VOLUME 2

5ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente

V Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente

Editores: C. Borrego, C. Coelho, L. Arroja, C. Boia, E. Figueiredo

FICHA TÉCNICA

5ª CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE

ISBN 972-569-088-5
Depósito Legal nº 98781/96

Nota explicativa

Esta publicação contém as comunicações apresentadas na 5ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, realizada no Centro Cultural e de Congressos de Aveiro, de 10 a 12 de Abril.

Responsável pela edição

Drª Ana Maria Saturnino

Desenho da capa

Andrew Howard

Impressão

COMISSÃO DE COORDENAÇÃO DA REGIÃO CENTRO
Março de 1996

Edição

COMISSÃO DE COORDENAÇÃO DA REGIÃO CENTRO (CCRC)
R. Bernardim Ribeiro, 8 – 3000 Coimbra
Telefone: (039) 400198/9; Fax: (039) 701657

Tiragem

600 exemplares
(impresso em papel reciclado)

5ª CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE

VOLUME 2

Editores: C. Borrego, C. Coelho, L. Arroja, C. Boia, E. Figueiredo

10 a 12 de Abril de 1996

universidade de aveiro

COMISSÃO ORGANIZADORA

Prof. Doutor Carlos Borrego
Prof. Doutora Celeste Coelho
Prof. Doutor Luis Arroja
Engª Cristina Boia
Drª Elisabete Figueiredo

COMISSÃO CIENTÍFICA

Além dos membros da Comissão Organizadora

Prof. Doutor Alfredo Rocha
Prof: Doutor A. Lobato Faria
Prof. Doutor António Samagaio
Prof. Doutor Armando Duarte
Prof. Doutor Artur da Rosa Pires
Prof. Doutor Casimiro Pio
Prof. Doutor Eduardo Anselmo Castro
Prof. Doutor E. Oliveira Fernandes
Prof. Doutora Fernanda Alcântara
Prof. Doutor F. Antunes Pereira
Prof. Doutor F. Nunes Correia
Prof. Doutor Fernando Santana
Prof. Doutora Isabel Fernandes Capela
Prof. Doutor J. Quelhas dos Santos
Prof. Doutor João Cabral
Prof. Doutor João Coimbra
Prof. Doutor João Farinha
Prof. Doutor João Ferrão
Prof. Doutor João Albino Silva
Eng. J. Melo Baptista
Prof. Doutor J. Figueiredo da Silva
Prof. Doutor José Manuel Calheiros
Prof. Doutor José Manuel Palma
Prof. Doutor José Portela
Prof. Doutor Luis Arroja
Prof. Doutor Luis de Melo
Prof. Doutora M. Dolores Orgaz
Prof. Doutora M. Helena Costa
Prof. Doutora M. José Cerejeira
Prof. Doutor M. Marques da Silva
Prof. Doutor Nuno Portas
Prof. Doutor Paulo Pinho
Prof. Doutor Rui Boaventura
Prof. Doutor Rui Ganho
Prof. Doutora Teresa Andresen
Prof. Doutor Veloso Gomes
Prof. Doutor Vitor Quintino

SECRETARIADO

Engª Maria José Valinhas
Maria Leonor Paiva Domingues
Luis Miguel Valério

APOIOS

Ministério do Ambiente
Junta Nacional de Investigação Cientifica e Tecnológica
Fundação Luso-Americana
Comissão de Coordenação da Região Centro
Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas
Companhia Nacional de Serviços
Fundação Calouste Gulbenkian
Governo Civil de Aveiro
Caixa Geral de Depósitos
Rota da Luz

Índice

Volume 1 Pág.

ESTRATÉGIAS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Desenvolvimento ambientalmente sustentável – perspectivas sobre a contribuição do planeamento territorial e da avaliação ambiental – *T. F. Nogueira, P. Pinho* 3

Integração de fluxos materiais e energéticos na economia nacional – *S. Osório-Peters, S. Vogele* 21

Para que serve o Produto Interno Bruto no contexto da economia ecológica? – *T. A. Ribeiro, E. Rocha, T. Domingos* 33

Ajustamentos institucionais às estratégias de desenvolvimento sustentável: – *T. Ribeiro, V. Rodrigues, T. O'Riordan* 43

Ordenamento e gestão ambiental da zona de transição entre o espaço urbano de Estremoz e a indústria de pedras naturais – Área Sudeste de Estremoz – *M. F. Justino, C. A. Cupeto* 57

Análise ecológica e económica da agricultura -desenvolvimento de uma metodologia: A Cova da Beira – *L. A. Serra, P. T. Canaveira, J. J. D. Domingos, N.C. Teles* 67

Uma estruturação para a gestão de projectos interdisciplinares em ambiente – *T. Domingos, T.A. Ribeiro , E. Rocha* 77

Uma metodologia integrada para a modelização estocástica de sistemas ambientais na indústria mineira – *H. Garcia Pereira, A. Soares, L. Ribeiro* 87

POLÍTICA E GESTÃO AMBIENTAL

A sociological perspective on environmental problems – *R. E. Dunlap* 99

A análise objectiva do risco: a assunção da subjectividade ou a impossibilidade de separar a avaliação da gestão do risco – *J. M. Palma-Oliveira* 121

Plano Nacional da Política de Ambiente: metodologia de elaboração e orientações estratégicas – *F. Nunes Correia* 135

Os limites da segurabilidade na responsabilidade civil ambiente – *A. Bethencourt.* 151

Desenvolvimento de um sistema integrado para auxílio à tomada de decisão em caso de acidente grave – *J. M. Martins, M. Conceição, N. Barros, C. Borrego* 163

Avaliação ambiental de políticas, planos e programas quadro internacional e perspectivas futuras em Portugal – *M. R. Partidário* 173

E o Humano? A psicologia ambiental na avaliação de impactes ambientais – *J. M. Palma-Oliveira, P. João* 183

Os "Verdes Hábitos" dos Portugueses – Algumas reflexões para o estudo da sensibilidade ambiental em Portugal – *E. Figueiredo, F. Martins* 193

Abordagem crítica aos processos de consulta pública e institucional do sistema português de avaliação de impacte ambiental – *S. Bastos, T. F. Nogueira* .. 207

Acção comunitária no domínio dos produtos químicos perigosos e ambiente – *R. M. F. Simões* 221

ATRIG – As obrigações dos responsáveis pelos estabelecimentos de alto risco – *R. M. F. Simões* 231

Desenvolvimento de um sistema integrado para a avaliação de impactes ambientais – *J. D. Fernandes, T. Domingos, N. C. Teles* 241

SPIA – Sistema Pericial para a aplicação e análise de índices ambientais – *J. Joanaz de Melo* 251

Aplicação estado do ambiente 1994– *M. Painho, J. Marques, G. Gonçalves, F. Barata, E. Sereno, M. Santos* 261

Integração de políticas de gestão de recursos físicos e naturais no processo de ordenamento do território – *M. R. Partidário, L. Pinto, P. Cabrita* 265

O relatório sobre o estado do ambiente – sua importância estratégica para uma política de ambiente – *I. Martins* 277

ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO

A paisagem dos costumes e a paisagem das leis – *T. Andresen* 289

A conservação da natureza em áreas metropolitanas – *I. P. Pereira* 297

"Verdes são os Campos..." – O mundo rural como reserva de qualificação ambiental – *E. Figueiredo* 309

Contribuição metodológica para a gestão das árvores de alinhamento e espaços verdes no concelho da Amadora – *C. Baptista, G. A. Santos, M. T. Cabral, S. A. Gaspar* 321

Protected Landscapes: an aproach to integrated resource management – *C. Broom, A. Smith* 331

Pág.

Um modelo de caracterização e avaliação ecológica para o Planeamento e Gestão – *J. P. Fernandes, P. J. Baptista, L. C. Quinta – Nova, J. M. Mascarenhas* 341

Sistema de indicadores de desenvolvimento sustentável para gestão de zonas costeiras: um modelo conceptual – *M. Painho, V. Rodrigues, T. B. Ramos, T. Ribeiro* 353

Morfodinâmica da Região da Barra de Aveiro – *M. Teles, A. Barata, J. Vieira* 361

Percepção dos riscos de erosão costeira: um caso de estudo – *T. M. M. Carvalho, C. O. A. Coelho* 375

A protecção costeira – *F. Veloso Gomes* 385

(Contributo para o) estudo dos problemas urbanísticos e ambientais e do concelho do Porto/proposta de qualificação urbanística e ambiental para a área oeste da freguesia da Foz do Douro – *P. Pinto, P. L. Neto* 407

Indicadores da qualidade do ambiente urbano da área metropolitana do Porto – *M. J. Pessoa, M. R. Herédia* 419

Programa municipal de ambiente: contributo para o desenvolvimento sustentável das periferias urbanas – *I. M. Matias, F. Gonçalves* 429

Gestão dos recursos energéticos no espaço urbano e ambiente – O caso da Expo 98 – *E. de Oliveira Fernandes, F. Almeida* 441

Minas do Lousal – Recuperação urbano – turística na perspectiva ambiental – *I. P. Martins, M. C. M. Lopes* 451

Pedras naturais, ordenamento do território e ambiente – *C. A. Cupeto, M. F. Justino, I. Beja, N. Saúde, L. Borrego, L. Sotto – Mayor* 461

Erosão química em povoamentos de *Pinus pinaster* após incêndio – *A. J. D. Ferreira, C.O. A. Coelho, K. Y. Tamminga* 473

Pequenos remédios para grandes males – A política dos pequenos passos – *U. Caser de Santa-Rita* 481

Os multimedia e a qualidade do ambiente em educação ambiental – *M. J D. Silva, M. C. A. Gomes* 491

Estado de contaminação com cobre de solos de vinha do Ribatejo e Oeste – *R. M. S. Dias, J. C. Soveral – Dias* 501

Caracterização da contaminação por Pah em solos de coquerias – *A. Nogueira, A. Lança, T. Vilhena, C. Simões, P. Partidário* 511

Efeito da calagem na absorção de chumbo pelo sorgo – *C. Marques-dos-Santos, M. L. V. Fernandes, M. M. P. M. Neto* 517

Historical perspectives in some vegetation changes in East of Alentejo. Perception of natural resources management in the presence of drought – *A. E. Borges, M. L. Santos* 525

Planeamento biofísico em áreas costeiras – O caso do POOC Norte – Caminha – Espinho – *L. M. Pinto, F. Martins, H. P. Santos, T. Andresen* 535

Qualificação ambiental e valorização paisagística em espaço urbano: Esteiro de S. Pedro – Campo Universitário de Aveiro – *T. Andresen, F. Alves, L.. M. Pinto, M. J. Curado* 547

A qualidade visual da paisagem florestal em Portugal – Metodologia e aplicação – *M. J. Curado, T. Andresen* 561

Estudo da avaliação da produção de biomassa em *Cistus ladanifer* na região leste alentejana. A importância da gestão deste recurso – *A. E. Borges, V. V. de Almeida* 573

Avaliação ecológica-económica da floresta de uso múltiplo – *L. N. Silva, T. Domingos, T. Ribeiro* 585

Ordenamento do território em áreas protegidas – O parque natural do Alvão – *F. Alves, H. P. Santos, T. Andresen* 595

A sustentabilidade ambiental em planeamento urbano de pormenor, *J. M. Farinha, L. P. Serpa, T. M. Mendes* 607

Algumas reflexões acerca de qualificação urbana – *I. B. Vásquez* 615

SAÚDE PÚBLICA, AMBIENTE E RUÍDO EM ESPAÇOS CONFINADOS

Cancro do Pulmão e Tabagismo Passivo – *J. C. Winck, R. Nêveda, F. F. Rodrigues, A. Carvalho, R. Maio, J. M. Calheiros* 631

A radioactividade das rochas como um factor de risco ambiental no território continental português – Uma síntese – *L. J. P. F. Neves, A. J. S. C. Pereira, M. M. Godinho, J. M. Dias* 641

Exposição da população portuguesa ao ruído em ambiente urbano – *M. Guedes, B. Valadas, J. L. Bento Coelho* 651

Levantamento da situação de ruído nas indústrias da madeira e da cortiça em Portugal face à transcrição da Directiva Comunitária 86/188/CEE – *A. C. Stattmiller, A. Samagaio* 661

Estudo do ruído ambiente da cidade de Coimbra – *L. M. E. S. P. Leão, A. M. Saraiva* 673

Estudo de impacte dos níveis de ruído associado ao funcionamento da Central de Correios de Gaia – *C. d'Almeida, A. Samagaio, P. Pinho* 683

Estudo dos efeitos de doses elevadas de cobre em parâmetros hematológicos de modelos de laboratório – *N. M. Sarmento, M. F. Reis, A. M. Crespo, J. B. Leal* 693

Níveis de mercúrio total no cabelo de populações próximas das fábricas de soda em Portugal – *C. Lima, A. C. Duarte* 703

Emissões de VOC's de materiais utilizados em espaços interiores – Estudo em câmaras de teste – *E. Oliveira Fernandes, M. T. S. D. Vasconcelos, A. M. Santos, G. V. A. Silva* 713

Níveis de chumbo em sangue e cabelo em jovens aprendizes de soldador de uma escola técnico-profissional – *H. M. C. F. Tavares, M. T. S. D. Vasconcelos* 723

Verificação experimental do comportamento térmico de unidades de controlo ambiental – *E. de Oliveira Fernandes, J. A. Andrade* 731

Qualidade do ambiente acústico em Portugal – Ruído de transportes – *B. Valadas, M. Guedes, J. L. B. Coelho* 739

QUALIDADE DO AR E TRATAMENTO DE EFLUENTES

Vigilância em Portugal sobre os elementos-traço presentes na atmosfera utilizando biomonitores – *M. A. Reis, L. C. Alves, H. Th. Wolterbeek, T. Verbeg, M. C. Freitas, M. A. Gouveia, M. I. Prudêncio* 751

Implementação de um sistema de biomonitorização para a modelização espacio-temporal da qualidade do ar– *M. J. Pereira, C. Branquinho, A. Soares, F. Catarino* 761

Emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) pela floresta de coníferas em Portugal – *A. R. Valente, T. Nunes, C. A. Pio* 771

Simulação de ciclones – recentes avanços e comparação com resultados experimentais – *R. L. Salcedo* 783

Tecnologias de controlo da poluição para minimizar níveis de emissão de poluentes gasosos para garantia da qualidade do ar – *I. Gulyurtlu* 797

