofotómetro de absorção atómica, marca SHIMADZU, modelo A-660, equipado com um queimador de pré-mistura e com atomização por chama, conseguida com a mistura de ar e acetileno. As lâmpadas utilizadas para obter a radiação incidente, necessária, foram lâmpadas de cátodo oco revestido com cada um dos elementos a analisar, da marca PHOTRON.



Figura 6.4: Espectrofotómetro de absorção atómica.

6.3.3.2 Descrição do método

Em primeiro lugar digeriram-se as amostras, quando estas apresentavam um aspecto pouco límpido. Digeriram-se as amostras, levando, com agitação, à ebulição 50 mL aos quais tinha sido adicionado 4 mL de ácido nítrico concentrado. A digestão considerou-se terminada quando este volume se reduziu a, aproximadamente, 20 mL e em simultâneo a solução se apresentava límpida. Esta solução foi posteriormente

arrefecida e por fim procedeu-se à diluição de 20 mL para 50 mL com água acidificada, a 0,2 %, com HNO_3 .

Os padrões e as amostras foram introduzidos no nebulizador e depois de atomizadas numa chama, fez-se incidir radiação proveniente de uma lâmpada de cátodo oco revestido de cádmio, cobre ou zinco conforme o elemento a determinar. Por fim foram lidas as respectivas absorvâncias. Entre cada leitura fez-se o acerto do zero do aparelho com o branco, água acidificada a 0,2% com HNO_3 . A partir das leituras das absorvâncias dos padrões foi possível construir a curva de calibração absorvância versus concentração.

Pelas mesmas razões referidas anteriormente ir-se-á apresentar em anexo unicamente uma curva de calibração para cada metal. Estas calibrações foram feitas com base no valor da absorvância versus concentração das soluções padrão da gama de trabalho. Assim, nos anexos V a VII apresentam-se as curvas obtidas para o cádmio, para o cobre e para o zinco, respectivamente, referentes a análises realizadas, no dia 4 de Abril, 19 e 27 de Março de 2008, respectivamente, em amostras da 8.^a colheita. Neste anexo, tal como se procedeu para o fósforo e para o cloreto indicam-se as concentrações e os sinais analíticos e de cada padrão de calibração, os sinais analíticos dos padrões de controlo e vestigial. É indicado também a existência de linearidade, o coeficiente de correlação e o desvio padrão do ajuste dos valores experimentais à curva teórica.

A verificação da exactidão do método e o limite de quantificação foram determinados como nos casos anteriores.

Para determinar a concentração dos metais nas amostras, interpolou-se nas curvas de calibração apropriadas os valores das absorvâncias obtidas para as amostras. Os resultados serão apresentados no capítulo 7.

7. Resultados experimentais

7.1 Apresentação de resultados

7.2 Análise e discussão de resultados

7.1 Apresentação de resultados

Como foi referido no capítulo anterior o fósforo, o cloreto e os metais, nas duas ribeiras em estudo, foram quantificados por interpolação nas curvas de calibração obtidas pelos métodos de espectrofotometria molecular associada a um sistema de fluxo segmentado, cromatografia iónica e espectrofotometria de absorção atómica, respectivamente. O cloreto foi também quantificado pelo método Mohr. Neste capítulo vão ser apresentados os resultados obtidos.

Na tabela 7.1 apresentam-se os valores obtidos para o fósforo, nas tabelas 7.2 e 7.3 os obtidos para o cloreto, pelo método da cromatografia iónica e Mohr, respectivamente e nas tabelas 7.4, 7.5 e 7.6 os resultados relativos ao cádmio, cobre e zinco, respectivamente. No cálculo dos valores apresentados nestas tabelas foi, sempre que necessário, tido em conta os factores de diluição.

Tabela n.º 7.1: Resultados obtidos, para o fósforo, por espectrofotometria molecular associada a um sistema de fluxo segmentado.

Fósforo (mg P/L)						
Colheitas	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1.^a	0,56	<0,15 (l.q.)	0,22	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	1,72
2.^a	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,39	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,7
3.^a	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,34	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,86
4.^a	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,46	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,84
5.^a	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,29	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,55
6.^a	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,24
7.^a	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,30
8.^a	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,21	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,24

Tabela 7.2: Resultados obtidos, para o cloreto, pelo método de cromatografia iónica.

Cloretos (mg Cl/L)						
Colheitas	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1.^a	3,3	7,6	14,2	2,9	4,2	19,5
2.^a	3,3	7,4	19,3	2,7	4,1	13,5
3.^a	3,2	7,5	23,4	2,8	4,5	17,8
4.^a	3,2	6,0	9,8	2,7	3,8	14,6
5.^a	3,0	5,8	17,2	3,0	3,9	11,1
6.^a	2,6	4,5	9,6	2,4	3,0	6,0
7.^a	2,6	4,4	9,5	2,6	3,2	6,1
8.^a	2,1	3,6	11,2	2,5	3,0	7,1

Tabela 7.3: Resultados obtidos, para o cloreto, pelo Método de Mohr.

Cloretos (mg Cl/L)						
Colheitas	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1.^a	2,2	7	13,3	1,5	3,1	18,4
2.^a	2,3	6,4	18,0	1,7	3,1	12,2
3.^a	1,9	6,8	22,2	1,8	3,3	16,7
4.^a	1,7	5,0	9,6	1,5	2,4	13,1
5.^a	1,6	4,5	16,2	1,3	2,4	10,5
6.^a	2,7	4,7	9,2	2,4	3,1	6,0
7.^a	2,1	4,1	8,3	2,1	2,8	5,3
8.^a	1,7	3,3	10,6	2,1	2,8	7,1

Tabela n.º 7.4: Resultados obtidos, para o cádmio, pelo método espectrofotometria de absorção atômica.

Cádmio ($\mu\text{g Cd/L}$)						
Colheitas	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
2.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
3.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
4.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
5.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
6.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
7.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
8.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)

Tabela n.º 7.5: Resultados obtidos, para o cobre, pelo método espectrofotometria de absorção atômica.

Cobre (mg Cu/L)						
Colheitas	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)
2.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)
3.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)
4.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)
5.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)
6.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)
7.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)
8.^a	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)

Tabela n.º 7.6: Resultados obtidos, para o zinco, pelo método espectrofotometria de absorção atômica.

Zinco (mg Zn/L)						
Colheitas	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
2.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
3.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
4.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	0,31	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	0,17
5.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
6.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
7.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)
8.^a	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)	<0,1 (l.q.)

7.2 Análise e discussão de resultados

Análise da variação ao longo do Tempo

Após a análise das tabelas anteriores que contêm os resultados obtidos experimentalmente, podemos retirar algumas conclusões.

Verificou-se que ao longo do tempo e em nenhuma das ribeiras foi detectado cádmio e cobre. Relativamente ao zinco só as amostras da 4.^a colheita relativas aos pontos P3 - Jardim do Lago e P6 - Calçada das Poldras, pontos mais a jusante de ambas as ribeiras, apresentaram teor neste metal. Esta anomalia, relativamente aos restantes resultados, talvez se possa dever ao facto de nesse dia e nos dias anteriores ter chovido muito, apresentando as ribeiras um caudal muito superior ao dos restantes dias e a água conter bastantes detritos e apresentar uma coloração negra, que poderá indicar uma contaminação proveniente de efluentes de indústrias instaladas perto destas ribeiras ou de produtos utilizados na agricultura, em pequenas quintas existentes ao longo das ribeiras.

No caso dos cloretos, e relativamente à ribeira da Goldra, verifica-se uma diminuição do seu teor a partir da 4.^a colheita. No que diz respeito à ribeira da Carpinteira houve também uma diminuição do teor em cloreto. No entanto, a partir desta altura a concentração em cloreto manteve-se constante. Estas conclusões podem ser observadas nas figuras 7.1 e 7.2 onde se apresenta a variação do teor em cloreto, nas amostras recolhidas nos pontos P2 e P5, com o tempo. Nos restantes pontos a variação foi idêntica quer para uma ribeira quer para a outra.

Esta diminuição pode talvez dever-se a que a partir desta colheita, 4.^a, ter havido vários períodos de chuva.