A teoria transiliente da turbulência na simulação das circulações meteorológicas de mesoscala da região de Aveiro – *M. Coutinho, C. Borrego* 811

Impacte atmosférico de alterações do uso do solo: o caso do Alqueva – *P. M. A. Miranda, R. Salgado* 821

Vídeo digital aplicado à modelação e monitorização da poluição do ar – *F. C. Ferreira* 833

Avaliação das condições sinópticas associadas aos episódios fotoquímicos na região de Lisboa – *N. Barros, C. Borrego* 843

Lichen-Based Saltfall Biomonitoring: calibration and time-space trends – *R. Figueira, A. M. G. Pacheco, A. J. Sousa, C. Branquinho, F. Catarino* 853

Efeito bioacumulador da *Parmelia sulcata* e da *Parmelia caperata* em estudos de poluição atmosférica – *A. S. Nobre, M. C. Freitas* 863

Comparação da deposição atmosférica de metais pesados no Continente e na ilha da Madeira – *C. Sérgio, R. Figueira* 873

Correlação quantitativa entre a utilização de biomonitores e de métodos clássicos de estudo de poluição atmosférica – *M. C. Freitas, M. A. Reis, M. Van Os, L. C. Alves, H. Th. Wolterbeek, M. A. Gouveia* 879

"Sistema – Rede de estações meteorológicas automáticas " – *R. Carvalho, C. Gonçalves, L. Nunes, V. Prior* 889

Observações meteorológicas da Baixa Troposfera em regiões costeiras de Portugal – *R. Carvalho, L. Nunes, V. Prior* 899

Desenvolvimento de uma base de dados episódica de emissões biogénicas, com elevada discretização espacial – *M. Nunes, C. Ferreira, N. Barros, C. Borrego* 911

Impacto da alteração da temperatura superficial oceânica na qualidade do ar na região de Lisboa – *N. Barros, A. Rocha, C. Borrego* 921

Tendências em Portugal do ozono total e da temperatura na estratosfera – *D. V. Henriques, F. R. S. Carvalho* 931

Emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis numa fábrica do sector cerâmico – *V. Limpo, A. Gonçalves, F. Bartolomeu, P. Martins* 941

Avaliação das consequências de um acidente hipotético no RPI, por simulação matemática – *R. Trindade, M. Reis, A. Brogueira* 947

Desenvolvimento de um modelo integral de dispersão atmosférica de gases quentes – *M. A. C. Teixeira, P. M. A. Miranda* 957

Dispersão atmosférica à escala regional em emergências nucleares – *C. Lopes, P. M. A. Miranda* 967

O papel dos novos refrigerantes e de novos sistemas de frio na qualidade do ambiente – *C. F. Afonso, A. C. Oliveira* 977

Análise criteriosa do modelo Degadis para dispersão de gases densos na atmosfera – *I. Malico, J. C. F. Pereira* 987

Modelo POLARIS – Desenvolvimento e validação de um modelo gaussiano de dispersão de poluentes baseado numa parametrização contínua da estabilidade atmosférica – *S. Lemos, C. Guerreiro, J. M. Martins, C. Borrego* 997

Simulação numérica do escoamento atmosférico em terreno de orografia complexa – *A. I. Miranda, C. Borrego, A. C. Carvalho* 1007

Monitorização de deposição seca de ozono e dióxido de enxofre: a importância relativa das condições micrometeorológicas e de superfície – *M. S. Feliciano, C. A. Pio* 1017

Câmara de evaporação de VOC'S e arrastamento por ar para simulação de efluentes gasosos em estudos de laboratório – *J. Peixoto, M. Mota* 1029

Calibração de opacímetros de unidades de fabrico de pasta de celulose – *J. F. P. Gomes* 1041

Repartição de metais pesados na co-combustão de lamas com carvão em leito fluidisado – *H. Lopes, I. Gulyurtlu, I. Cabrita* 1053

Lavagem a seco de gases ácidos: cinética de reacção de HCl com $Ca(HO)_2$ – *A. M. Fonseca, J. M. Orfão, R. L. Salcedo* 1071

TRATAMENTO E GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Reciclagem agro-florestal de resíduos sólidos urbanos – *J. Quelhas dos Santos* .. 1085

Factores determinantes para a participação em sistemas de recolha selectiva de RSU – *M. G. M. Martinho, R. M. B. Ganho* 1095

As soluções integradas de tratamento de resíduos sólidos urbanos. A digestão anaeróbia da fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU), no projecto de recolha selectiva, em Queijas – *M. F. M. Inácio, S. Di Berardino, B. S. Mendes, J. F. Santos Oliveira* 1105

Incineração de resíduos industriais: análise comparativa dos custos ambientais para duas alternativas de localização de uma unidade de incineração em Portugal – *V. Rodrigues, M. Fernandes* 1117

Modelização e simulação da produção de biogás a partir de R.S.U. – *F. F. Pato, L. Ferreira, P. Saraiva* 1133

Co-compostagem de resíduos lenho-celulósicos com lamas de ETAR. – *A. M. Rodrigues, L.J. Ferreira, A. L. Fernando, J. Santos Oliveira* 1143

Alguns aspectos da incineração de resíduos de couro curtidos ao crómio – *M. F. Almeida, M. J. Ferreira* 1155

Análise de um sistema de recolha selectiva a implantar na cidade de Coimbra – *J. M. Figueira, P. A. Saraiva, L. Ferreira* 1165

Recolha selectiva multi-material e triagem de embalagens usadas: a experiência piloto de Queijas – *S. P. P. Gomes, C. A. H. Raimundo* 1177

A importância de sensibilização no sucesso da recolha selectiva de papel em escolas: um caso de estudo – *G. Gonçalves, M. Painho* 1187

Gestão ambiental de resíduos sólidos. Caracterização química e ecotoxicológica de escórias de óxido de zinco – *E. Mendonça, A. M. Picado, C. Silva Santos, J. Seabra e Barros* 1195

Tratamento de pilhas domésticas esgotadas. Sua inertização – *M. F. Almeida, I. Vasconcelos* 1205

Comportamento de diferentes tipos de biomassa e sua influência no processo de compostagem – *A. C. Cunha Queda, E. Almeida Duarte, L. S. Campos* 1217

A inventariação de solos contaminados – Um instrumento do planeamento espacial – *U. Caser de Santa-Rita* 1225

Gestão de equipamentos de tratamento e valorização de resíduos sólidos urbanos – *O. R. S. Almeida* 1231

Agregados leves obtidos com cinzas de carvão e outros resíduos industriais. Características e ensaios de aplicação – *M. F. Almeida, A. M. S. T. Bastos, J. A. Figueiras* 1241

Produção de agregados leves a partir de lamas de acetileno e do resíduo da sua utilização no tratamento de efluentes da indústria dos curtumes – *M. F. Almeida, R. A. Boaventura, V. M. Beleza* 1253

O projecto de resíduos clínicos e equiparados no concelho de Oeiras – *C. Raimundo, J. Farinha, U. Santa-Rita* 1265

Influência da utilização da fracção sólida de chorume de suínos na cultura do trigo (*Triticum aestivum L.*) – *E. Vasconcelos, C. Marques-dos-Santos, F. Cabral, M. Santos* 1273

QUALIDADE E TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Ecologia e Indicadores Biológicos

Contribuição para o conhecimento da ecologia da *Pragmites australis* em três povoamentos distintos – *J. P. Fernandes, J. F. Santos Oliveira, J. Morais, A. Urbano, C. Alves* 1287

Processos de transferência de carbono orgânico na interface sedimento-água em estuários – Produtividade de biomassa – *S. Caeiro, M. M. Manão, F. Alcântara* 1297

Qualidade biológica da Ribeira da Raia e influência da regularização fluvial – *P. A. Vieira, M. T. Ferreira, R. V. Cortes* 1307

Relação entre o perifiton e a qualidade da água do rio Âncora – *M. M. C. Silva* 1317

Ensaio de produção em aquacultura de amêijoa-boa, *Ruditapes decussatus* (L), na Ria de Aveiro: sistemas de produção e impacto ambiental – *A. C. Rocha, Maria H. Moreira, M. R. Cunha* 1329

A comunidade de macroinvertebrados bentônicos do rio Âncora: caracterização ecológica e da qualidade da água – *T. Jesus, M. J. Oliveira, N. Formigo* 1343

Utilização do habitat pela comunidade piscícola do rio Âncora: implicações ecológicas e consequências para o ordenamento piscícola – *T. de Jesus, N. Formigo* 1353

Caracterização da variação da qualidade da água num sistema semi-intensivo de produção de dourada (*Sparus aurata* Lineu, 1758) – *M. M. Santinha, P. M. Noronha, N. M. Vieira* 1361

Sistema de indicadores e índices de qualidade da água e sedimentos em zonas costeiras – *T. B. Ramos, J. Joanaz de Melo, V. Quintino* 1371

Importância das comunidades macrozoobênticas nos processos de transferência de carbono e nutrientes em sedimentos estuarinos – *A. P. Mucha, M. H. Costa* 1383

Química Ambiental e Ecotoxicologia

Monitorização integrada de efeitos ecológicos de contaminantes em sistemas aquáticos – *V. Quintino* 1397

Translocação de mercúrio nos campos marginais do Esteiro de Estarreja – *C. F. Tavares, M. E. Pereira, A. C. Duarte* 1409

Testes de toxicidade aguda de sedimentos marinhos: protocolo experimental com o anfípode *Gammarus locusta.* – A. D. Correia, *F. O. Costa, M. H. Costa*.... 1419

Níveis de metais pesados em água do mar e algas macroscópicas da zona costeira do Grande Porto – A utilização de algas marinhas como bioindicadores de poluição por metais pesados – *M. F. C. Leal, M. T. S. D. Vasconcelos, J. P. Cabral* 1429

Quantificação da eficácia de diferentes materiais na prevenção da formação de biofilmes biológicos – *J. S. Almeida, M. A. M. Reis, D. C. White* 1441

Variação da concentração em mercúrio total nos tecidos de amêijoas da Ria de Aveiro e sua relação com o ciclo reprodutivo – *M. J. Amaral, M. T. Caldeira, M. L. Pereira, A. C. Duarte* 1449

Acumulação e eliminação de cobre na glândula digestiva da amêijoa *Ruditapes decussatus* (Linné, 1875); estudo da distribuição subcelular – *M. A Serafim, M. J. Bebianno* 1457

Matéria orgânica e actividade enzimática extra-celular em sedimentos estuarinos – *F. Alcântara, A. Cunha, C. Ferreira* 1465

Genotoxicidade do crómio em diferentes estados de oxidação – *A. Laires, J. Gaspar, M. Silva, E. Ramos, J. Santos Oliveira, J. Rueff* 1475

Biomonitorização de TBT recorrendo a *Hinia (= Nassarius) reticulata* (L.) (Gastropoda) – *M. F. Pessoa, J. Santos Oliveira* 1483

Metalotioninas como biomarcadores de contaminação metálica em *Mytilus galloprovincialis* da Costa Algarvia – *L. M. Machado, M. J. Bebianno* 1493

Extracção de micronutrientes catiões do solo através de métodos de avaliação da sua biodisponibilidade. Estudo comparativo de 4 métodos– *A. S. V. Costa, R. M. C. Fernandes* 1503

Perfis de nutrientes em ambientes sedimentares costeiros. Relação com níveis de poluição orgânica – *S. Caeiro, A. P. Mucha, M. H. Costa, M. A. Esteves, A. Duarte* 1513

As salinas do Estuário do Sado: Contaminação por metais pesados: bioamplificação e biocumulação – *S. C. Pimentel, M. H. Costa, R. Rufino, R. Neves* 1525

Avaliação da capacidade bioindicadora da tolerância a variações de pH e a alguns metais de anfíbios da fauna portuguesa – *M. A. Reis, M. F. Reis, A. M. Viegas-Crespo, E. G. Crespo* 1535

Caracterização Físico-Química

Aspectos fundamentais na análise ambiental – Objectivos da qualidade dos resultados – *M. F. Alpendurada* 1547

Necessidades de trabalho analítico nos sectores da água e resíduos sólidos – *M. C. de Barros, M. Mesquita, P. Vieira* 1555

Implementação dum método nuclear de análise para a determinação de alumínio em amostras biológicas – *M. F. Reis, A. A. S. C. Machado, J. B. Leal, N. M. Sarmento, M. A. Reis, I. C. Gonçalves* 1565

Caracterização fisicoquímica dos sedimentos intertidais na Comporta do Sado – *A. P. Cabral, C. S. Rocha, G. Cabeçadas, M. J. Brogueira, M. F. Camões* ... 1575

Resíduos de pesticidas organoclorados em águas de abastecimento da cidade de Coimbra e de localidades limítrofes – *C. M. Lino, A. Pena, M. I. N. Silveira* .. 1587

Caracterização da qualidade da água do Rio Âncora com base em parâmetros fisico-químicos – *M. J. Cunha* 1597

Albufeira da Venda Nova – Qualidade da água (parâmetros fisico-químicos e placton) – *M.M. Coelho* 1611

Características de algumas águas junto de explorações mineiras abandonadas – *A. Severo, G. Ferrador, J. M. Oliveira* 1623

Importância da preservação de amostras de águas destinadas à análise de compostos organohalogenados voláteis – *M. F Alpendurada, M. T. Pinto, E. C. Saraiva* 1629

Novas metodologias em laboratórios de ambiental: análise iónica capilar – *M. F. Alpendurada, E. C. Saraiva* 1637

Optimização dum método de doseamento do mercúrio total em amostras biológicas – *L. Oliva Teles, M. R. Silva, M. F. Alpendurada* 1647

Comparação dos resultados obtidos na determinação de metais pesados em lexiviados de um aterro sanitário usando a digestão por via húmida e por microondas – *M. F. Alpendurada, M. R. Silva, A. B. Carvalho, J. F. Almeida* ... 1657

Determinação de mercúrio total: comparação de métodos de digestão e análise – *C. M. Boia, M. E. Pereira, M. T. Caldeira, A. C. Duarte* 1665

Tratamento

Tratamento biológico de água e efluentes líquidos: biomassa fixa versus biomassa em suspensão – *L. F. Melo* 1679

Polihidroxialcanoatos e polifosfatos: cinética e metabolismo num processo de lamas activadas – *P. C. Lemos, C. Viana, H. Pereira, M. J. T. Carrondo, H. Santos, J. P. S. G. Crespo, M. A. M. Reis* 1689

Eficiência e produtividade do tratamento por lagoas fotossintéticas de alta garga de uma água residual de suinicultura – *A. L. Fernando, B. Mendes, J. S. Oliveira* 1699

Remoção de nitratos usando um reactor biológico com microfiltração tangencial – *A. M. Barreiros, M. A. M. Reis, J. P. S. G. Crespo* 1707

Eliminação do crómio de efluentes da indústria de curtumes com resíduos sólidos industriais – *R: A. R. Boaventura, V. M. Beleza, M. F. Almeida* 1715

Reciclagem de lamas de anodização de alumínio – *F. Delmas, F. Bartolomeu, T. Chambino, L. Gonçalves, L. Sota* 1725

Avaliação no estado de funcionamento de sistemas de lagunagem para o tratamento de efluentes de suinicultura – *J. R. Bicudo, A. Albuquerque, M. M. Mesquita, P. A. Vieira* 1735

Aspectos hidrodinâmicos e microbiológicos de duas configurações de filtros anaeróbios – *M. M. Alves, M. A. Pereira, M. Mota, J. M. Novais* 1747

Bio-reactores de membranas para o tratamento de efluentes Industriais contaminados com compostos orgânicos voláteis (VOC'S) – *L. M. Freitas dos Santos, A. G. Livingston* 1757

Estratégia do processo de vinificação face à poluição provocada pelos efluentes das adegas – *C. Moreira, M. O. Maia* 1767

Avanços no tratamento de águas residuais da indústria Corticeira – *R. M. S. Santos, V. M. Beleza, J. M. L. Ferreira, M. S. F. A. Pinto, A. M. F. Torres* 1777

Estudo e implementação de técnicas de redução da poluição numa empresa do sector cerâmico – *A Gonçalves, A. Alburqueque, F. Bartolomeu, L. Sota, V. Limpo* 1783

Produção mais limpa na indústria agro-alimentar. Estudo de caso – 1ª Fase – *M. C. Peneda, J. Catarino, A. Nogueira, P. Barroca, R. Frazão, P. J. Partidário* 1793

Uma solução definitiva para as lamas de ETAR'S – *M. I. A. Almeida, M.F. Almeida, M. R. Amaral, A. M. S. Correia* 1797

Biosorção no tratamento final de efluentes ricos em crómio – *M. T. Tavares, C. Torres* 1807

Remoção de crómio de efluentes industriais utilizando geis de alginato – *J. A. Teixeira, M. M. Araújo* 1817

Remoção de produtos fenólicos de efluentes aquosos pela tecnologia das membranas líquidas emulsionadas – *P. F. M. M. Correia, J. M. R. de Carvalho* ... 1827

Cementação: técnica para a recuperação de mercúrio de efluentes industriais – *A. Anacleto, J. M. R. de Carvalho* 1837

Processo de tratamento de águas ácidas de minas: cementação e membranas líquidas emulsionadas – *M. T. A. Reis, J. M. R. de Carvalho* 1847

Eliminação de ferro de soluções aquosas utilizando a extracção por solventes – *M. R. C. Ismael, R. M. Machado, J. M. R. de Carvalho* 1855

Estudo da remoção de nitrato da água por osmose inversa – *I. B. Martins, M. T. Pessoa de Amorim* 1865

Biossolubilização de metais pesados em lamas residuais – *M. T. Tavares, C. Taxa* 1873

Contribuição para a caracterização da estrutura da biomassa em reactores anaeróbios de fluxo ascendente (U.A.S.B.) interacções eléctricas, polissacarídeos e proteinas – *A. G. de Brito, A. C. Rodrigues, L. F. Melo* 1883

Valorização biotecnológica dos resíduos das indústrias agro-alimentares. Aspectos enzimáticos – *M. H. Morais, J. F. S. Oliveira, B. Mendes, A. C. Ramos* 1891

Determinação de massas moleculares médias e suas distribuições para polihidroxialcanoatos obtidos num processo biológico de remoção de fosfatos – *A. M. Ramos, P. C. Lemos, C. Viana, M. J. T. Carrondo, J. P. S. G. Crespo, M. A. M. Reis* 1899

Avaliação da eficiência de uma ETAR (Albergaria-a-Velha) com um sistema de lagunagem, através da análise das comunidades de macroinvertebrados bentónicos – Resultados preliminares – *T. Jesus, N. Vieira* 1905

Estudo da nitrificação e desnitrificação heterotrófica por *Alcaligenes denitrificans* – *J. Azevedo, R. Oliveira* 1915

Selecção de suportes para nitrificação biológica em reactores do tipo "Air-Lift" – *P. Teixeira, R. Oliveira* 1927

Determinação das condições de arejamento necessárias à produção de nemátodos em bioreactor – *J. M. Neves, J. A. Teixeira, N. Simões, M. Mota* 1937

Contribuição para o estudo da utilização de *Azolla* no tratamento de águas residuais domésticas – *M. L. Costa, M. C. R. Santos, F. Carrapiço* 1945

Influência da concentração de micronutrientes no crescimento e actividade de bactérias redutoras do sulfato – *R. Pereira, J. F. Baptista, M. Carepo, C. V. Pinto, M. J. Feio, V. Rainha, J. M. Lopes, I. Fonseca, A. R. Lino, J. J. G. Moura, M. A. M. Reis* 1955

Transporte e Dispersão e Gestão de Recursos Hídricos

Abastecimento de água e ambiente – *J. Melo Baptista, E. B. Neves* 1965

Modelação Lagrangeana dos processos de transporte na Ria Formosa – *R. J. J. Neves, F.A. Martins* 1985

A utilização de pesticidas e a qualidade da água subterrânea no concelho de Salvaterra de Magos – *M. J. Cerejeira, A. M. Silva-Fernandes, M. Barros, S. Baptista, M. Moura* 1997

Modelação Ecológica e de qualidade de água em zonas costeiras utilizando a aproximação Lagrangeana – *V. Rodrigues, R. J. J. Neves, R. Miranda* 2005

Contribuição para a classificação das águas conquícolas – *R. Cachola, M. D. Dias, C. Lima, M. C. Nunes, M. A. Sampayo, F. Vieira* 2023

A gestão da pesca desportiva em águas interiores: o caso português e alguns exemplos europeus – *M. Azevedo, N. Formigo* 2035

Circulação de água e fluxos de partículas em suspensão no canal chegado, Ria de Aveiro – *J. F. Silva, M. R. Lopes* 2045

TRATAMENTO E GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

RECICLAGEM AGRO-FLORESTAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

J. QUELHAS DOS SANTOS(*)

SUMÁRIO

Apresentam-se algumas considerações de ordem geral sobre o interesse da matéria orgânica para a fertilidade dos solos e os efeitos positivos que pode exercer contra a poluição potencialmente causada pelos fertilizantes, em particular os adubos minerais. Salientam-se as razões que justificam o baixo teor de matéria orgânica na quase totalidade dos solos portugueses e a crescente redução da disponibilidade de correctivos orgânicos tradicionais e de detritos das culturas. Refere-se o elevado interesse que em Portugal deve ser atribuído à reciclagem agro-florestal dos resíduos sólidos urbanos como fertilizantes, desde que aqueles produtos satisfaçam, em termos de qualidade e quantidade, as exigências dos condicionalismos em que vão ser utilizados.

PALAVRAS CHAVE: Matéria orgânica, Fertilizantes, Poluição, RSU

1. MATÉRIA ORGÂNICA E FERTILIDADE DOS SOLOS

Embora, ao contrário do que até há cerca de 150 anos se supunha, a matéria orgânica não entre directamente na alimentação das plantas, continua a ser considerada de primordial interesse para a fertilidade dos solos, em particular quando esta é encarada no sentido mais amplo, isto é, abrangendo os aspectos que, estando directa e/ou indirectamente envolvidos na nutrição da planta, contribuem para que a agricultura possa ser sustentável. Aliás, quanto a esta exigência que tem de ser feita à agricultura moderna, é também importante não esquecer que determinadas fracções da matéria orgânica, em particular as substâncias húmicas, desempenham importante papel na defesa contra diversas formas de poluição dos solos causada por outros fertilizantes, em particular os adubos minerais e certas águas de rega.

(*) Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia

A influência da matéria orgânica na fertilidade dos solos e no binómio fertilização-poluição exerce-se através de diversas acções associadas a aspectos físicos, químicos e bióticos.

No que se refere aos aspectos físicos, é de salientar o importante contributo das já referidas substâncias húmicas, em particular os ácidos húmicos, para uma melhor estrutura do solo. Ora, esta importante característica dos solos, para além de contribuir para um melhor equilíbrio entre as fases líquida e gasosa dos solos (com reflexos favoráveis na actividade de microrganismos úteis e do desenvolvimento do sistema radicular), faz também com que, em igualdade de outros factores, os riscos de erosão (a mais grave e irreversível forma de poluição dos solos) sejam menores.

Quanto aos aspectos químicos, a matéria orgânica começa por ter um efeito fertilizante directo na medida em que, tendo origem nos seres vivos, liberta nos solos, após sofrer a mineralização, todos os nutrientes, alguns dos quais não são, habitualmente, incluídos nas adubações. Por outro lado, graças às substâncias húmicas que origina, aumenta a capacidade de troca catiónica dos solos (com influência favorável na redução da salinidade e do arrastamento de catiões) e o poder tampão (contribuindo para que as variações do pH ocorram em menor extensão); regulariza a biodisponibilidade e a mobilidade de micronutrientes, do alumínio e de metais pesados (permitindo que sejam menos prováveis fenómenos de poluição do solo, dos produtos vegetais e das águas); etc.

Em relação aos aspectos bióticos, a matéria orgânica, para além de constituir o principal suporte energético e nutritivo dos microrganismos (razão porque se diz que dá "vida" aos solos), vai actuar beneficamente de forma essencialmente indirecta, através das já referidas acções favoráveis em características como a estrutura, o pH, o teor de metais pesados, etc.

2. MATÉRIA ORGÂNICA E CORRECTIVOS ORGÂNICOS

Desde que as condições agroclimáticas não sejam muito desfavoráveis em termos de reacção, temperatura e humidade, a matéria orgânica terá sempre tendência para se mineralizar, fenómeno que é rápido no caso da mineralização primária, isto é, da matéria orgânica fresca (em particular quando nela predominem substâncias com baixos valores da razão C/N) e lento na mineralização secundária, ou seja, daquelas formas que, como acontece nas substâncias húmicas, se encontram já estabilizadas.

De notar que em Portugal, ao contrário do que se verifica nos países do Centro e Norte da Europa, as condições climáticas favorecem muito mais a

mineralização da matéria orgânica, principal razão pela qual os nossos solos se apresentam, de um modo geral, muito mais pobres naquele constituinte.

Para compensar as perdas de matéria orgânica originadas pela sua mineralização poderá tirar-se partido das restituições que as culturas, através de um processo natural, façam aos solos, ou, então, recorrer à aplicação dos chamados correctivos orgânicos, isto é, daqueles fertilizantes que se destinam, sobretudo, a veicular matéria orgânica.

As restituições têm valores particularmente elevados no caso das espécies florestais. Nas outras culturas, o contributo dos detritos é muito variável não só com a natureza das plantas mas também com o processo como são exploradas. Assim, enquanto a beterraba sacarina (sobretudo quando também se retire a parte aérea para a alimentação animal) não deixa, praticamente, quaisquer resíduos no solo, já as restituições (raízes, restolhos e palhas) dos cereais, em particular no caso do arroz (as palhas deste cereal, devido ao seu elevado teor em silício, são pouco usadas para a alimentação animal e, por isso, ficam com maior frequência nos solos) podem atingir quantidades bastante apreciáveis. De notar que, com a intensificação agrícola (e até mesmo florestal) que se prevê venha a acentuar-se, as restituições orgânicas das culturas terão tendência para diminuir.

Sendo assim, a necessidade de recorrer ao uso de correctivos orgânicos tornar-se-á, ainda, mais premente. Acontece, porém, que os correctivos orgânicos tradicionais, praticamente identificados com os estrumes, tendem a desaparecer. Efectivamente, são cada vez menores as disponibilidades de estrumes naturais (produtos resultantes da mistura dos dejectos animais com as camas), já que é cada vez mais frequente a instalação dos animais em estábulos sem camas.

Aliás, são também cada vez menores as possibilidades, físicas e económicas de continuar a usar nas camas dos animais os produtos que habitualmente se utilizavam, ou seja, as palhas e os "matos". Quanto às palhas, é conveniente notar que se cultivam no país menos cereais e que aquelas, excepção feita ao caso, já referido, das palhas do arroz, são destinadas, quase sempre, à alimentação animal. No que se refere aos "matos", em geral associados a giestas, fetos, tojo, detritos florestais, etc, quase nunca será hoje possível, em termos económicos, apanhar, transportar e triturar esses materiais com a única finalidade de os usar como camas nos estábulos. O problema, no entanto, já será muito diferente se a sua remoção for exigida por outros motivos, como seja, por exemplo, contrariar a propagação de fogos florestais.

Pelas mesmas razões que vêm sendo referidas, também o fabrico de estrumes artificiais (durante muitos anos preparados quando não

existissem na exploração efectivos pecuários em quantidade suficiente para "absorver" as palhas e os "matos") também não tem hoje praticamente significado, a não ser quando localmente existam certos resíduos (serradura, bagaços, lamas de fábricas de celulose, etc) que, para além de não trazerem qualquer encargo, a sua compostagem e posterior aplicação aos solos constituem um meio de evitar que se convertam, localmente, em focos de poluição.

3. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E CORRECTIVOS ORGÂNICOS

Apesar de, como se referiu, haver uma nítida tendência para a diminuição do contributo dos detritos das culturas e da utilização dos correctivos orgânicos tradicionais para repor a matéria orgânica mineralizada, há uma certa possibilidade de criar condições para que as reservas daquela substância nos solos não sejam muito afectadas. Efectivamente, as crescentes exigências quanto á defesa da qualidade do ambiente impõem a recolha e o tratamento de certos resíduos obtidos no saneamento básico dos aglomerados populacionais, nas actividades pecuárias e nas indústrias agrícolas e florestais. Ora, todos aqueles resíduos, para além de, nalguns casos, até terem apreciáveis quantidades de alguns nutrientes vegetais, todos contém matéria orgânica. A presença daquela substância confere-lhes, obviamente, características poluentes e, por isso, exigem apropriados esquemas de tratamento.