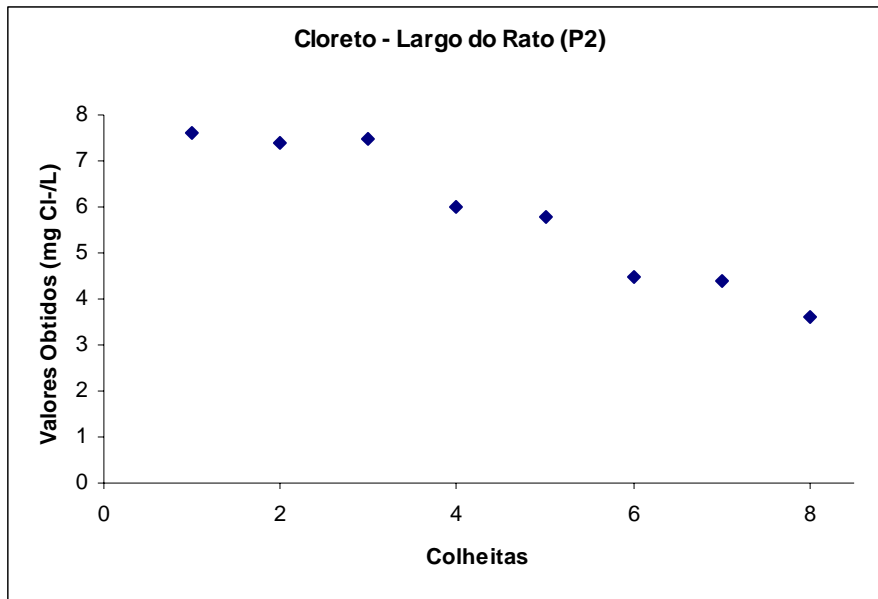


Figura 7.1: Variação de cloreto ao longo do tempo no Largo do Rato.

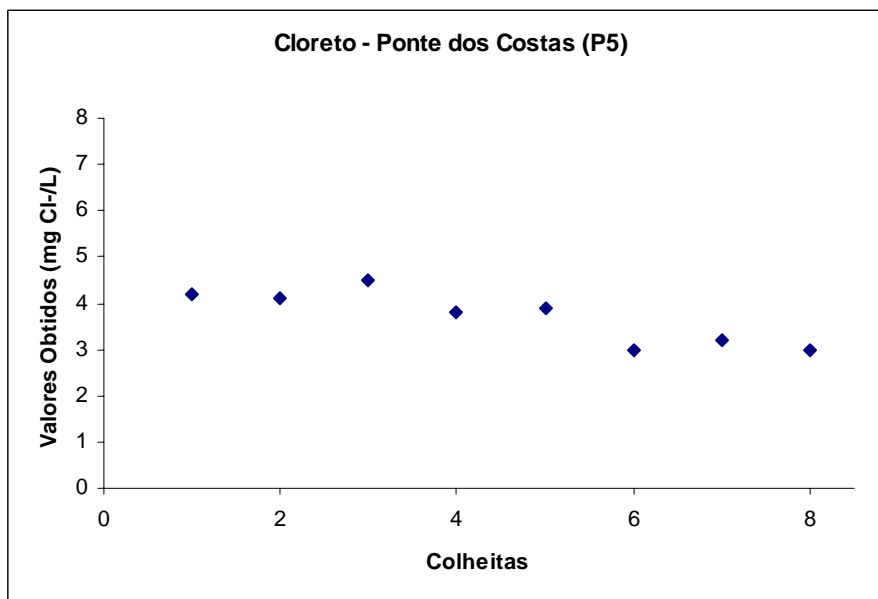


Figura 7.2: Variação de cloreto ao longo do tempo na Ponte dos Costas.

Relativamente ao fósforo, este só foi detectado nas amostras recolhidas nos pontos mais a jusante das ribeiras (P3 e P6). No entanto verifica-se que o valor do seu teor se mantém mais ou menos constante, à excepção de um único valor.

Análise da variação ao longo da ribeira da Goldra

Analisando os resultados obtidos para a ribeira da Goldra, ao longo do seu percurso, pode concluir-se que os valores do teor em cloreto aumentam ao longo da ribeira. Sendo assim, no Jardim do Lago é onde se verifica uma maior concentração de cloreto. Este aumento deve-se provavelmente ao facto de existirem determinados factores que poluam a água da ribeira ao longo do seu percurso pela cidade da Covilhã, como por exemplo cloro utilizado em tratamento de águas ou cloro resultante de reacções.

Para uma melhor compreensão desta análise apresentam-se em seguida três gráficos, nas figuras 7.3 a 7.5, que representam a variação do teor em cloreto, observada em três das oito colheitas realizadas. Nas restantes colheitas a variação foi idêntica.

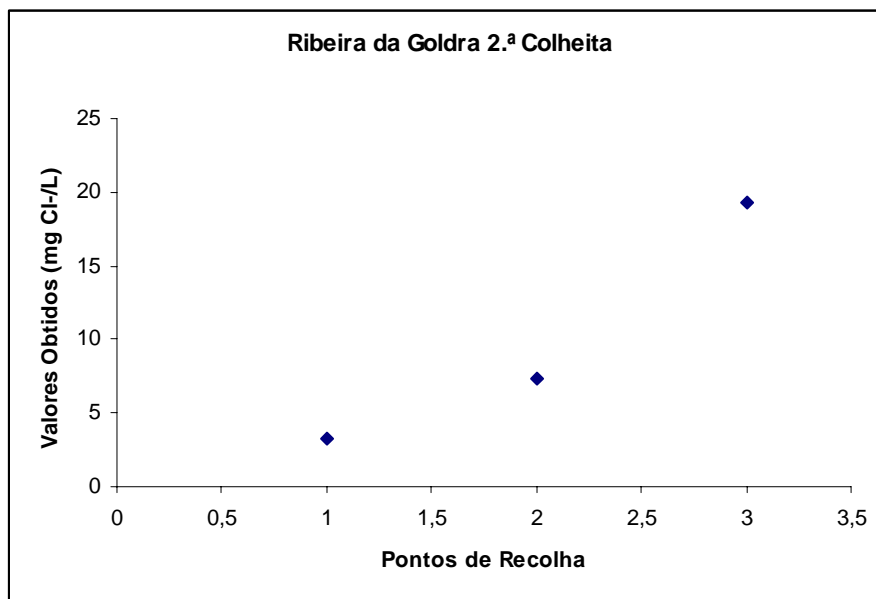


Figura 7.3: Variação do teor em cloreto, ao longo da ribeira da Goldra, para amostras da 2.^a colheita.

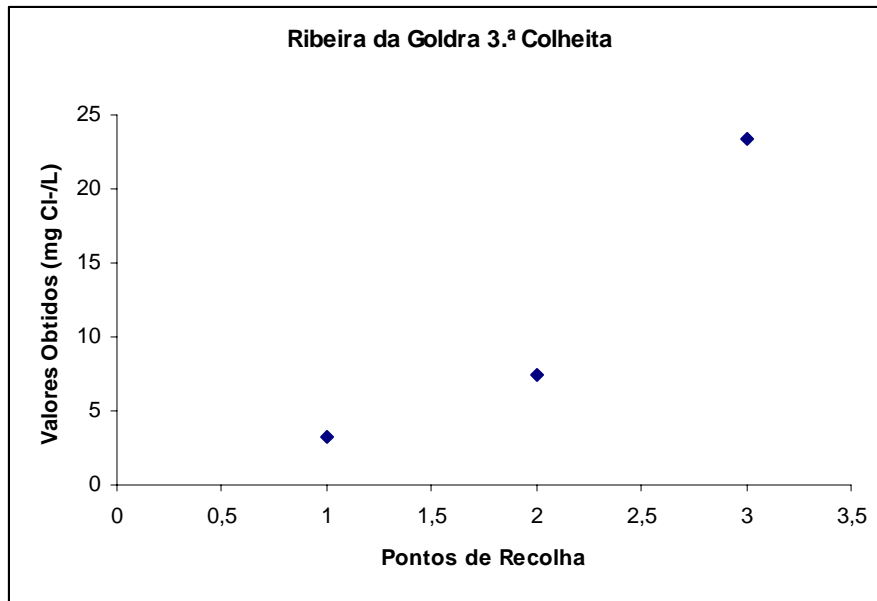


Figura 7.4: Variação do teor em cloreto, ao longo da ribeira da Goldra, para amostras da 3.^a colheita.