Ora acontece que os solos, graças ao seu poder depurador, podem servir para efectuar, ou pelo menos completar, o tratamento de tais resíduos, com a vantagem adicional de, através deste processo, receberem matéria orgânica.

De entre os resíduos que foram mencionados salientam-se, pelas maiores quantidades que estão, ou virão a estar, disponíveis ao longo do país, os produtos resultantes do saneamento básico dos aglomerados populacionais, em particular os resíduos sólidos urbanos (RSU).

Até há pouco mais de um século os (RSU) não criavam grandes problemas em termos de depósito. É que, para além de as suas quantidades serem então bastante reduzidas, a utilização agrícola tinha maior procura, não só porque ainda não tinham sido descobertos os adubos, mas também porque os aglomerados populacionais, mais dispersos, tinham nos seus arredores, ou mesmo no seu interior, terras de cultivo nas quais podiam ser usadas, e/ou animais domésticos que consumiam os restos de alimentos. Por outro lado, o lixo combustível era usado nos fogões a lenha; os papéis velhos tinham utilização em

embalagens, a roupa velha e os metais eram recolhidos por pequenos mercadores; e os plásticos ainda não existiam.

A situação actual, como se sabe, é muito diferente, quer em termos de quantidade quer em termos de qualidade dos RSU. Assim, no que se refere à quantidade, estima-se que sejam hoje produzidas no país mais de 3 milhões de $t.ano^{-1}$, as quais não podem, obviamente, ser encaminhadas para os destinos tradicionais. Quanto à qualidade, os produtos são também hoje muito diferentes, dado que, para além da "explosão" do uso de plásticos, já não existem mercadores para recolher roupas velhas e ferros, o lixo combustível já não tem utilização nos fogões a lenha, etc.

Qual o destino a dar aos RSU?

Nos paises considerados desenvolvidos, nomeadamente na UE, os lixos recolhidos nos aglomerados populacionais têm hoje como principais destinos a deposição em aterros sanitários, a incineração e, embora com muito menor expressão, o uso como fertilizantes na agricultura.

Em relação áqueles destinos é conveniente notar que, também quanto a este aspecto, Portugal não pode, infelizmente, considerar-se como susceptível de ser representado pela média da Europa. Recorde-se que, como já foi mencionado, os solos portugueses, sobretudo por razões climáticas, têm teores de matéria orgânica, quase sempre, muito inferiores aos solos dos países do Centro e Norte da Europa. Daí que, em princípio, o interesse da utilização agrícola dos RSU será muito maior em Portugal, podendo constituir, como já se disse, a principal alternativa aos correctivos orgânicos tradicionais, nomeadamente aos estrumes naturais.

É evidente, porém, que os lixos recolhidos nos aglomerados populacionais não podem ser usados na agricultura em natureza, isto é, sem sofrerem prévias transformações. Efectivamente, trata-se de produtos que apresentam uma elevada heterogeneidade, incluindo substâncias que, para além de dificultarem a sua aplicação (sobretudo em termos de manuseamento e distribuição) nos solos, poderiam transferir para estes, ou neles desenvolver, graves formas de poluição. Aliás, mesmo que fossem separados, em apreciável extensão, os materiais inconvenientes em termos físicos (plásticos, vidros, pedaços de madeira, etc), ou de potencial acção poluente (embalagens metálicas, pilhas, etc), a fracção restante, embora já constituida essencialmente por matéria orgânica de maior biodegradabilidade, também não poderia ser aplicada em natureza, já que, para além de ainda ter inconvenientes em termos de heterogeneidade e/ou de excessivos teores de humidade incompatíveis com uma distribuição homogénea, pode ter valores da razão C/N demasiado elevados, e transmitir sementes e propágalos de plantas infestantes, e de agentes patogénicos e/ou fitotóxicos. Por isso, quando o destino dos RSU seja a reciclagem agro-florestal através da aplicação aos

solos, é indispensável que aquela fracção orgânica seja previamente compostada.

O termos *compostagem* pode, num sentido lato, ser atribuído a uma reciclagem dos lixos domésticos, praticada na China há mais de 2 000 anos, com o objectivo de obter fertilizantes para a agricultura. Também as montureiras (estrumeiras), que foram durante muitos anos (e, embora em muito menos escala, ainda hoje são) usadas para transformar detritos orgânicos de vária ordem em estrumes "artificiais", são processos artesanais de compostagem.

Hoje em dia, porém, em consequência das maiores exigências ecológicas, não só em relação às características do produto a utilizar, mas também quanto a uma maior defesa contra a poluição da atmosfera e das águas que pode ser causada nos locais em que, sem o necessário controlo, as operações de transformação dos detritos são efectuadas, a compostagem tem de ser encarada num sentido mais restrito, significando apenas aquelas operações em que as transformações dos detritos são acompanhadas através da evolução de certos parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

De qualquer modo, o simples facto de se saber que um RSU destinado a ser usado como fertilizante foi obtido através de uma compostagem, não garante, à priori, que possa ser usado com segurança. É que, para além de os materiais utilizados não serem rigorosamente iguais, e de a extensão e o controlo da compostagem poderem também ter diferenças apreciáveis, a "sensibilidade" dos sistemas clima-solo-planta pode, por sua vez, ser bastante diferente. Por tal motivo, é indispensável que, no planeamento de uma fertilização, na qual intervenha a aplicação de RSU, se procurem avaliar correctamente as características do condicionalismo, sobretudo no que se refere ao solo e à natureza e finalidade da cultura, e se faça uma caracterização analítica do RSU, em particular quanto àqueles factores que já se sabe terem maior influência no binómio fertilização-poluição.
De entre aqueles factores assumem maior interesse os que estão associados ao teor de matéria orgânica, teores de azoto (total, amoniacal e nítrico) e de fósforo (total e orgânico), salinidade, pH e quantidade micronutrientes e de metais pesados.

A **matéria orgânica** é, sem dúvida, o principal factor que determina o interesse dos RSU. Convirá pois que, em termos quantitativos, o seu teor seja o mais elevado possível. Quanto aos aspectos qualitativos, a matéria orgânica deverá ter uma razão C/N relativamente baixa, não superior a cerca de 20 (valores mais elevados poderiam determinar imobilizações temporárias de azoto mineral do solo) e apresentar já um razoável grau de humificação (a razão entre a percentagem de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos deve ser superior a cerca de 1,5) a fim de garantir mais elevados

valores da capacidade de troca catiónica (com reflexos favoráveis no aumento do poder tampão e da retenção de metais pesados) e menor proporção de moléculas orgânicas mais simples, as quais, devido à possibilidade de formar complexos solúveis com os metais pesados, podem aumentar a sua transferência para as águas subterrâneas.

O conhecimento dos **teores de azoto** apresenta interesse no binómio fertilização-poluição, por um lado porque se trata de um macronutriente principal que quase sempre é necessário aplicar aos solos para que possam ser satisfeitas as exigências das culturas, por outro lado porque, uma vez mineralizado, a sua mobilidade elevada (formação de combinações químicas gasosas e de compostos sempre muito solúveis) constitui um dos principais responsáveis pela poluição das águas, dos produtos vegetais e até da atmosfera. Estas formas de poluição estão, de um modo geral, mais associadas ao azoto nítrico (NO_3^-), forma na qual, porém, tanto o azoto orgânico como o azoto amoniacal (NH_4^+/NH_3) tendem a transformar-se. Aliás, o azoto amoniacal é bastante fitotóxico (em particular nas fases de germinação), pelo que se exige hoje que o seu teor nos RSU destinados a ser usado como fertilizante não vá além de 400 $mg.Kg^{-1}$.

O **teor de fósforo** total dos RSU é importante em termos de avaliar o seu interesse fertilizante, uma vez que se trata também de um macronutriente principal que, com frequência, não existe nos solos em quantidades que, pelo menos em termos de formas biodisponíveis, são insuficientes para uma correcta nutrição das plantas. Em termos ecológicos, porém, o fósforo mineral, tendo agora no solo uma mobilidade muito reduzida, só aparece associado à poluição das águas superficiais. No entanto, o fósforo orgânico, já porque é bastante mais móvel, já porque pode encontrar-se associado a metais pesados em moléculas solúveis, pode contribuir para a poluição das águas, mesmo das subterrâneas, em termos de fósforo e de metais pesados. Daí ter-se recomendado que a análise dos RSU incida, também, sobre o fósforo orgânico.

A elevada **salinidade** que os RSU, quase sempre, apresentam, constitui, sem dúvida, um dos principais factores limitantes do seu uso como fertilizante, não só porque vai contribuir para a salinização secundária dos solos, mas também porque os iões mais responsáveis pelos valores da condutividade serão, quase sempre, o cloretião, Cl^-, e o sodião, Na^+. Ora o Cl^-, quando em excesso, para além de outros efeitos desfavoráveis, nomeadamente em termos de fitotoxicidade e diminuição de certos aspectos da qualidade de produtos vegetais, é susceptível de contribuir para um aumento da mobilidade e consequente transferência de metais pesados para as águas subterrâneas, devido à formação de aniões, como por exemplo o $CdCl_4^=$. Quanto ao Na^+, é bem sabido que este ião, quando

presente com elevada representação (>15%) no complexo de troca, tende a provocar a desfloculação dos colóides e, deste modo, a deteriorar a estrutura, com reflexos altamente desfavoráveis na fertilidade física dos solos. É evidente que os iões responsáveis pela condutividade dos RSU podem ser arrastados por lavagem do produto com elevadas quantidades de água de boa qualidade (baixa condutividade).

Uma tal operação, porém, mesmo quando possível em termos práticos, vai encarecer bastante o produto, razão porque só será economicamente viável em condicionalismos de elevado rendimento, como acontece, por exemplo, quando se trate da utilização em substratos de crescimento de espécies que, como é o caso de certas plantas ornamentais, sejam muito sensíveis à salinidade. Para estes casos a salinidade não deve exceder 3 $mS.cm^{-1}$.

Os RSU, devido à presença de substâncias alcalinizantes, têm normalmente **valores de pH** elevado, da ordem de 8, pelo que a sua aplicação, em quantidades elevadas, será inconveniente nos solos neutros e/ou alcalinos. Já em solos ácidos, como é óbvio, o carácter alcalinizante dos RSU será favorável, na medida em que, para além da incorporação de matéria orgânica, contribuirá para corrigir a acidez dos solos, a qual, na grande maioria dos condicionalismos predominantes no país, também constitue factor limitante da fertilidade. De notar que, pelo facto de existirem nos RSU outros factores limitantes da quantidade a aplicar (sobretudo a salinidade e os metais pesados) e a mineralização do seu ainda considerável teor de azoto (da ordem de 1,5 a 2%) ter tendência para acidificar, o pH dos RSU, para as quantidades em que devem ser usados, não terá grande influência na reacção do solo.

Embora, como já se disse, dos RSU destinados à compostagem devam ter sido previamente retirados produtos considerados incompatíveis com uma segura utilização agro-florestal, a verdade é que uma tal separação nunca pode, em termos práticos, ser total. Daí que na composição do fertilizante possam ainda aparecer algumas substâncias em quantidades susceptíveis de lhes reduzir a qualidade, ou mesmo de impedir a sua aplicação. De entre essas substâncias devem merecer particular atenção os elementos vegetais que são fitotóxicos quando absorvidos em quantidades superiores às exigidas pelas plantas (como é o caso dos *micronutrientes* e do *alumínio*) e aqueles que, como acontece com os chamados *metais pesados*, para além de também poderem ser fitotóxicos, são tóxicos para os microrganismos do solo, para os animais e para o homem.

A presença de **metais pesados** - nos quais habitualmente se incluem o chumbo, o cádmio, o níquel, o crómio, o mercúrio e os micronutrientes cobre e zinco - constitui hoje, sem dúvida, o principal factor limitante do uso dos RSU, já que são susceptíveis de contribuir para a ocorrência de várias

formas de poluição ambiental, em particular no que se refere à "vida" dos solos e à qualidade dos produtos vegetais e das águas.

É evidente que o potencial de poluição dos metais pesados veiculados pelos RSU depende largamente da sua biodisponibilidade e mobilidade, as quais estão associadas às características do solo, em partiuclar no que se refere ao teor de matéria orgânica (actua, sobretudo, através da formação de complexos estáveis), aos minerais de argila (originando adsorções que, no caso de serem específicas, retêm energicamente os metais) e ao pH (todos os metais pesados, embora não necessariamente na mesma extensão, tendem a insolubilizar-se em meio alcalino, embora para valores de pH anormalmente elevados, mas não prováveis em solos normais, possam voltar a solubilizar-se). Também a natureza do clima (temperaturas e frequência e intensidade das chuvas) e da cultura (tendo em atenção, sobretudo, o fim a que se destina) influem nos riscos de poluição pelos metais pesados. No entanto, mesmo quando um adequado conhecimento dos factores referidos levem a admitir que há condições para não se recear que os metais pesados fiquem muito biodisponíveis e/ou móveis, será sempre prudente não excluir a hipótese de algumas dessas condições, ainda que com carácter temporário, se alterarem no sentido de "mobilizarem" aqueles elementos. Por tal motivo, assiste-se ao aparecimento de crescentes exigências quanto à imposição de normas que fixam, não só os limites máximos de metais pesados nos RSU a utilizar como fertilizantes, mas também os valores que aqueles elementos não devem ultrapassar nos solos.

Na tabela 1 apresentam-se valores que se encontram em directivas, ou propostas, da UE, quanto aos teores máximos de metais pesados nos compostados de RSU e em solos agrícolas.

Tabela 1

Teores máximos de metais pesados (incluindo alguns micronutrientes) para compostados de RSU e solos agrícolas ($mg.kg^{-1}$)

Elementos	Compostados de RSU		Solos agrícolas(3)
	Valores actuais(1)	Valores propostos(2)	
Cádmio	4-8	0,7-1,5	1-3
Chumbo	750-1000	80-150	50-300
Cobre	300-500	70-200	50-140
Crómio	1000-1750	70-150	100-200
Mercúrio	3-5	0,7-1,0	1-1,5
Níquel	50-100	40-75	30-75
Zinco	1000-1500	250-750	150-300

(1) Valores adaptados dos que foram recomendados pelo Grupo de Trabalho da CEE sobre a valorização agrícola do composto (Zucconi e Bertoldi, 1987)
(2) Valores propostos para a CE (Zorzi et al, 1994)
(3) Directiva 86/278/CEE de 16 de Junho

Em face do que se referiu poderá concluir-se que, efectivamente, a utilização dos RSU na agricultura portuguesa é susceptível de ter bastante interesse, até porque são, de entre os novos correctivos orgânicos, aqueles que poderão ser obtidos em maior quantidade e estar mais disponíveis em várias regiões do país. Actualmente, mesmo considerando apenas o produto "afinado" (o único que, aliás, na quase totalidade dos casos, deveria poder ser usado), a produção no país atinge já cerca de 75.000 $t.ano^{-1}$.

No entanto, como também se poderá deduzir-se das breves considerações efectuadas, será necessário que a sua aplicação seja correctamente adaptada aos condicionalismos associados ao solo, ao clima e à cultura, em particular no que se refere à quantidade e á qualidade.

Em relação à quantidade aconselha-se que, na ausência de dados mais concretos, não se ultrapassem, por ano, cerca de 10 $t.ha^{-1}$.

Quanto à qualidade, será conveniente proceder à análise do produto, tendo em atenção, sobretudo, os parâmetros que, de acordo com o que se referiu, possam ser mais limitantes da aplicação.

É conveniente notar que na avaliação global da qualidade do produto deverão ainda ser considerados os aspectos relacionados com a provável existência de agentes patogénicos susceptíveis de transmissão para as plantas, para as águas, ou até, através de simples contacto, para o homem e os animais. Por tal motivo, a higienização e a pasteurização dos RSU deverão ser exigidas, sobretudo quando se trata de aplicações em condicionalismos que proporcionem maiores possibilidades de contaminação.

Por fim, chama-se a atenção para o facto de, embora os preços de custo dos RSU sejam, por certo, relativamente elevados, a grande maioria dos encargos deve ser imputada ao saneamento básico. Quer dizer, o preço dos RSU a pagar pelos agricultores não deverá ser superior ao de outros produtos com igual valor fertilizante.

FACTORES DETERMINANTES PARA A PARTICIPAÇÃO EM SISTEMAS DE RECOLHA SELECTIVA DE RSU

M. G. M. MARTINHO[1] e R. M. B. GANHO[2]

RESUMO

A reciclagem dos RSU é uma das prioridades na hierarquia das estratégias de gestão para os resíduos. O sucesso e eficiência dos sistemas de recolhas selectivas encontra-se muito dependente da percepção, atitudes e comportamentos da população, bem como das variáveis económicas e operacionais especificas de cada sistema. Os fracos resultados conseguidos para as taxas de participação e de reciclagem de algumas componentes dos RSU têm suscitado, a nível da comunidade científica, o desenvolvimento de pesquisas e trabalhos de investigação sobre os factores determinantes para os comportamentos de participação nos programas de reciclagem. Nesta comunicação apresenta-se uma síntese dos principais trabalhos de investigação desenvolvidos nesta matéria, bem como os objectivos e a metodologia adoptada num trabalho de investigação, que se encontra em desenvolvimento pelos autores, sobre os factores determinantes para a participação no sistema de recolha selectiva de vidro.

PALAVRAS CHAVE: recolha selectiva, vidro, atitudes, comportamentos.

1. INTRODUÇÃO

Os investimentos que se têm feito, a nível autárquico, no âmbito das recolhas selectivas têm apresentado fracos resultados. Atendendo à actual problemática dos RSU torna-se urgente que se consigam resultados mais significativos. A quantidade e qualidade da participação da população é essencial para o sucesso e viabilidade económica de qualquer programa de reciclagem que exija uma separação na fonte. Por exemplo, o vidro de origem doméstica, material objecto de recolha selectiva à mais de uma década no nosso país, não ultrapassa, nas situações mais positivas, uma taxa de recolha superior a 15% (MARN, 1995).

Na maior parte das situações isto resulta da ausência ou da imperfeita integração dos aspectos psico-sociais nos projectos técnicos. Conhecer

[1] Licenciada em Engenharia do Ambiente, Mestrado em Engenharia Sanitária, Assistente do DCEA/FCT/UNL.

[2] Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Professor do DCEA/FCT/UNL

as características, os valores, as motivações, as atitudes e os comportamentos específicos da população alvo é essencial para o delineamento do sistema de reciclagem mais indicado e para a estratégia de comunicação mais apropriada e integrada num projecto global (técnico-social) que se pretende operacional.

Como motivar os indivíduos a responder positivamente aos programas de reciclagem voluntários? Que factores são determinantes para a sua participação? Quais as diferenças entre recicladores e não recicladores? Que técnicas motivacionais têm mais efeitos no comportamento a curto e longo prazo? Que esquema técnico é mais adaptado para uma determinada comunidade? Qual a influência do esquema de reciclagem adoptado na participação dos indivíduos? Como avaliar a participação em termos quantitativos e qualitativos no caso das recolhas selectivas que não são do tipo porta-a-porta? Podem algumas das características dos indivíduos servir como factores de previsão para as taxas de recolha a esperar? Estas são algumas das questões que os trabalhos de investigação têm tentado responder na última década.

A avaliação dos sistemas de resíduos sólidos urbanos (RSU) têm-se baseado unicamente em indicadores quantitativos e económicos, sendo raras as situações em que os sistemas são avaliados em termos de comportamentos de participação e seus determinantes (Waite, 1995). Os estudos sobre dilemas sociais e as investigações sobre a relação entre as atitudes e comportamentos poderão dar um grande contributo para a compreensão desses determinantes e, consequentemente, para a melhoria da eficiência das recolhas selectivas na fonte (Dawers, 1980; Garcia-Marques e Palma-Oliveira, 1992; McAndrew, 1993).

Como referem Sterm e Oskamp (1987), existem grandes problemas na aplicação dos resultados obtidos sobre os comportamentos de reciclagem. Por um lado devido ao curto período de tempo em que decorrem as investigações experimentais, por outro lado, tratando-se de estudos que têm por base indivíduos pertencentes a países e comunidades com contextos sócio-culturais distintos, é natural que os resultados obtidos não possam ser adoptados de ânimo leve para outros países ou situações com realidades socio-culturais diferentes.

Atendendo à ausência de estudos no âmbito dos factores determinantes para a participação nos programas de reciclagem, a nível nacional, e face à urgência melhorar a eficiência dos sistemas de recolha selectiva já implementados e a implementar, propos-se a realização de um projecto de investigação sobre os factores determinantes para a participação em sistemas de recolha selectiva de vidro. O trabalho experimental realizar-se-á em zonas pré-seleccionadas dos Concelhos de Lisboa e Almada.

Como principais **objectivos** deste projecto destacam-se os seguintes:

- a contribuição para o conhecimento científico dos factores psico-sociais, preditivos dos comportamentos de reciclagem;

- o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de indicadores que permitam avaliar a performace dos sistemas de recolha selectiva por transporte voluntário.

2. COMPORTAMENTOS DE RECICLAGEM

Os trabalhos de investigação sobre os comportamentos de reciclagem iniciaram-se na década de 70. A maior parte destas investigações debruçam-se sobre os factores determinantes para os comportamentos de reciclagem e sobre as técnicas que promovem esses comportamentos, nomeadamente estratégias de comunicação e de incentivos.

Na Tabela I apresenta-se um quadro resumo sobre algumas das investigações que neste campo se têm efectuado, indicando os seus objectivos e principais conclusões.

Todas estas investigações sugerem que a participação dos indivíduos na reciclagem é determinada por um conjunto de variáveis, das quais se destacam:

- os seus atributos demográficos (Dunlap e Catton, 1979; Buttel e Flinn, 1974; Vining e Ebreo, 1990; Katzev *et al.*, 1993);

- o seu conhecimento e sensibilidade para o sistema implementado (Lansana, 1993; Ostman e Parker, 1988);

- as suas atitudes pro-ambientais gerais e as atitudes específicas para com a reciclagem (Bickman, 1972; Vining e Ebreo, 1992; Lansana, 1993);

- a avaliação que fazem das políticas e estratégias operacionais dos sistemas implementados (Platt, 1991, Lansana, 1993);

- a avaliação dos inconvenientes associados aos requisitos exigidos pela actividade de reciclagem (separação de diferentes tipos de resíduos, tempo dispendido nessa actividade, necessidade de espaço de armazenamento, incertezas quanto ao tipo de resíduos a separar) (Witmer e Geller, 1976; Humphrey *et al.*, 1977; Jacobs *et al.*, 1984; Benton e Fox, 1990);

- as variáveis associadas à operacionalidade e suporte do sistema de deposição (proximidade, visibilidade e aparência dos contentores de deposição, manutenção, envolvimento e grau de responsabilidade tido

pelos técnicos, entre outros) (Hopper e Nielsen, 1991; De Young, 1988/89; Vining e Ebreo, 1990).

Conclui-se também dos estudos já efectuados que o efeito dos factores identificados como determinantes para as taxas de participação apresentam variações situacionais, nomeadamente entre comunidades com características rurais, urbanas e sub-urbanas (Lansana, 1993) e entre complexos residenciais do tipo uni-familiar (vivendas) e multi-familiar (prédios) (Oskamp *et al.*, 1991; Katzev *et al*, 1993).

Contudo, as variáveis identificadas como determinantes do comportamento e as técnicas utilizadas para a sua promoção, nem sempre são concordantes de autor para autor, verificando-se mesmo, nalguns casos, resultados contraditórios.

Como principais lacunas identificadas nas investigações já realizadas, destacam-se as seguintes:

- a maioria dos estudos debruça-se sobre os sistemas de recolha selectiva porta-a-porta, sendo **muito raros os estudos sobre sistemas por transporte voluntário**, sistema mais generalizado no nosso país;

- nenhum estudo aborda de e uma **forma integrada** e explicita as componentes social, técnica e económica dos sistemas de reciclagem, privilegiando-se nuns casos só a componente social e noutros só as componentes técnica e económica;

- o **período de avaliação** pós-intervenção de uma técnica promocional é geralmente curto, as componentes avaliativas incluem normalmente só uma análise acerca da rapidez da mudança e custo-benefício, não se avaliando o sucesso da intervenção por exemplo em relação à sua reprodutividade, particularismo, generalização e durabilidade;

- na maioria dos estudos os comportamentos de participação nos programas de reciclagem de uma determinada componente dos RSU são avaliados em termos de atitudes medidas por auto-relato ou por simples quantificação do material recuperado e observações do tipo "participa/não participa", o que não permite avaliar de forma segura os **indicadores de quantidade e qualidade da participação**;

- não se identificou nenhum trabalho de investigação que, para a comprovação das suas hipóteses sobre os factores determinantes para a reciclagem, **integrasse as metodologias utilizadas pelas ciências sociais e as utilizadas pela engenharia do ambiente**;

- não se identificou nenhum trabalho de investigação sobre o **vidro**.

Tabela I. Investigações no âmbito das atitudes e comportamentos de reciclagem

Objectivos	Principais Conclusões	Referências
Estudo das variações da taxa de participação em projectos de reciclagem porta-a-porta implementados em zonas urbanas e sub-urbanas	O comportamento de reciclagem não é consistente nos dois tipos de comunidades devido essencialmente às diferenças nas características demográficas e à avaliação que os indivíduos fazem dos sistemas	Lansana, 1993
Avaliação do efeito das diferentes políticas de reciclagem implementadas	Os programas institucionais obrigatórios são mais bem sucedidos que os voluntários	Fox, 1991; Platt, 1991
Estudo do efeito de diferentes estratégias de comunicação no comportamento de reciclag.	As estratégias de comunicação persuasiva induzem a um aumento da participação	Burn e Oskamp, 86; Jacobs e Bailey, 1982/83; Larson *et al.*, 1984
Efeito de diversos tipos de incentivos para a promoção dos comportamentos de reciclagem em programas porta-a-porta	Os incentivos induzem a um aumento da taxa de participação. Contudo, na maior parte das situações, quando o incentivo é retirado, a participação tende a baixar para os níveis anteriores aos incentivos	Witmer e Geller, 1976; Luyben e Cummings, 1988; Jacobs e Bailey, 1982; Reid *et al.*, 76.
Estudo da influência das variáveis educação e informação no conhecimento e sensibilização para a reciclagem	Os indivíduos com um grau de educação e de acesso à informação superior tem um conhecimento e uma sensibilização maior em relação à reciclagem	Ostman e Parker, 1988 Foshay e Atthison, 1991.
A importância da informação transmitida pelos media nos comportamentos de reciclagem	Os indivíduos sujeitos a informação e incentivos transmitidos pelos mass-media tendem a colaborar mais nos programas de reciclagem	Ham, 1983/84 Schnelle et al., 1980
Avaliação do efeito dos atributos demográficos dos indivíduos nos comportamentos ambientais	Os resultados obtidos apresentam conclusões contraditórias no que diz respeito à intensidade dos efeitos dos atributos demográficos nos comportamentos	Dunlap e Catton, 1979; Buttel e Flinn, 1974; Vining e Ebreo, 1990 e 1994; Katzev *et al.*, 1993
Factores determinantes para a participação nos programas de reciclagem porta-a-porta em vivendas e prédios	Nas situações uni-familiares registam-se taxas de participação mais elevadas. Os factores determinantes para a reciclagem variam consoante se tratem de zonas de vivendas ou de prédios	Oskamp *et al.*, 1991 Katzev *et al.*, 1993
Importância da localização dos recipientes nas taxas de participação	Nas situações em que os recipientes são colocados de uma forma mais acessível as taxas aumentam	Witmer e Geller, 76; Humphrey *et al.*, 77; Jacobs *et al.*, 1984; Luyben e Bailey, 79.
Estudo das relações entre as atitudes e os comportamentos de reciclagem	As atitudes ambientais têm algum valor para a previsão dos comportamento de reciclagem, mas esse valor é muito ténue. Verifica-se uma disparidade entre as atitudes expressas verbalmente e os comportamentos. As atitudes específicas são indicadores mais fiáveis para a previsão dos comportamentos.	Bickman, 1972 Vining e Ebreo, 1992
Avaliação das limitações à participação devido aos requisitos exigidos pela reciclagem	A reciclagem é tida pelos indivíduos como uma actividade que envolve esforços em relação ao tempo que se perde a separar os materiais, à necessidade de espaço para os armazenar, entre outros	Hopper e Nielsen,91; De Young, 88/89; Vining Ebero, 90; Benton e Fox, 90
Influência do sistema operativo nas decisões de participação	A decisão de reciclar está parcialmente relacionada com o sistema operativo da reciclagem	Geller *et al.*, 80; Finnie, 1973; De Young, 1986
Avaliação do efeito dos diferentes tipos de sistemas de deposição na participação	A taxa de participação em relação a diferentes sistemas de deposição varia com o tipo de complexo habitacional	Zarrillo, 1990; Benton e Fox, 90; Hyde, 1990
Influência social nos comportamentos de reciclagem	A influência dos leaders de opinião contribui para a participação na reciclagem.	Hopper e Nielsen,91; Vining Ebreo, 90; Burn, 1991

3. PROJECTO DE INVESTIGAÇÃO EM CURSO

3.1. Metodologia. Modelo conceptual

n relação às variáveis psico-sociais o trabalho inscreve-se num quadro teórico pré-estabelecido - a *Teoria da Acção Reflectida* de Fishbein e Ajzen, complementado com a recente extensão ao modelo introduzida por Ajzen, a *Teoria do Comportamento Planeado* (Ajzen, 1987;1988).