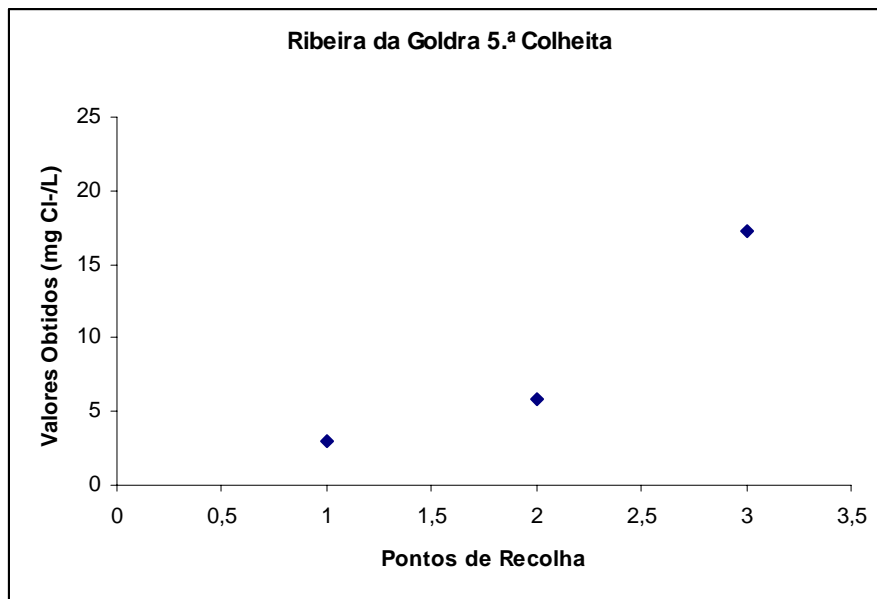


Figura 7.5: Variação do teor em cloreto, ao longo da ribeira da Goldra, para amostras da 5.^a colheita.

Relativamente ao fósforo, como já foi referido anteriormente, só se detectou a sua presença no ponto mais a jusante. Uma explicação possível para que isto aconteça poderá ser o facto da presença de fósforo nas águas poder ter origem na dissolução de fertilizantes, embora em escala muito pequena, despejos domésticos e/ou industriais, detergentes e matéria orgânica. Assim, é natural que ao longo do percurso da ribeira a quantidade de fósforo se vá acentuando.

Quanto aos metais como já foi referido não se verificou, de um modo geral, a sua existência.

Análise da variação ao longo da ribeira da Carpinteira

Ao longo desta ribeira verifica-se, que para qualquer dos parâmetros analisados, a mesma situação da anteriormente descrita para a ribeira da Goldra. Nas figuras 7.6 a 7.8, ilustra-se a variação do teor em cloreto em três das colheitas efectuadas. Nas restantes colheitas a variação foi idêntica.

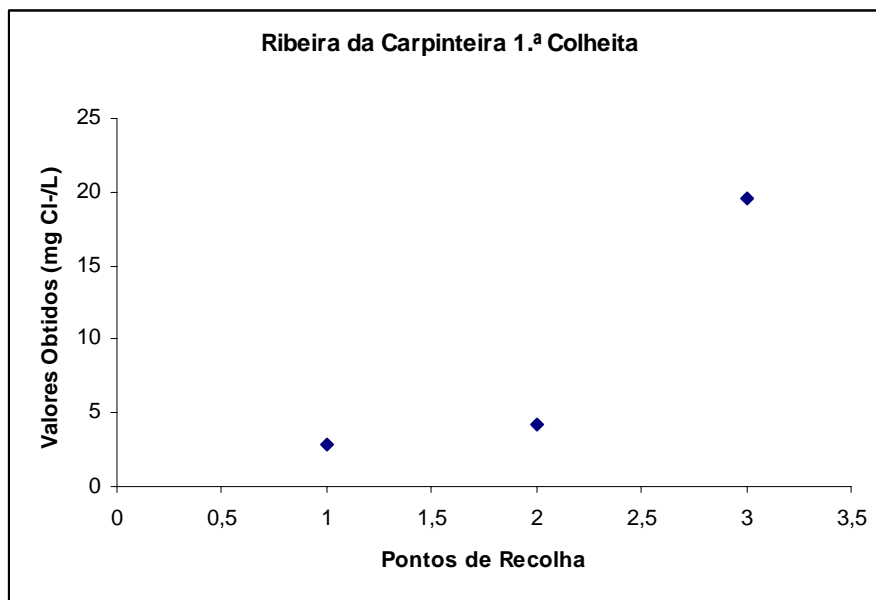


Figura 7.6: Variação do teor em cloreto, ao longo da ribeira da Carpinteira, para amostras da 1.^a colheita.

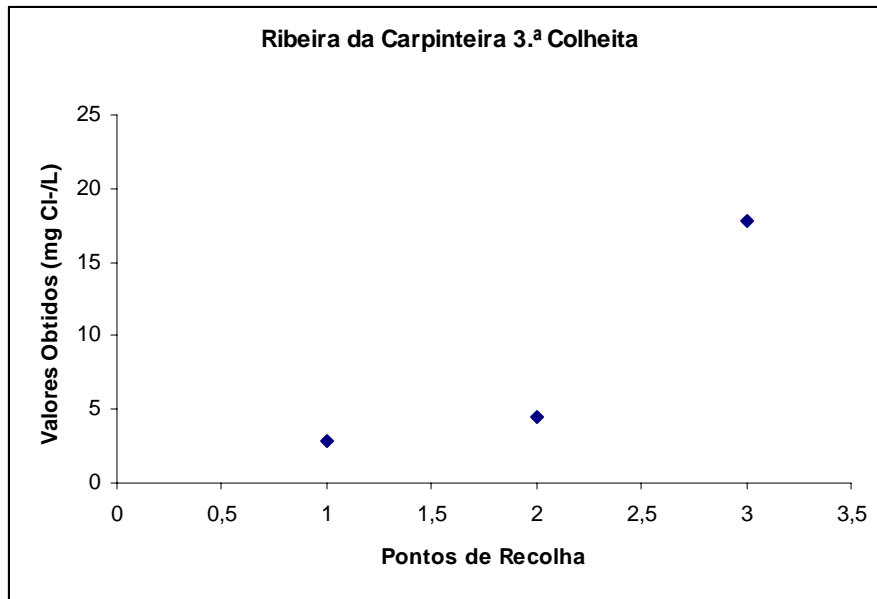


Figura 7.7: Variação do teor em cloreto, ao longo da ribeira da Carpinteira, para amostras da 3.ª colheita.

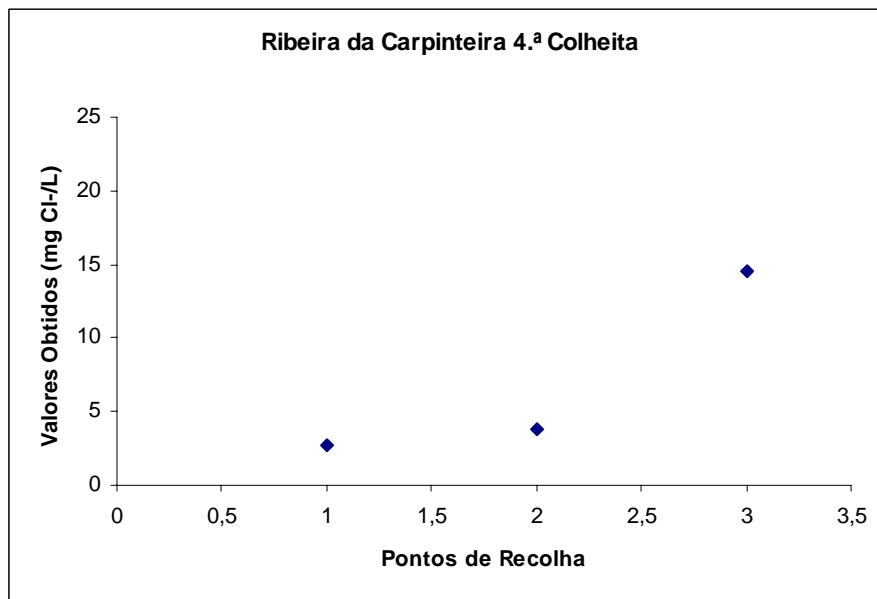


Figura 7.8: Variação do teor em cloreto, ao longo da ribeira da Carpinteira, para amostras da 4.ª colheita.

Análise comparativa das ribeiras da Goldra e da Carpinteira

Verificou-se não haver diferenças significativas, relativamente aos parâmetros analisados, entre as duas ribeiras.

Em ambas as ribeiras não foram detectados os metais cádmio, cobre e zinco. O fósforo só foi detectado nos pontos mais a jusante das duas ribeiras. Relativamente ao ião cloreto verificou-se que ao longo de qualquer das ribeiras o seu teor aumentava. No entanto, também nas duas ribeiras se verificou uma diminuição do seu teor ao longo do tempo.

Análise comparativa entre os valores dos teores de fósforo e cloreto obtidos neste trabalho e os obtidos em análises efectuadas no âmbito do programa POLIS

Nos anexos VIII a XI indicam-se os valores fornecidos pela Câmara Municipal da Covilhã referentes aos teores de fósforo e cloreto obtidos em análises realizadas, no âmbito do programa POLIS, entre 2004 e 2006.