Um dos aspectos inovadores deste modelo consiste no facto de, ao factor central da intensão individual do modelo original da acção reflectida, ser introduzida uma nova variável, o "controlo sobre o comportamento", como determinante não só do comportamento como da própria intensão. Esta variável refere-se à percepção da facilidade ou dificuldade na realização do comportamento, reflectindo a experiência passada do indivíduo e a sua visão antecipada dos impedimentos ou obstáculos ao comportamento (Ajzen, 1987; 1988).

À teoria de Fishbein e Ajzen adaptar-se-á a estrutura conceptual do modelo de reciclagem desenvolvido por Lansana (1993), adicionando-lhe algumas das variáveis de suporte do sistema, consideradas por Katzev *et al.* (1993) como importantes, nomeadamente a localização espacial dos vidrões, o aspecto, visibilidade e o suporte técnico do sistema (informação e gestão).

O modelo casual de Lansana (1993) inclui 5 variáveis consideradas como determinantes para o comportamento da reciclagem: 2 exógenas, o *conhecimento/sensibilização* em relação ao sistema de reciclagem implementado e os *atributos demográficos* dos indivíduos; e 3 endógenas, a *avaliação da operacionalidade do sistema* implementado, *dificuldades (reais e percebidas) quanto aos requisitos exigidos pelo processo* e as *atitudes ambientais e específicas* em relação à reciclagem.

Estes três últimos factores são atitudinais e reflectem as crenças dos indivíduos na seriedade dos problemas ambientais, o seu interesse pessoal, dificuldades na participação no programa de reciclagem e a sua avaliação sobre as políticas e operacionalidade do sistema implementado. Estes por seu turno servem como limitantes ou promotores do comportamento da reciclagem (Lansana, 1993).

O modelo foi testado pelo autor para explorar as variações nas taxas de participação entre comunidades urbanas e sub-urbanas. Na presente investigação acrescentar-se-á a este mesmo objectivo um outro que é a avaliação das variações entre grupos de indivíduos que à partida apresentam taxas de participação diferentes.

Para a medição das atitudes gerais para com o ambiente, avaliar-se-á a possibilidade e conveniência da utilização das escalas do *New*

Environmental Paradigm (NEP), desenvolvida por Dunlap e Van Liere (referido em Milbrath, 1986), e para a medição das atitudes específicas as escalas do Modelo Altruísta de Schwartz (referido por Vining e Ebreo, 1992). Numa primeira abordagem estas escalas parecem ser as mais apropriadas ao caso específico da reciclagem.

Em termos estruturais o trabalho experimental seguirá as seguintes fases:

3.2. Selecção das zonas de amostragem

Serão identificadas em cada município, com base em registos documentais e observações de campo, as zonas correspondentes às maiores e menores taxas de ocupação dos vidrões. Por analogia identificar-se-ão deste modo, as zonas correspondentes às maiores e menores taxas de participação da população. De acordo com este levantamento, sobre as zonas mais ou menos recicladoras, serão seleccionados, em cada Concelho, três grupos correspondentes a taxas de participação elevadas, intermédias e baixas.

3.3. Determinação do perímetro de influência dos vidrões e das distâncias de visualização

Seleccionados os pontos de amostragem realizar-se-ão, para cada um, observações de campo e inquéritos aos utentes desses vidrões (os indivíduos recicladores) por forma a determinar a distribuição espacial das distâncias percorridas das residências ao vidrão, as respectivas direcções em relação ao vidrão e o local onde esses utentes vão depositar os seus resíduos domésticos. Pode-se, deste modo, determinar o raio de influência de cada vidrão e o seu padrão de dispersão/concentração.

Em cada vidrão será realizado um estudo de visualização, para as diferentes direcções dos pontos cardeais e a diferentes distâncias do raio de influência, recorrendo-se a instrumentação cartográfica apropriada.

3.4. Avaliação quantitativa e qualitativa dos RSU e do vidro

A caracterização quantitativa e qualitativa dos RSU realizar-se-á por um período de um mês em cada Concelho.

Um protótipo instrumental será acoplado aos vidrões em observação. Este protótipo, será constituído por um sistema mecânico e por um conjunto de sensores ópticos que permitiram o registo temporal da seguinte informação: identificação e localização geográfica do vidrão; número de objectos lançados no seu interior e horas a que são lançados; nível de enchimento do vidrão.

Pode-se deste modo avaliar em cada momento o padrão de distribuição temporal dos quantitativos recolhidos (dias e horas de picos), a frequência da participação, a taxa de reciclagem e o nível de enchimento dos vidrões.

Os vidrões sob observação serão, durante o período de um mês, semanalmente pesados, com recurso a um dinamómetro industrial (avaliação quantitativa). O vidro recolhido sofrerá posteriormente uma triagem para uma avaliação qualitativa.

3.5. Factores determinantes para a participação dos indivíduos

A quantificação das variáveis psico-sociais incluídas na estrutura conceptual do modelo proposto será realizada mediante a administração de um questionário a enviar por correio à população abrangida pelo perímetro de influência de cada vidrão, os quais serão posteriormente recolhidos pela equipa do projecto. Optou-se por esta técnica por ser a mais expedita e económica para a situação do presente trabalho de investigação.

O questionário será elaborado de modo a permitir uma caracterização socio-demográfica dos indivíduos, avaliar o seu grau de consciência/sensibilização para a problemática dos resíduos e da reciclagem, a avaliação que fazem do sistema de resíduos sólidos implementado na sua área residencial, o interesse que o sistema apresenta, as atitudes ambientais e os comportamentos de reciclagem.

3.6. Índices agregados de participação geo-referenciados

Interceptando e correlacionando todo o conjunto de informação obtido nas diversas fases, podem-se construir índices de participação, identificar zonas de vulnerabilidade da participação e concluir sobre a intensidade e amplitude do efeito das variáveis psico-sociais e da proximidade e contacto visual com os vidrões nos comportamentos de reciclagem. Pode-se igualmente avaliar se esses efeitos são semelhantes ou distintos em situações urbanas e sub-urbanas e em grupos de indivíduos com diferentes níveis de participação de base.

Toda a informação sectorial será integrada, utilizando-se uma metodologia que permita, objectivamente, cruzar os resultados dos estudos sectoriais parciais e simultaneamente apresentar os resultados de forma optimizada e facilmente compreensível. Propõe-se a utilização de uma metodologia semelhante à dos sistema de informação geográfica, para visualização e análise dos resultados finais, que permita a construção de índices de participação e a delimitação das zonas vulneráveis.

4. RESULTADOS A ALCANÇAR

O resultados do projecto de investigação em curso poderão dar um grande contributo para a melhoria da eficiência e produtividade dos sistemas de recolha de vidro, e sua avaliação com base em critérios de sustentabilidade ambiental, social e económica (White *et al,* 1995), bem como o conhecimento dos seguintes factores:

- os valores e as atitudes da população em relação ao sistema de resíduos e as suas motivações para a reciclagem;
- os principais factores determinantes das atitudes e comportamentos;
- as diferença de atitudes e comportamentos entre meio urbano e sub-urbano e entre entre recicladores e não recicladores;
- as estratégias de promoção dos comportamentos mais indicadas para as diferentes situações;
- o raio de influência dos vidrões, a taxa de recolha selectiva efectiva de vidro e o peso específico do vidro nos vidrões;
- a taxa, frequência e eficiência da participação;
- os custos relativos e absolutos da recolha selectiva do vidro.

5. BIBLIOGRAFIA

AJZEN, I. (1987) - Attitudes, Traits, and Actions: Dispositional Prediction of Behavior in Personality and Social Psychology. *Advances in Experimental Social Psychology*, **20**, 1-60.

AJZEN, I. (1988) - *Attitudes, Personality and Behavior*. Open University Press.

BENTON, C.; FOX, R. (1990) - Commingled Recycling Tested in Appartments. *Resource recycling Recycling*, June, 48-50.

BICKMAN, L. (1972) - Environmental Attitudes and Actions. *Journal of Social Psychology*, **Vol. 87**, Nº 2, 323-324.

BURN, S. M.; OSKAMP, S. (1986) - Increasing Community Recycling with Persuasive Communication and Public Commitment. *Journal of Applied Social Psychology*, **V.16**, 29-41.

BURN, S. M. (1991) - Social Psychology and the Stimulation of Recycling Behaviors: The Block Leader Approach. *Journal of Applied Social Psychology*, **V.21**,611-629.

BUTTEL, F. H.; FLINN, G. (1974) - The Structure of Support for the Environmental Movement, 1968-1978. *Rural Sociology*, **Vol. 39**, 56-69.

DAWERS, R. (1980) - Social Dillemas. *Annual Review of Psychology*, **Vol. 31**, 169-193.

DE YOUNG, R. (1986) - Encouraging Environmentally Appropriate Behavior: The Role of Intrinsic Motivation. *Journal of Environmental Systems*, **Vol.15**, Nº. 3, 281-292

DE YOUNG, R. (1988/89) - Exploring the Difference Between Recyclers and Non-recyclers: The Role of Information. *Journal of Environmental Systems*, **Vol.18**, 341-351.

DUNLAP, R. E.; CATTON, W. R. (1979) - Environmental Sociology. *Annual Review of Sociology*, **Vol. 5**, 243-273.

FINNIE, W. C. (1973) - Field Experiment in Litter Control. *Environment and Behavior*, **Vol. 5**, Nº 2, 123-144.

FOSHAY, M.; AITHISON, A. (1991) - Factors Affecting Yield and Participation in Curbside Recycling Collection Programs. *Resource Recycling*, March,118-129.

FOX, D. H. (1991) - Recycling Program Design, Management and Participation. A National Survey of Municipal Experience. Public Administration, **V. 51**, 222-231.

GARCIA-MARQUES, L.; PALMA-OLIVEIRA, J. M. (1992) - Global Environmental Change and the Role of Social Psyhology. *International Conference on Inovation in Social Psychology*, Lisboa.

GELLER, E. S.; BRASTED, W.; MANN, M. (1980) - Waste Receptacle Designs as Interventions for Litter Control. *Journal of Environmental Systems*, **Vol.9**, 145-160.
HAM, S. H. (1983/84) - Communication and Recycling in Park Campgrounds. *Journal of Environmental Education*, **Vol. 15**, Nº 2, 17-23.
HOPPER, J. R.; NIELSEN, J. M. (1991) - Recycling as Atruistic Behavior. Normative and Behavioral Strategies to Exppand Participacion in a Community Recycling Program. *Environment and Behavior*, **Vol. 23**, Nº 2, 195-220.
HUMPHREY, C.; BORD, R.; HAMMOND, M.; MANN, S. (1977) - Attitudes and Conditions for Cooperation in a Paper Recycling Program. *Environment and Behavior*, **Vol. 9**, Nº 1, 107-124.
HYDE, J. (1990) - An Experimental Apartment Recycling Program. *Resource Recycling*, June, 30-32.
JACOBS, H. E.; BAILEY, J. S. (1982/83) - Evaluating Participation in a Residencial Recycling Program. *Journal of Environmental Systems*, **Vol. 12**, 141-152.
JACOBS, H. E.; BAILEY, J. S.; CREWS, J. I. (1984) - Development and analysis of a community-based resource recovery program, *Journal of Applied Behavior Analysis*, **Vol. 17**, 127-145.
KATZEV, R.; BLAKE, G.; MESSER, B. (1993) - Determinants of participation in Multi-Family Recycling Program. *Journal of Applied Social Psychology*, **V.23**, 374-385.
LANSANA, F. M. (1993) - A Comparative Analysis of Curbside Recycling Behavior in urban and Suburban Communities. *Professional Geographer*, **V. 45**, 169-179.
LARSON, M. A.; MASSETTI-MILLER, K. L. (1984) - Measuring Change after a Public Education Campaign. *Public Relations Review*, **V.10**, Nº. 4,. 23-32.
LUYBEN, P.; CUMMINGS, S. (1988) - Motivating Beverage Container Recycling on a College Campus. *Journal of Environmental Systems*, **Vol. 11**, 235-245.
MARN (1995). *Relatório do Estado do Ambiente*. Lisboa.
MCANDREW, F. T. (1993) - *Environmental Psychology*. Brooks Cole Publishing Comp..
MILBRATH, L. W. (1986) - Environmental Beliefs and Values, in *Political Psychology*, Ed. Margaret G. Hermann, Jossey-Bass Publisbers.
OSKAMP, S.; HARRINGTON, M.; EDWARDS, T.; SHERWOOD, D.; OKUDA, S.; SWANSON, D. (1991) - Factors Influencing Household Recycling Behavior. *Environment and Behavior*, **Vol. 23**, Nº 4, 494-519.
OSTMAN, R. E.; PARKER, J. L. (1988) - Impact of Education, Age, Newspaper and Television on Environmental Knowledge, Concerns and Behaviors. *Jouranl of Environmental Education*, **Vol. 19**, Nº 1, 3-9.
PLATT, B.; DOHERTY, C.; BROUGHTON, A. C.; MORRIS, D. (1991) - *Beyond 40%: Record-setting Recycling and Composting Programs*. Island Press.
REID, D.; LUYBEN, P.; RAWERS, R.; BAILEY, J. (1976) - Newspaper Recycling Behavior. The Effects of Prompting and proximity of Containers. *Environment and Behavior*, **Vol. 8**, Nº 3, 471-482.
SCHNELLE, J.; MCNESS, M.; THOMAS, M.; GENDRICH, J.; BEAGLE, G. (1980) - Prompting Behavior Change in the Community. Use of Mass Media Techniques.*Environment and Behavior*, **Vol. 12**, Nº 2, 157-166.
STERM, P. C.; OSKAMP, S. (1987) - Scarce Environmental Resources. In Daniel Stokols e Irwin Altman (Eds.) *Handbook of Environmental Psychology*, Vol. 2.
VINING, J.; EBREO, A. (1990) - What Makes a Recycler? A Comparation of Recyclers and Nonrecyclers. *Environment and Behavior*, **V. 22**, Nº 1, 55-73.
VINING, J.; EBREO, A. (1992) - Predicting Recycling Behavior for Global and Specific Environmental Attitudes and Changes in Recycling Opportunities. *Journal of Applied Social Psychology*, **Vol.22**, Nº. 20, 1580-1607.
VINING, J.; LINN, N.; BURDGE, R. J. (1994) - What Makes a Recycler? A Comparasion of Recyclers and Nonrecyclers. *Environment and Behavior*, **Nº 22**, 55-73.
WAITE, R. (1995) - *Household Waste Recycling*. Earthscan Publications Ltd, London.
WHITE, P. R.; FRANKE, M.; HINDLE, P. (1995) - *Integrated Solid Waste Management. A Lifecycle Inventory*. Blackie Academic & Professional.
WITMER,J.F.; GELLER, E. S. (1976) - Facilitating Paper Recycling: Effects of Prompts, Raffers, and Contexts, *Journal of Applied Behavior Analysis*, **V.9**, 315-322.
ZARILLO, K. (1990) - Multi-family Residencial Recycling: Testing Collection Systema. *Resource Recycling*, September, 66-68.