Comparando os valores do teor em fósforo apresentados nos anexos VIII e IX com os apresentados na tabela 7.1, resultados obtidos neste trabalho, podemos dizer que, de um modo geral, o teor em fósforo diminuiu dessa altura para agora.

Analisando os valores apresentados nos anexos X e XI, referentes ao ião cloreto, e os apresentados na tabela 7.2, obtidos neste trabalho, verifica-se que o teor no ião cloreto, tal como aconteceu com o fósforo, de um modo geral, também diminuiu. Verifica-se ainda que nas duas épocas em que se realizaram as análises se detectou um aumento de cloreto ao longo das ribeiras.

8 Comparação de métodos

Ao longo deste trabalho pôde verificar-se que a determinação do fósforo e dos três metais foi feita por aplicação de um só método analítico específico para cada um deles. No entanto, para a determinação do cloreto foram aplicados dois métodos analíticos diferentes, o método da cromatografia iônica e o método de volumetria.

Em virtude de se ter aplicado dois métodos diferentes para a determinação deste último parâmetro ir-se-á em seguida fazer uma análise comparativa dos resultados obtidos por cada um dos métodos. Para comparar estes resultados aplicou-se o teste t-emparelhado.

8.1 Teste t-emparelhado

Este teste atende à diferença entre cada par de resultados. No entanto, uma das condições para ele poder ser aplicado é assumir que os resultados tenham uma distribuição normal [32].

Para aplicar o teste t-emparelhado deve ser seguida uma determinada sequência de passos. Na figura 8.1 está esquematizada essa sequência, para um nível de confiança de 95%.

De acordo com esse esquema verifica-se que terá que ser escolhido o parâmetro estatístico Z ou t, conforme for a dimensão da amostra, n. Assim se:

- $n \geq 30$ calcula-se Z
- $n < 30$ calcula-se t

O cálculo de Z ou t é feito por aplicação da equação apresentada na tabela.

Na equação, x_d é a diferença entre cada par de resultados, $\overline{x_d}$ é a média das diferenças, s_d o desvio padrão das diferenças e n é a dimensão da amostra.

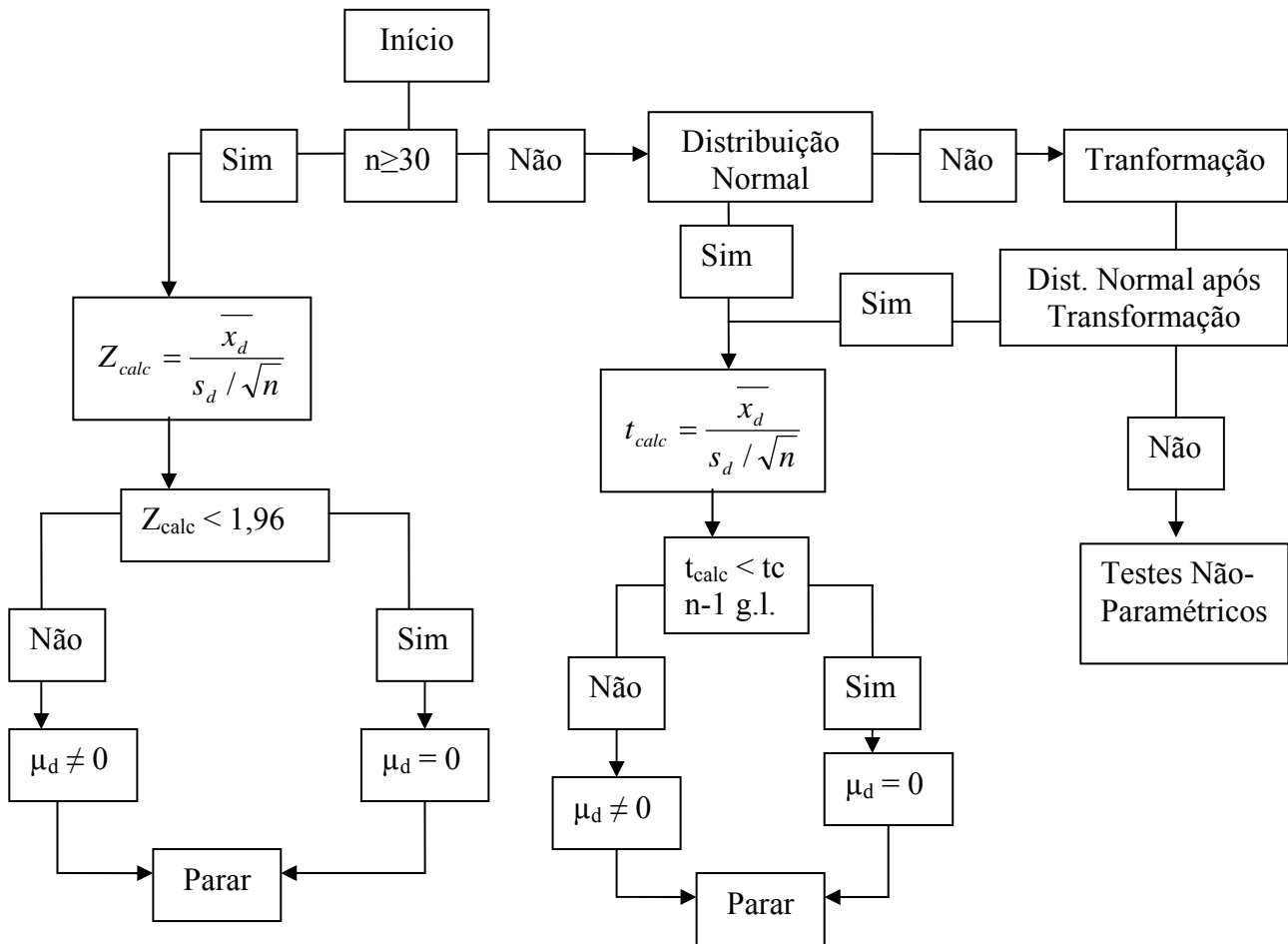


Figura 8.1: Comparação de duas amostras ($\alpha = 0,05$) [32].

O valor de Z ou de t calculado é posteriormente comparado com valores tabelados e de acordo com o grau de confiança pretendido e o número de graus de liberdade. O valor 1,96 referido na tabela esquematizada na figura 8.1 é o valor de t para 95% de confiança e para $n = \infty$ [29].

A partir do resultado desta comparação aceita-se ou rejeita-se a hipótese nula, H_0 , definida por:

$H_0 : \mu_d = 0$ (os 2 métodos conduzem a resultados significativamente iguais).

Assim, se t^{calc} ou $Z > t_{\text{tab}}$, rejeita-se H_0 , ou seja considera-se que os resultados obtidos pelos dois métodos são significativamente diferentes, se t^{calc} ou $Z < t_{\text{tab}}$, aceita-se H_0 , ou seja considera-se que os resultados obtidos pelos dois métodos são significativamente iguais [32].

Para comparar os dois métodos analíticos utilizados na determinação do teor em cloreto foi aplicado este teste a todos os resultados experimentais que estão indicados nas tabelas 7.2 e 7.3, para 95% de confiança. Sendo n igual a 48, como se verifica nessas tabelas, portanto superior a 30, ir-se-á comparar Z com 1,96.

Nestas condições, Z foi calculado a partir da equação apresentada na figura 8.1, sendo o seu valor: $Z = 11,04$, valor muito superior a 1,96. Assim, pode concluir-se que os resultados obtidos pelos 2 métodos são significativamente diferentes, ou seja os dois métodos não conduzem aos mesmos resultados.

Considerando que o método analítico de volumetria, onde o ponto de viragem de cor do indicador tem que ser detectado, conduz a erros, devido à dificuldade de detecção desse ponto e que o método de cromatografia iónica além de ser bastante preciso foi realizado num laboratório que tem acreditado este método, parece ser de aceitar a conclusão tirada a partir do teste t-emparelhado.

No entanto, como se pode ver nos gráficos representados nas figuras 8.2 e 8.3 os resultados obtidos pelos dois métodos foram muito semelhantes. Já nas figuras 8.4 a 8.5 se verifica que alguns valores são bastante próximos enquanto que os restantes se afastam entre si. Esta análise leva-nos a concluir o que foi dito anteriormente sobre a dificuldade na detecção do ponto de equivalência ou seja, parece existir erro aleatório na medição do ponto de equivalência.

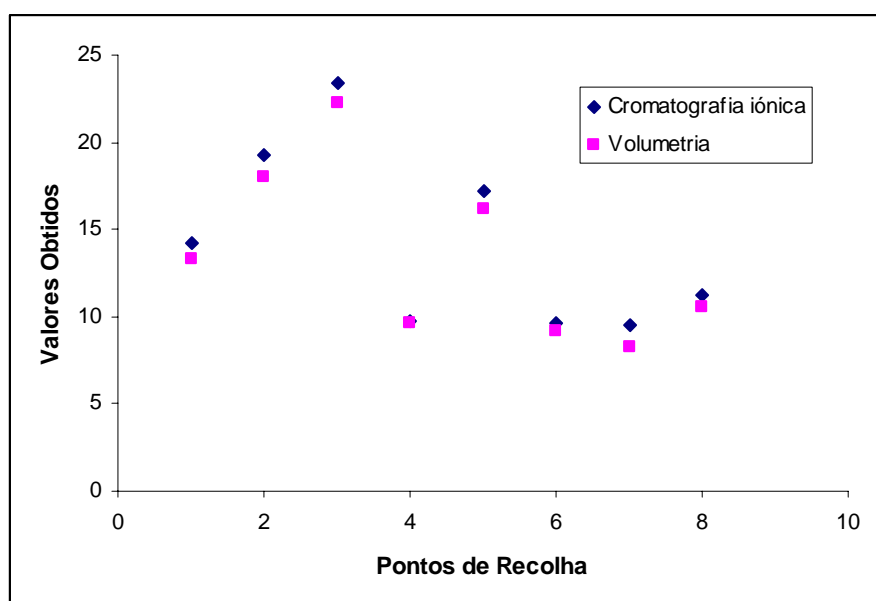


Figura 8.2: Comparação dos valores de cloreto obtidos por cromatografia iónica e por volumetria no ponto de colheita P3.

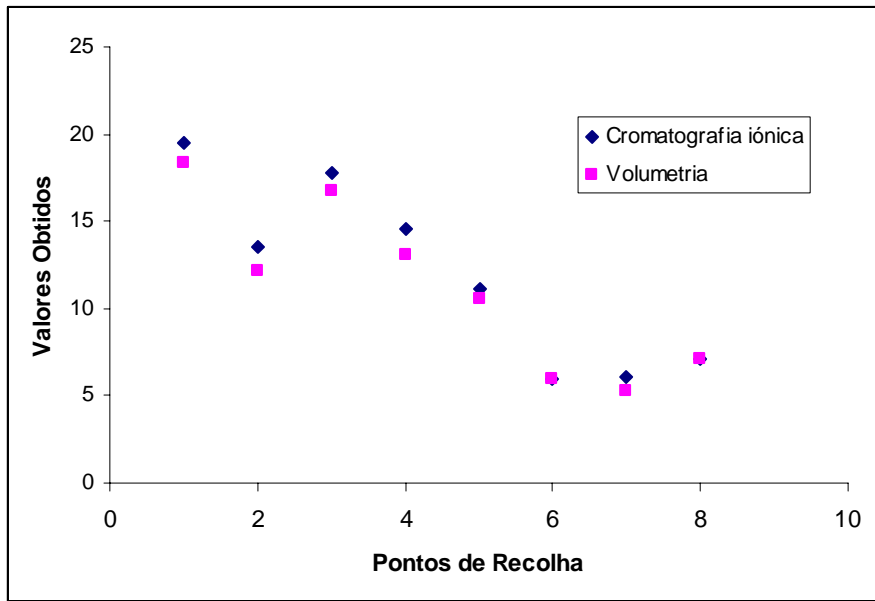


Figura 8.3: Comparação dos valores de cloreto obtidos no CITEVE e na UBI no ponto de colheita P6.

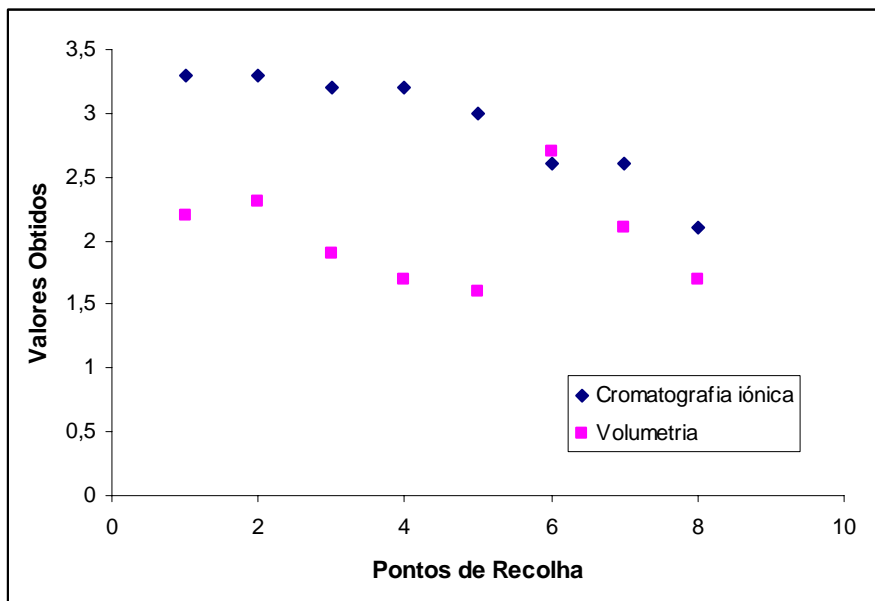


Figura 8.4: Comparação dos valores de cloreto obtidos no CITEVE e na UBI no ponto de colheita P1.

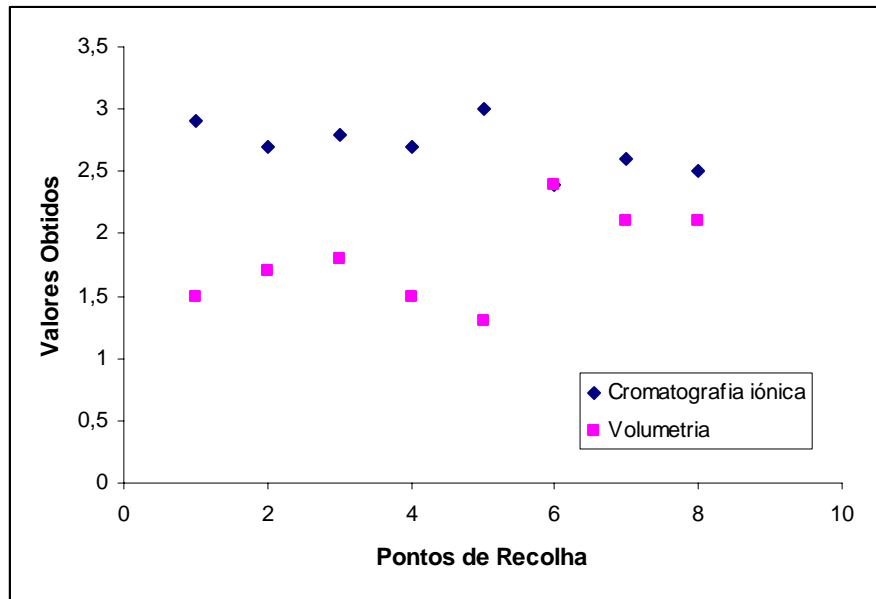


Figura 8.5: Comparação dos valores de cloreto obtidos no CITEVE e na UBI no ponto de colheita P4.

9. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Pode-se concluir que este trabalho mostrou ter uma importância significativa pois permitiu verificar a qualidade da água da ribeira da Goldra e da Carpinteira, relativamente a alguns parâmetros químicos.

Após a análise dos valores obtidos para os parâmetros químicos analisados, fósforo, cloreto e os metais, cádmio, cobre e zinco, podemos concluir que para o fósforo e o cloreto, os valores mais elevados se encontram nos pontos mais a jusante das ribeiras. Relativamente aos metais cádmio e cobre não foi possível fazer a sua quantificação visto os seus valores se encontrarem abaixo do limite de quantificação. Durante o processo de monitorização do zinco só numa, em oito amostras de cada ribeira, se detectou a sua presença.

A verificação de quantidades maiores nos pontos mais a jusante está concerta de acordo com o facto de que, uma vez que estas ribeiras atravessam a cidade da Covilhã, ao longo do seu percurso a água ir ficando mais poluída em virtude de se encontrar junto às suas margens elementos poluidores como fábricas, campos agrícolas, havendo também produção de detritos diversos causados pela actividade humana.

No Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto encontram-se legislados os valores máximos admissíveis para os parâmetros analisados. Assim, para o fósforo o valor máximo admissível é de 1 mg P/L, para o cloreto é de 250 mg Cl⁻ /L e para os metais, cádmio 0,01 mg Cd/L, cobre 0,1 mg Cu/L e zinco 0,5 mg Zn/L, respectivamente.