AS SOLUÇÕES INTEGRADAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS. A DIGESTÃO ANAERÓBIA DA FRACÇÃO ORGÂNICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) NO PROJECTO DE RECOLHA SELECTIVA, EM QUEIJAS.

M.MARQUES INÁCIO*, SANTINO DI BERARDINO**, BENILDE SIMÕES MENDES***, J.F.SANTOS OLIVEIRA****

RESUMO: Faz-se a abordagem sob o ponto de vista qualitativo e quantitativo da produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) no País e estabelece-se o seu paralelismo com a União Europeia. Refere-se a necessidade absoluta de se abordarem as soluções de gestão e tratamento de RSU de forma integrada. Analisa-se em traços gerais as características dos sistemas ditos produtivistas e os designados de base ecológica. Particulariza-se a experiência de recolha selectiva do projecto Queijas, no concelho de Oeiras, como base para a implementação de uma solução de tratamento da fracção orgânica dos RSU's, por digestão anaeróbia. Sublinha-se o interesse ambiental e energético.

PALAVRAS CHAVE: resíduos sólidos urbanos, recolha selectiva, gestão integrada de resíduos, sistemas produtivistas, sistemas de base ecológica, digestão anaeróbia.

1 - PRODUÇÃO EM QUANTIDADE E QUALIDADE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) NO PAÍS E NA UNIÃO EUROPEIA.

Neste virar de século em que as mudanças sociopolíticas e tecnológicas se têm feito sentir de forma muito significativa, torna-se urgente alterar o rumo que a sociedade tem vindo a seguir, em relação aos padrões de consumo e à utilização deficiente dos recursos disponíveis. Com efeito, a óptica de consumo aliada à melhoria do nível global, tem levado a que as necessidades básicas sejam de alguma forma satisfeitas, mas que novas necessidades venham surgindo, alicerçadas em estratégias de mercado e de publicidade extremamente agressivas. Assim têm vindo a ser lançados novos produtos, com períodos de vida mais curtos, sempre em actualização e em que a perspectiva da poupança e de reciclagem tem vindo a ser intencionalmente esquecida.

Numa perspectiva de lucro fácil, mais ou menos rápido, baseado num modelo de desenvolvimento não sustentável, têem-se vindo a delapidar os recursos naturais, a criar condições sociais indignas para as populações, que se aglutinam à volta das grandes cidades e áreas metropolitanas, ao mesmo tempo que o crescimento quase exponencial dos resíduos sólidos se tornou numa triste realidade. A desertificação dos campos, a degradação da qualidade de vida e das perspectivas de futuro dos jovens, é um outro cenário profundamente sombrio.

* Eng. Civil e Mestre em Eng. Sanitária. Docente na Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias (ULHT). Consultor.
** Eng. Químico e Sanitarista. Investigador no ITE do INETI.
*** Professora Associada na UNL. Grupo de Disciplinas da Ecologia da Hidrosfera
**** Professor Catedrático na UNL. Responsável pelo Grupo de Disciplinas da Hidrosfera.

A evolução dos índices de volume e peso dos resíduos urbanos formados neste tipo de sociedades de consumo, segue uma curva de crescimento acelerado (Fig 1) que urge travar, enquanto que a curva da biodegradabilidade dos mesmos, diminue de forma profundamente preocupante (Fig 2).

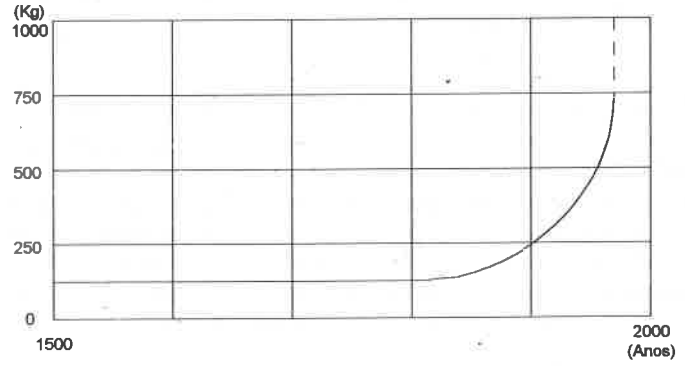


Fig 1 - Produção de RSU " per capita"

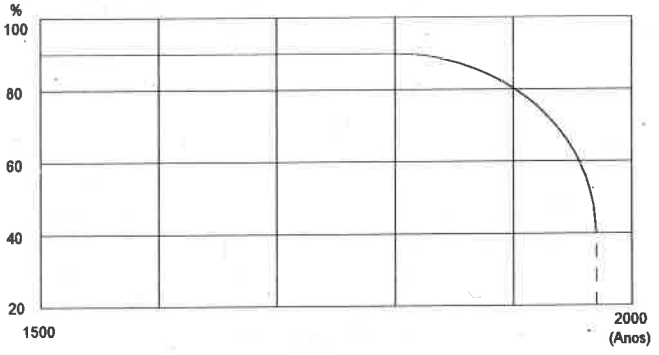


Fig 2 - Fracção biodegradável dos RSU

Por outro lado, este processo acompanha duas outras situações, que aliás estão na sua origem e que se traduzem na:

- evolução da população mundial, de que a passada Conferência do Cairo nos deixou um alerta profundo, impondo um preocupação permanente;

- divisão e distribuição de recursos.

No que se refere à primeira situação e à gravidade que representa, podemos dizer que em todo o mundo, as organizações internacionais vêem a actuar no sentido de se encontrar o caminho da inflexão deste crescimento. A educação e o desenvolvimento, mas, sobretudo, a valorização e independência responsável da mulher, serão um dos caminhos mais profícuos para se atingir tal objectivo. Quanto à segunda, é perfeitamente inadmisível que 20% da população do planeta, incluindo a União Europeia, utilizem 82,7% dos recursos enquanto os 80% mais pobres utilizam apenas 17,3%.

Retomando a questão fulcral dos RSU produzidos, não admira pois que actualmente o tratamento e destino final dos mesmos seja uma área prioritária nas políticas sociais e ambientais, dos países mais desenvolvidos. Assim enquanto que nalgumas cidades dos EUA já se ultrapasam os 2,5 Kg/hab.dia, em Portugal a cidade de Lisboa, segundo a respectiva municipalidade com valores de 1,2 Kg/hab.dia, afasta-se já da média nacional que em 1993 e segundo o MARN, era de 0,825 Kg/hab.dia. Analisemos as capitações dos últimos anos no Quadro 1.

ANO	CAPITAÇÃO(Kg/hab.dia)
1977	0,550
1980	0,573
1987	0,707
1989	0,711
1990	0,760
1991	0,786 (União Europeia)
1993	0,825 MARN (estimativa)

Quadro 1 - Evolução das capitações dos RSU no País, de 1977 a 1993. Lisboa MARN.

De acordo com o chamado Plano Nacional da Política de Ambiente (PNPA) de Junho de 1995, a capitação média anual estimada para o País será de 231 Kg/hab, valor ainda abaixo da média europeia, de 327 Kg/hab, sendo inclusivé o valor mais baixo da União Europeia (Quadro 2).

	CAPITAÇÃO(Kg/hab.dia)
Alemanha	318 (2)
Bélgica	349 (2)
Espanha	322 (2)
Grécia	314 (2)
Irlanda	311 (1)
Portugal	231 (1)

Fonte: OCDE. Dados sobre o Ambiente. 1991

Quadro 2 - Capitação anual dos RSU (PNPA 1995 ref. OCDE 1991)

No que se refere à composição média dos RSU, o documento da DG XVII denominado Municipal Solid Waste Tratement Guide, define-a tal como se apresenta na Fig 3.

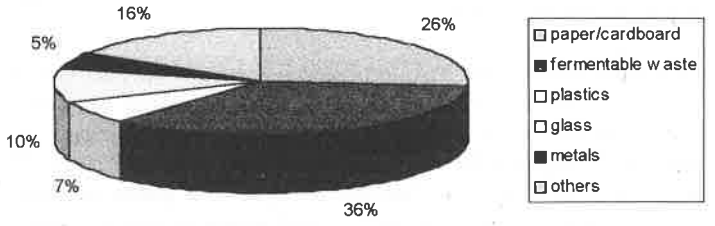


Fig. 3 - Composição média dos RSU (por peso) na União Europeia.

A situação portuguesa, pode ser apreciada tomando em consideração os valores da composição média, referida nos estudos recentes da Lipor (1993), em que se obtiveram os seguintes valores para a composição dos RSU na área:

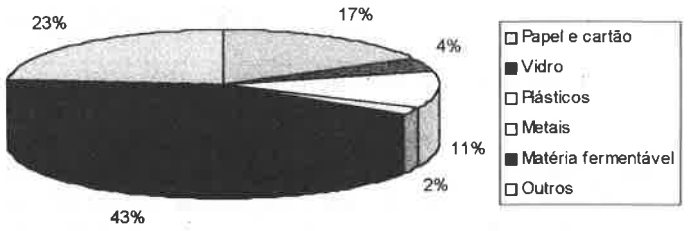


Fig 4 - Composição média dos RSU na zona do Grande Porto (Lipor, 1993)

2 - SOLUÇÕES INTEGRADAS DE GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS. O TRATAMENTO

Analisámos anteriormente o crescimento preocupante da produção de resíduos, fruto da industrialização, do crescimento demográfico e do êxodo rural, inseridos num modelo de desenvolvimento capitalista em crise (na versão de desenvolvimento do pós-guerra, que os economistas designaram de Fordismo). Este modelo está em crise profunda, bem como o estado providência que lhe deu suporte, sem ter respondido de forma adequada à

flexibilização dos anos oitenta, necessita de adaptação urgente ao espaço crescente da de política económica/ecológica que se tem vindo a desenvolver no seio do próprio modelo capitalista numa aproximação aos caminhos do Desenvolvimento Sustentado e Sustentável.

A comunidade em geral, e os trabalhadores em particular, numa óptica de educação e valorização prgressivas (contrariando os princípios do Taylorismo), serão os actores principais de um mundo melhor e diferente, mais humano, mais solidário, mais consciente e, por isso, mais culto e mais livre.

Numa perspectiva de uma nova cultura e participação comunitária, terá de equacionar-se o desenvolvimento de novas atitudes, que dentro de uma lógica adequada e assente numa gestão integrada de resíduos sólidos, permitam equacionar a resposta ao problema actual da produção de resíduos.

Contrariamente ao pensamento de há trinta anos, sustentado nos modelos Fordianos e consumistas, teremos que desenvolver o espírito da poupança, da utilização racional dos recursos, do desenvolvimento equilibrado e compatível com os recursos disponíveis e renováveis, tendo em consideração a vida das gerações que nos seguirão.

A gestão responsável e integrada dos recursos, terá de envolver o reconhecimento pelas mudanças rápidas que ocorrem no mundo actual, com soluções compatíveis apropriadas, com a gestão adequada de todas as etapas do ciclo de vida dos mesmos, desde a sua produção, até á sua reintrodução no processo ou no seu destino final.

As tendências actuais, apoiadas pelas organizações internacionais especializadas nesta matéria, têm vindo a recomendar soluções de gestão que enfatizem a abordagem da gestão integrada dos resíduos, baseadas nos seguintes princípios:

- Minimização da produção de resíduos;
- Recolha selectiva e reciclagem;
- Tratamento biológico, contemplando soluções de compostagem e digestão anaeróbia;
- Valorização, ou até incineração com recuperação energética, quando não houver outra solução viável;
- Deposição em aterros sanitários para os materiais que não forem passíveis de outra utilização.

Apresentamos seguidamente um diagrama da gestão integrada de resíduos, que se inscreve no que anteriormente foi referido.