Comparando os valores legislados com os obtidos neste trabalho verificamos que para o fósforo todos os valores se encontram abaixo do valor máximo admissível, havendo uma excepção no ponto P6 – Calçada das Poldras, na primeira colheita em que o valor obtido foi de 1,72 mg P/L. No entanto, este foi um valor pontual.

Analisando os valores obtidos para o cloreto concluiu-se que estes se encontram sempre a baixo do valor máximo admissível por lei.

Quanto ao metal zinco, os dois valores obtidos experimentalmente também se encontram abaixo dos valores previstos no Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto.

Relativamente aos parâmetros, sulfato, nitrato, azoto amoniacal estudados na mesma época do ano [33] verifica-se que também, excepto para o azoto amoniacal, os valores se encontram abaixo dos valores legislados. Assim, podemos concluir que tanto para a ribeira da Golda como para a ribeira da Carpinteira, os valores de sete dos oito

parâmetros analisados são inferiores aos legislados. Assim, podemos concluir que a qualidade da água destas ribeiras, relativamente aos parâmetros cloreto, fósforo, nitrato, sulfato e aos metais, cádmio, cobre e zinco, é boa.

Verifica-se também, que de um modo geral, os parâmetros apresentam valores equivalentes em ambas as ribeiras.

Analisando os valores obtidos neste trabalho e os obtidos no Programa POLIS, entre 2004 e 2006, verificam-se melhorias na qualidade da água destas ribeiras relativamente aos parâmetros analisados.

Relativamente à comparação estatística dos resultados obtidos pelos métodos analíticos de volumetria e de cromatografia iónica, para a determinação de cloreto, concluiu-se que, globalmente, os resultados não coincidem. Assim, poder-se-á concluir que o método de volumetria, pela dificuldade de detecção do ponto de viragem, parece ser de aplicação não muito fiável. No entanto, ao analisar os gráficos representados nas figuras 8.2 e 8.3 verifica-se que os valores obtidos pelos dois métodos analíticos se podem considerar coincidentes. Isto dever-se-á concerta ao facto de que as concentrações das amostras incluídas nestes gráficos terem um valor elevado, comparado com os restantes, e assim o volume de titulante ser superior e o erro na sua medição ser consequentemente menor.

Em virtude da dimensão da amostra, $n = 8$, ser pequena, as conclusões retiradas relativamente aos vários parâmetros não se podem considerar conclusivas. Assim, achamos que se deveria fazer um estudo que englobasse um maior número de amostras, por exemplo amostragens quinzenais durante um ano, para se concluir com maior certeza da qualidade da água.

Além de aumentar o número de amostras também achamos que se deveriam realizar análises a outro tipo de parâmetros como por exemplo, microbiológicos, para conseguir uma análise mais completa sobre a qualidade da água destas ribeiras.

Poder-se-ia também estudar quais os tratamentos adequados para a água, de modo a poder aproveitá-la para vários fins.

Bibliografia

- [1] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Covilh%C3%A3>, 20 de Abril de 2008.
- [2] http://dqa.inag.pt/dqa2002/port/p_dispos/programas_monit.html, 28 de Junho de 2008.
- [3] <http://www.naturlink.pt/canais/Artigo.asp?iArtigo=100&iCanal=1&iSubCanal=3189&iLingua=1>, 20 de Abril de 2008.
- [4] http://e_geo.ineti.pt/geociencias/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/aguaterra.htm, 15 de Maio de 2008.
- [5] Peixoto, J. P., “O ciclo da água em escala global”, Secretariado de Estado e Ambiente, Lisboa, 1997.
- [6] <http://www.geocities.com/~esabio/agua/agua2.htm>; 15 de Maio de 2008.
- [7] Silva, J. A., “História da Covilhã 1870 – 1970 Centenário de Cidade”, edição do autor, Covilhã, 1970.
- [8] Gomes, P.; Veiga, A., “Covilhã – Percursos de uma História Secular...”, Covilhã, 2003.
- [9] <http://www.naturlink.pt/canais/Artigo.asp?iArtigo=105&iCanal=1&iSubCanal=3189&iLingua=1>, 20 de Abril de 2008.
- [10] <http://osuplente.wordpress.com/2007/03/02/poluicao-uma-das-muitas-vezes/>, 27 de Maio de 2008.
- [11] Mendes, B.; Oliveira, J. F. S., “Qualidade da água para consumo humano”, Lidel – edições técnicas, Lda, Lisboa, 2004.

- [12] <http://www-man.blogspot.com/2008/05/ciclo-do-fsforo.html>, 21 de Março de 2008.
- [13] http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/determinacao_de_cloreto.htm; 21 de Março de 2008.
- [14] Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E., “Standard Methods for the examination of water and wastewater”, 19th edition, Washington, 1995.
- [15] http://143.107.96.240/phd/LeArq.aspx?id_arq=259, 21 de Março de 2008.
- [16] Ferreira, M. J. R., “O Cádmio – Produtos Químicos e Ambiente / Notas Técnicas”, Secretaria de Estado do Urbanismo e Ambiente, Comissão Nacional do Ambiente, Lisboa, 1979.
- [17] Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.
- [18] Harvey, D., “Modern Analytical Chemistry”, 15^a ed., McGraw-Hill Higher Education, 2000, USA.
- [19] Pombeiro, A. J. L. O., “Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial”, 2.^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian, 1991, Lisboa.
- [20] <http://www.skalar.com/>, 16 de Junho de 2008
- [21] Harris, D., “Modern Analytical Chemistry”, 15.^a ed., McGraw-Hill Higher Education.
- [22] <http://www.elgalabwater.com/?id=501&language=pt>, 27 de Junho de 2008.
- [23] Gonçalves, M. L. S. S., “Métodos Instrumentais para Análises de Soluções”, 2.^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001
- [24] <http://www.protimu.com.br/edu/QAI.pdf>, 16 de Abril de 2008.

- [26] http://portal.enqa.com.br/pdfs/Curso_1_ENQA_3.pdf, 16 de Abril de 2008.
- [25] http://www.cefeteq.br/aluno/arquivos/apostilas/instrumental/absorcao_atomica.pdf, 22 de Abril de 2008.
- [27] ISO 5567-3.
- [28] ISO 5667-4.
- [29] Miller, J. C., Miller, J. N., “Statistics for analytical chemistry”, 3.^a ed., Ellis Horwood and Prentice Hall.
- [30] Almeida, L. P., “Validação de Métodos de Análise de Águas por Fluxo Segmentado” (Cianetos e Fósforo Total), Tese de Licenciatura, 2007, Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [31] ISO 3696 de 1987.
- [32] Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Deming, S. N., Michotte, Y., Kaufman, L., “Chemometrics : a textbook”, 1.^a ed. Elsevier Science Publishers B. V.
- [33] Fernandes, E. M., “Monitorização de Parâmetros das Águas das Ribeiras DeGoldra e da Carpinteira”, Tese de Mestrado, 2008, Universidade da Beira Interior, Covilhã.

ANEXOS

ANEXO I

Parâmetros a controlar, modo de expressão dos resultados e VMA [6].

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA
pH	Escala de Sorensen	5,0 - 9,0
Temperatura	° C	30
Variação da temperatura	° C	3
Oxigénio dissolvido	% de saturação	50
CBO₅	O ₂ mg/L	5
Azoto amoniacal	N mg/L	1
Fósforo total	P mg/L	1
Cloretos	Cl mg/L	250
Sulfatos	SO ₄ mg/L	250
Clorofenóis	µg/L, por composto	100
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	µg/L	100
Substâncias tensoactivas aniónicas	µg/L	0,5
Pesticidas totais	µg/L	2,5
Bifenilospoliclorados	µg/L	20
Azoto Kjeldhal	N mg/L	2
Cianetos totais	CN mg/L	0,05
Arsénio total	As mg/L	0,1
Cádmio total	Cd mg/L	0,01
Chumbo total	Pb mg/L	0,05
Crómio total	Cr mg/L	0,05
Cobre total	Cu mg/L	0,1
Mercúrio total	Hg mg/L	0,001
Níquel total	Ni mg/L	0,05
Zinco total	Zn mg/L	0,5

ANEXO II

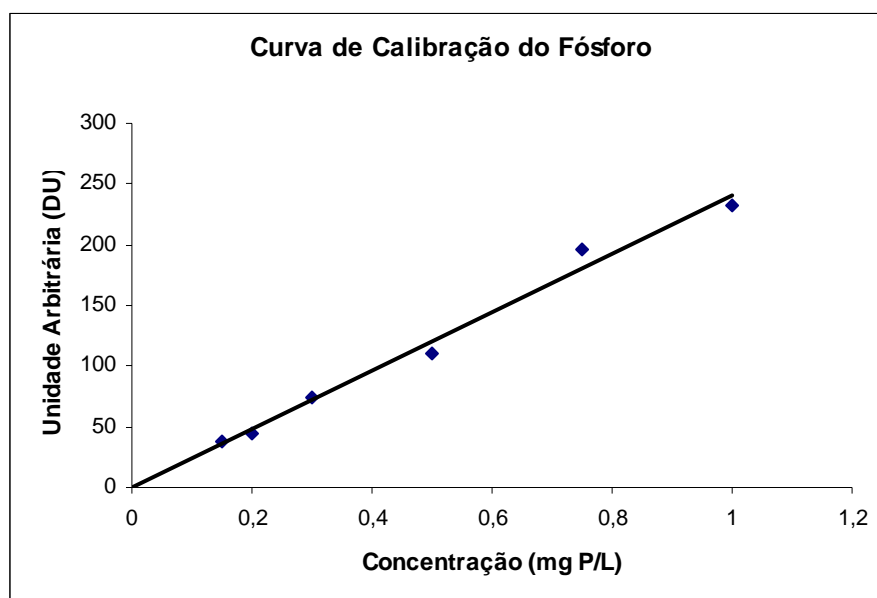
Condições climáticas no dia de cada colheita

Colheitas	Data Colheita	Condições Climáticas
1. ^a	9 de Novembro de 2007	Período seco
2. ^a	29 de Novembro de 2007	Período seco após periodo chuvoso
3. ^a	12 de Dezembro de 2007	Período seco
4. ^a	9 de Janeiro de 2008	Período chuvoso
5. ^a	23 de Janeiro de 2008	Período seco
6. ^a	20 de Fevereiro de 2008	Período seco após periodo chuvoso
7. ^a	5 de Março de 2008	Período seco
8. ^a	18 de Março de 2008	Período seco após periodo chuvoso

ANEXO III

Concentração das soluções padrão de fósforo e respectivos sinais, em unidade arbitrária

Solução	Concentração (mg P/L)	Sinal (UA)
1	0	-1
2	0,15	38
3	0,2	45
4	0,3	74
5	0,5	111
6	0,75	196
7	1,0	232
Padrão de controlo (P.C.)	0,5 (tórico)	113
Padrão Vestigial	0,10 (tórico)	26



Pelo método dos mínimos quadrados obteve-se a equação:

$$\text{Sinal} = 240,28 [\text{P}] - 0,26$$

com um coeficiente de correlação $R = 0,9953$ e desvio padrão = 9,15.

Teste à linearidade: positivo.

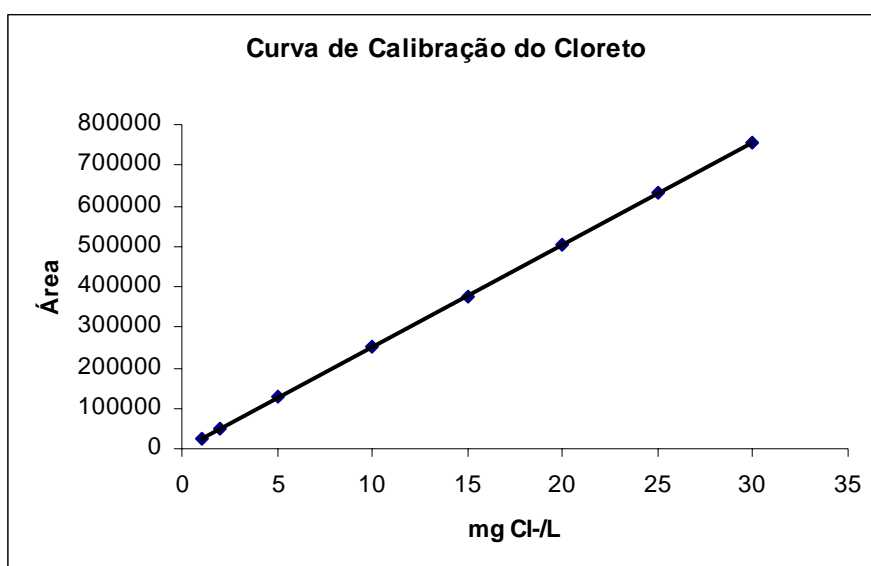
Obteve-se, por interpolação, o valor de 0,47 mg P/L para a concentração do P.C. Este valor relativamente ao valor teórico apresenta um erro relativo de 6 %. De acordo com o critério de aceitação em vigor no laboratório, o erro relativo é $< 10 \%$, considerou-se o método exacto.

De acordo com o que foi referido anteriormente na página 49, considerou-se como limite de quantificação o valor da menor concentração dos padrões de calibração, assim $LQ = 0,15 \text{ mg/L}$.

ANEXO IV

Concentração das soluções padrão de cloreto e respectivas áreas

Solução	Concentração (mg Cl/L)	Área
1	1	24423
2	2	50509
3	5	126797
4	10	249494
5	15	377294
6	20	506066
7	25	630672
8	30	756278
P.C.	3 (teórico)	75237
P.C.	15 (teórico)	379006
Padrão Vestigial	0,5 (teórico)	11225



Pelo método dos mínimos quadrados obteve-se a equação:

$$\text{Área} = 25243 [\text{P}] - 585,5$$

com um coeficiente de correlação $R = 1,00$ e desvio padrão = 1373,8.

Teste à linearidade: positivo.

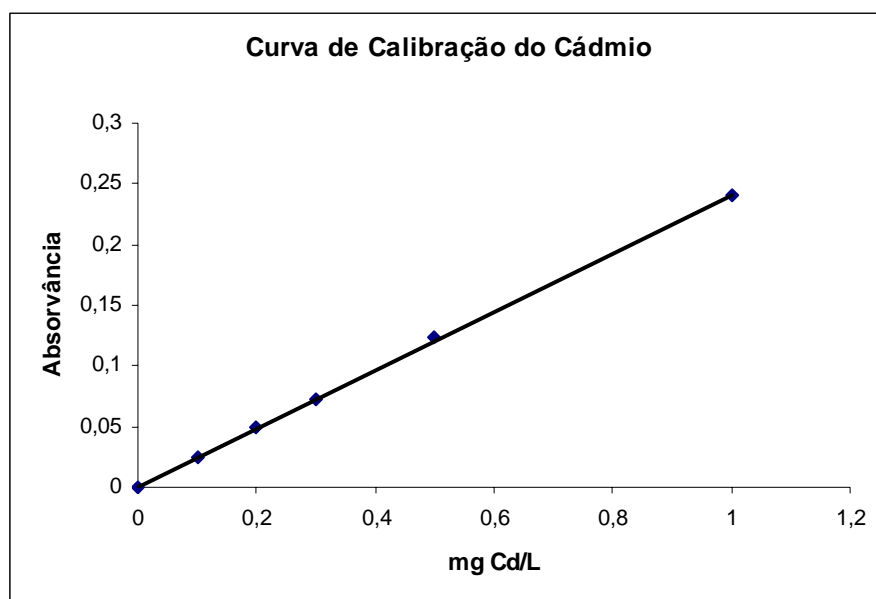
Neste caso o LQ = 1,00 mg/L.

Obteve-se, por interpolação, os valores de 3,00 e 15,04 mg Cl⁻/L, para a concentração dos P.C. Estes valores relativamente aos valores teóricos apresentam um erro relativo 0% e de 0,3 %, respectivamente. De acordo com estes valores e com o critério de aceitação em vigor no laboratório, o erro relativo é < 10 %, considerou-se o método exacto.

ANEXO V

Concentração das soluções padrão de cádmio e respectivas absorvâncias

Solução	Concentração (mg Cd/L)	Absorvância
1	0	0
2	0,1	0,024
3	0,2	0,049
4	0,3	0,073
5	0,5	0,123
6	1,0	0,240
P.C.	0,2 (teórico)	0,051
Padrão Vestigial	0,05 (técnico)	0,012



Pelo método dos mínimos quadrados obteve-se a equação:

$$\text{Absorvância} = 0,240 [\text{Cd}] + 0,0007$$

com um coeficiente de correlação $R = 0,9999$ e desvio padrão = 0,0013.

Teste à linearidade: positivo.

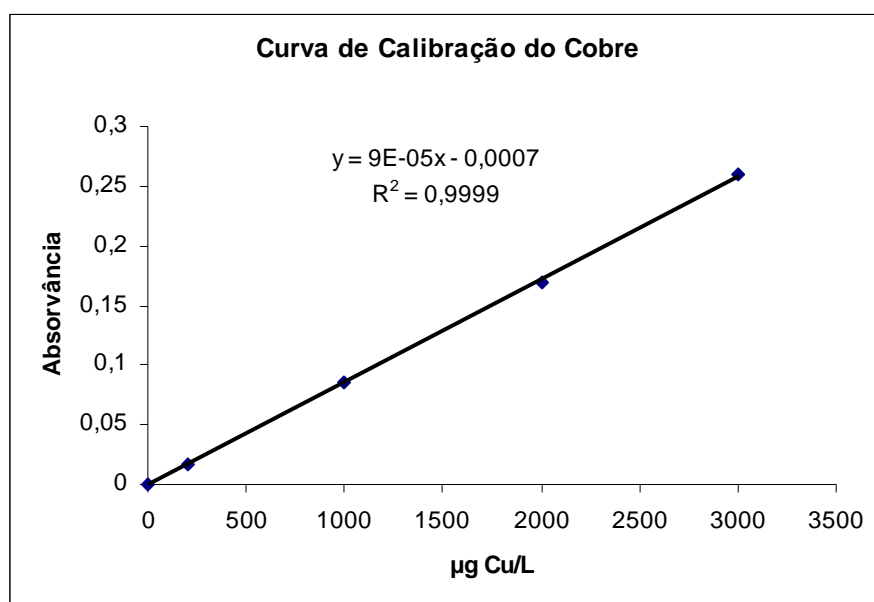
Sendo o LQ = 0,1 mg/L.

Obteve-se, por interpolação, o valor de 0,21 mg Cd/L para a concentração do P.C. Este valor relativamente ao valor teórico apresenta um erro relativo de 5 %. De acordo com este valor e com o critério de aceitação em vigor no laboratório, o erro relativo é < 10 %, considerou-se o método exacto

ANEXO VI

Concentração das soluções padrão de cobre e respectivas absorvâncias

Solução	Concentração ($\mu\text{g Cu/L}$)	Absorvância
1	0	0
2	200	0,016
3	1000	0,086
4	2000	0,170
5	3000	0,259
P.C.	1000 ppb (teórico)	0,088
Padrão Vestigial	100 ppb (tórico)	0,008



Pelo método dos mínimos quadrados obteve-se a equação:

$$\text{Absorvância} = 9 \times 10^{-5} [\text{Cu}] - 0,0007$$

com um coeficiente de correlação $R = 0,9999$ e desvio padrão = 0,0013.

Teste à linearidade: positivo.

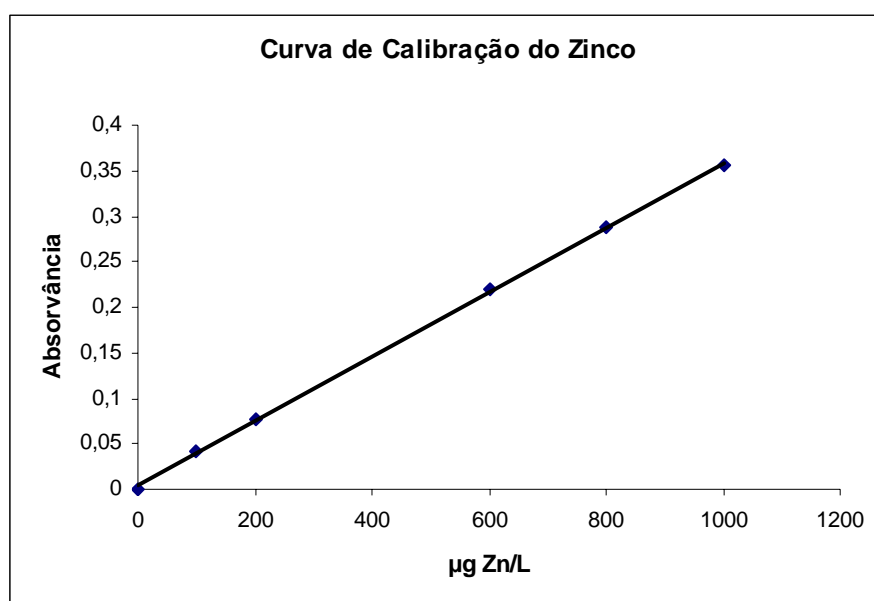
Neste caso o LQ = 200 µg/L.

Obteve-se, por interpolação, o valor de 1029 µg Cu/L para a concentração do P.C. Este valor relativamente ao valor teórico apresenta um erro relativo de 3 %. De acordo com este valor e com o critério de aceitação em vigor no laboratório, o erro relativo é < 10 %, considerou-se o método exacto.

ANEXO VII

Concentração das soluções padrão de zinco e respectivas absorvâncias

Solução	Concentração ($\mu\text{g Zn/L}$)	Absorvância
1	0	0
2	100	0,041
3	200	0,076
4	600	0,219
5	800	0,288
6	1000	0,356
P.C.	500 (teórico)	0,191
Padrão Vestigial	50 (teórico)	0,021



Pelo método dos mínimos quadrados obteve-se a equação:

$$\text{Absorvância} = 3,5 \times 10^{-4} [\text{Zn}] - 0,0038$$

com um coeficiente de correlação $R = 0,9999$ e desvio padrão = 0,028.

Teste à linearidade: positivo.

Sendo o LQ = 100 $\mu\text{g/L}$.

Obteve-se, por interpolação, o valor de 528 $\mu\text{g Zn/L}$ para a concentração do P.C. Este valor relativamente ao valor teórico apresenta um erro relativo de 3 %. De acordo com este valor e com o critério de aceitação em vigor no laboratório, o erro relativo é < 10 %, considerou-se o método exacto.

ANEXO VIII

**Resultados obtidos no programa POLIS, para o fósforo na Ribeira da Goldra
(mg/L)**

Data Colheita	P1	P2	P*	P3
05-03-2004	<0,3 (l.q.)	<0,3 (l.q.)		0,5
03-06-2004	<0,2 (l.q.)	0,4		3,4
02-09-2004	<0,1 (l.q.)	0,2		0,1
28-12-2004	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)		1,4
03-03-2005	<0,2 (l.q.)	<0,2 (l.q.)		0,3
02-05-2005		0,50	*<0,15(l.q.)	<0,15 (l.q.)
01-07-2005		<0,15 (l.q.)	*<0,15 (l.q.)	0,71
06-09-2005		<0,15 (l.q.)	*<0,15 (l.q.)	2,5
04-11-2005		<0,15 (l.q.)	*<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)
24-01-2006		<0,15 (l.q.)	*<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)
02-03-2006	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)		0,34

P* - Ponte Martir in Colo

ANEXO XV

**Resultados obtidos no programa POLIS, para o fósforo na Ribeira da Carpinteira
(mg/L)**

Data Colheita	P3	P4	P5
02-09-2004	0,1	6,1	0,8
21-03-2005	<0,2 (l.q.)	0,5	3,4
02-05-2005	0,20	<0,15 (l.q.)	1,6
01-07-2005	<0,15 (l.q.)	0,26	0,91
06-09-2005	<0,15 (l.q.)	0,24	0,91
04-11-2005	<0,15 (l.q.)	0,22	<0,15 (l.q.)
24-01-2006	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,34
02-03-2006	<0,15 (l.q.)	<0,15 (l.q.)	0,34

ANEXO X

Resultados obtidos no programa POLIS, para o cloreto na Ribeira da Goldra
(mg/L)

Data	P1	P2	P*	P3
05-03-2004	2,3	3,0		6,1
03-06-2004	3,0	8,5		25,1
02-09-2004	3,1	7,7		16,5
28-12-2004	2,9	6,0		18,6
03-03-2005	2,8	7,8		23,2
02-05-2005		7,7	*12,2	15,1
01-07-2005		12,9	*18,3	25,2
06-09-2005		14,8	*14,8	26,4
04-11-2005		6,2	*5,7	6,5
24-01-2006		2,6	*4,7	8,2
02-03-2006	2,7	4,7		13,3

P* - Ponte Martir in Colo

ANEXO XI

**Resultados obtidos no programa POLIS, para o cloreto na Ribeira da Carpinteira
(mg/L)**

Data	P3	P4	P5
02-09-2004	3,8	31,5	20,9
21-03-2005	6,0	41,9	12,5
02-05-2005	13,2	6,1	12,0
01-07-2005	5,3	25,6	38,6
06-09-2005	3,3	10,2	29,7
04-11-2005	3,1	2,7	7,2
24-01-2006	2,4	4,4	10,7
02-03-2006	2,5	3,6	11,8