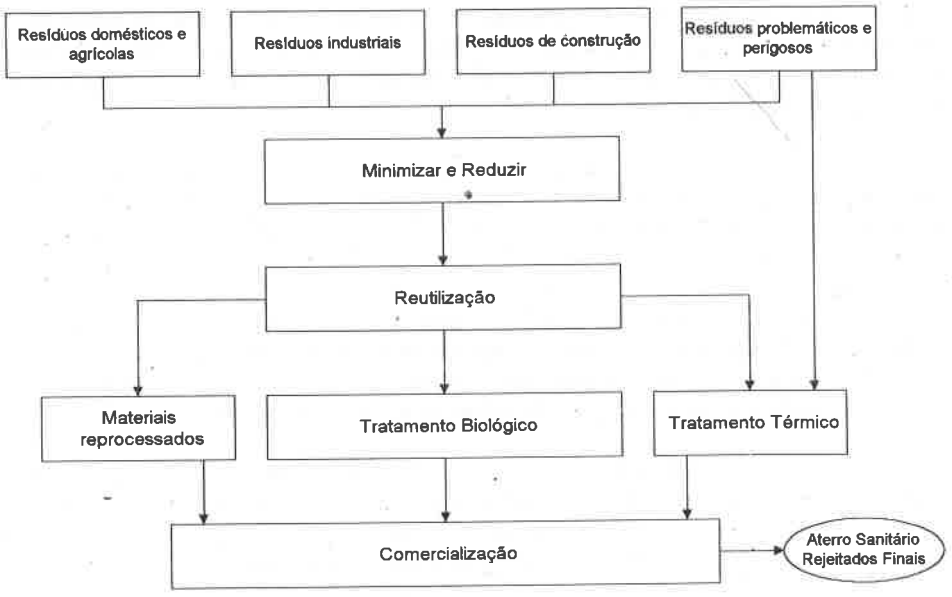


Fig 5 - Diagrama da filosofia da gestão integrada de resíduos sólidos

3 - OS SISTEMAS DITOS PRODUTIVOS E DITOS ECOLÓGICOS

3.1 OS SISTEMAS PRODUTIVOS

Ao analisarmos o percurso ou trajecto, dos RSU, desde a sua formação até à sua colocação no mercado ou no Ambiente, verificamos que os mesmos comportam uma série de interferências, das quais podemos destacar:

- os modos de transporte em função dos locais de implantação dos contentores e recipientes de recolha selectiva;
- a sua localização em função das políticas adoptadas de recolha e reciclagem;
- a forma centralizada ou descentralizada da sua implementação e finalmente, mas não menos importante, a forma e o nível de participação da comunidade no processo.

Na definição destes dois tipos de critérios, baseados em filosonas distintas (os produtivos e os ecológicos), com vista à sua consideração nos modelos de gestão, afigura-se-nos primordial e determinante a definição destes dos respectivos critérios, baseados em filosofias distintas, tendo em vista a adopção de uma perspectiva de Desenvolvimento Sustentável.

Assim numa óptica de implementação dos modelos produtivistas, a política de tratamento é concebida de forma linear quanto aos processos utilizados, sendo admitida uma eventual fracção cíclica do processo, desde que se verifique uma rendibilidade ou rentabilidade microeconómica específica (como por exemplo, a valorização ou reciclagem de alguns componentes valorizáveis). A lógica dos sistema, assenta no facto de que se torna interessante o crescimento dos resíduos produzidos, uma vez que deste modo o volume de materiais recicláveis aumenta, o que leva à incrementação do afluxo de capitais envolvidos.

Estamos certos de que no pensamento Fordiano e na sequência do que atrás referimos, estes modelos de desenvolvimento estão assumidamente ultrapassados. Neste tipo de modelos, poderemos dizer que os critérios de decisão, procuram atingir os objectivos de minimização dos custos envolvidos, estabilização de poluentes presentes nos RSU's, quando dos seus tratamentos, e redução de quantidades, com vista à produção de menores quantidades de resíduos.

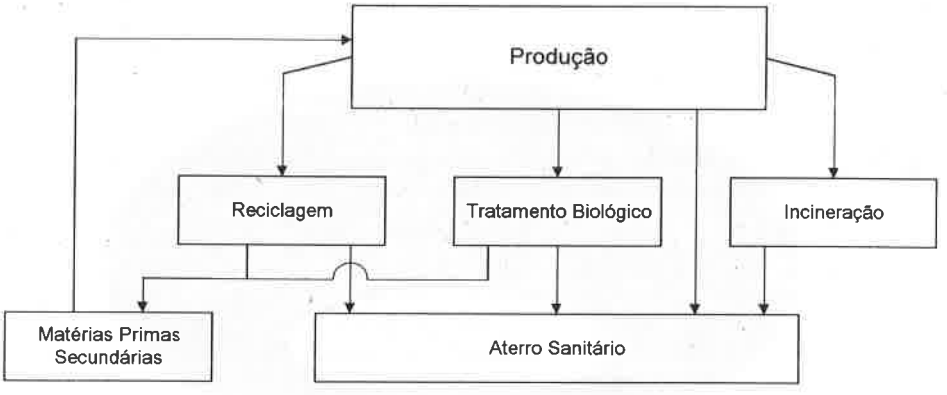


Fig 6 - Esquema de concepção de um sistema dito produtivo.

A redução de quantidades de resíduos e a diminuição do volume final dos mesmos, dentro de um ciclo produtivo, procura afastar os resíduos da vista das comunidades, da mesma forma que se procura não comprometer a política de ordenamento de território. Haverá que definir convenientemente os nós de decisão num processo desta natureza, tendo em vista os resultados que se pretendem atingir.

3.2 OS SISTEMAS DITOS ECOLÓGICOS

Tal como nos sistemas produtivistas, também estes se podem enquadrar em três critérios hierarquizados: na gestão patrimonial dos resíduos, na redução das disfunções e inconvenientes ambientais e na minimização dos custos.

No que respeita à gestão patrimonial, esta significa que os resíduos deverão ser preservados para o futuro, garantindo possíveis aplicações e adaptações a fins inicialmente não previstos. A redução de resíduos, integra-se perfeitamente nesta visão prospectiva e conservativa, assente na dinâmica conjuntural da sua própria definição que o considera como um produto que, no momento de análise não podemos, não sabemos ou não queremos utilizar. Sujeita-se em consequência, aos processos evolutivos do consumo, das tecnologias emergentes e da economia em geral.

A redução das disfunções e inconvenientes ambientais, implica o conhecimento dos fluxos de materiais e energia envolvidos, bem como a avaliação dos impactes associados ao tratamento de resíduos. Nesta situação, torna-se importante que os balanços materiais e energéticos não se encontrem em situação, que afecte a estabilidade dos ecossistemas, eliminando-se, por outro lado, emissões e descargas de águas residuais e resíduos, que afectem os sistemas receptores. Apresenta-se na Fig. 7, o esquema de concepção dos sistemas ditos ecológicos.

Fig 7 - Esquema conceptual dos sistemas ecológicos

As principais diferenças, em termos de princípios, entre estes dois modelos assentam no facto de que este último representa:

- A necessidade de uma escolha de materiais antes de qualquer operação de tratamento de resíduos, o que pressupõe a entrega e recolha selectiva;
- A reutilização e reciclagem máxima dos materiais, considerados sempre como disponíveis, isto é, em situação de armazenamento;
- A redução drástica dos processos de incineração, biodestrutivos e conducentes ao aumento de entropia do sistema.

Em resumo, dever-se-á ter uma gestão integrada de resíduos, dentro dos princípios do Desenvolvimento Sustentável, orientação baseada nos seguintes princípios:

- Redução da produção de resíduos minimizando a sua produção ou seja actuando na origem (numa óptica de prevenção), evitando a produção e a venda de embalagens superfluas;

- Valorização máxima dos resíduos, pela aplicação de técnicas de recolha selectiva e reciclagem de materiais;

- Desenvolvimento de tecnologias que respeitem o Ambiente, poluindo o mínimo possível, na aproximação máxima do conceito de tecnologias minimamente poluentes.

- Orientar a eliminação de resíduos, por forma a minimizar ou se possível anular, os problemas daí decorrentes. A escolha criteriosa dos processos de tratamento e o controlo rigoroso das opções neles incluídas, deverão tornar as estações de tratamento de resíduo sólidos (ETRSU), como parte integrante dos ecossistemas onde se localizam, e não como fontes de poluição cumulativas e desregradas do Ambiente envolvente.

É por isso, também, que qualquer política de responsabilidade em termos de gestão de RSU, deverá ter por base um conhecimento técnico e científico rigoroso, da situação em análise, com uma correcta avaliação a montante dos impactes ambientais (AIA) conhecidos, caracterizados e avaliados, assim como dos fluxos de materiais e energéticos em presença. A sua reavaliação periódica, em auditorias apropriadas, designadamente auditorias de resíduos (AR), serão ferramentas imprescindíveis que, associadas aos aspectos contabilísticos e financeiros, deverão estar disponíveis e ser apresentados á comunidade envolvente, a qual é suportada pelo pagamento de taxas ou dos seus impostos, este tipo de serviço.

4 - O TRATAMENTO BIOLÓGICO DOS RESÍDUOS. O PROCESSO DE TRATAMENTO POR DIGESTÃO ANAERÓBIA.

A biodegradação dos compostos orgânicos, por fermentação metanogénica ou digestão anaeróbia, é um processo microbiológico relativamente complexo, mas que se poderá definir de uma forma simplificada. Poderemos dizer que consiste numa série de reacções catalisadas por uma comunidade microbiana especializada, na ausência de oxigénio e condições determinadas do meio. Deste modo, cooperam duma forma estável, auto-regulando os mecanismos de fermentação, que convertem a matéria orgânica numa mistura de gases, em que predomina o metano e o anidrido carbónico. O funcionamento do processo poderá ser esquematizado duma forma muito simplificada, como uma sequência de quatro transformações principais, sendo a primeira constituída pela solubilização do material ogânico complexo pela intervenção de bactérias hidrolíticas, a segunda pela acidificação dos compostos hidrolizados por meio de bactérias acidogénicas e produtoras de

H_2, a terceira pela passagem a acetato pela intervenção de bactérias homoacetogénicas e a quarta pela intervenção das bactérias metanogénicas, responsáveis pela passagem do acetato a metano e dióxido de carbono.

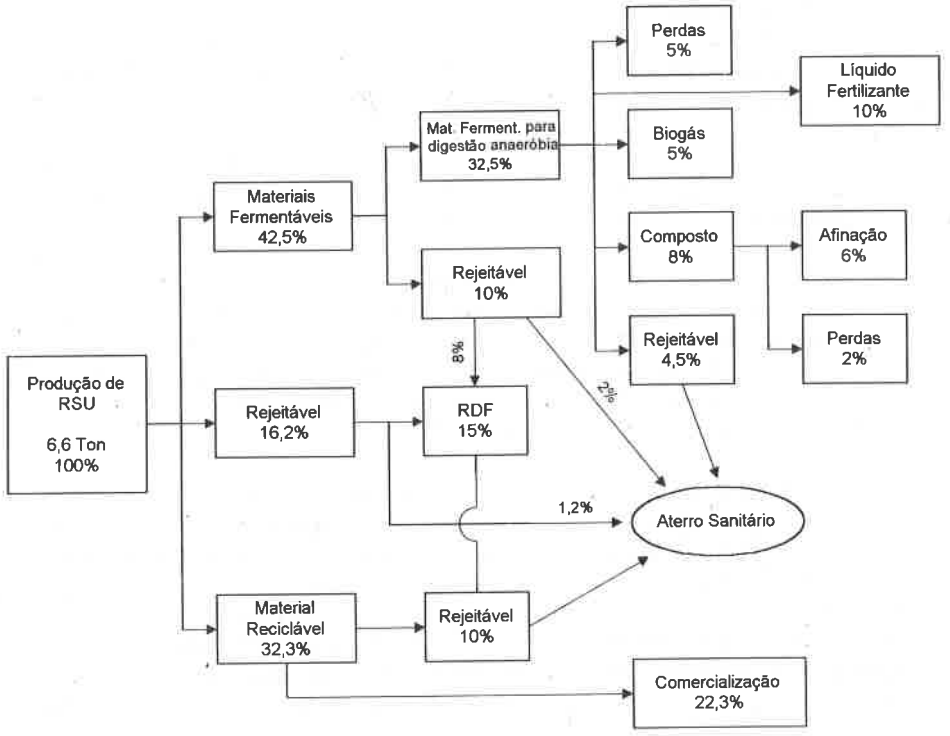


Fig 8- Diagrama base da digestão anaeróbia.

As tecnologias da digestão anaeróbia metanogénica, têm vindo a ser desenvolvidas em Portugal numa expansão muito limitada e virada preferencialmente para o tratamento dos resíduos dos sectores da agropecuária, sendo muito reduzidas ás suas implementações nos sectores alimentares, das bebidas e dos seus derivados. A falta de investigação e desenvolvimento, mas sobretudo da divulgação do seu interesse e apoios ás suas potencialidades, têm levado a que, uma solução de enorme interesse ambiental e energético, tenha sido até agora extremamente penalizada. Os resultados estão à vista.

Numa perspectiva de gestão integrada de RSU, conhecedores das experiências e do caminho percorrido pelos países mais avançados, estamos hoje preocupados com a consideração dos tratamentos biológicos e particularmente da digestão anaeróbia, no tratamento da fracção orgânica dos RSU (preferencialmente nos sistemas em que a recolha selectiva seja um facto). A Agência Internacional de Energia como agência especializada da OCDE, tem vindo a desenvolver esforços, através dos seus grupos detrabalho em digestão

anaeróbia, no sentido de divulgar experiências e resultados, das várias tecnologias disponíveis, que utilizam este processo de tratamento de resíduos e de efluentes.

É na perspectiva de soluções integradas de gestão de resíduos sólidos urbanos e tomando em consideração o projecto piloto de recolha selectiva de RSU em Queijas, no concelho de Oeiras, que nasceu o interesse pelo desenvolvimento de investigação necessária, à aplicação dos conhecimentos relativos ás estirpes bacterianas e aos reactores anaeróbios a utilizar a esse caso concreto.

5 - O PROJECTO-PILOTO DE RECOLHA SELECTIVA DE RSU EM QUEIJAS E A NECESSIDADE DO SEU APROVEITAMENTO NO ESTUDO, DIVULGAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

O projecto-piloto de recolha selectiva em Queijas, no concelho de Oeiras, resulta de um protocolo assinado em Abril de 1993, entre a Câmara Municipal de Oeiras, a Direcção Geral do Ambiente e duas organizações ligadas á problemática da gestão dos resíduos, o Grupo Intersectorial de Reciclagem (GIR) e a European Recovery and Recycling (ERRA). Após a definição do âmbito e localização do projecto, abrangendo os 8.000 habitantes da povoação de Queijas, definida a respectiva tipologia habitacional e efectuada a caracterização dos respectivos RSU, foi dado início a uma campanha integrada de informação e sensibilização abrangendo a população residente, as escolas, as instituições locais, os comerciantes, outras empresas, etc. O interesse e participação dos cidadãos são um factor determinante do sucesso destes projectos, sendo importante que as comunidades, se entreguem e envolvam de forma responsável, participativa e construtiva, na luta por um Ambiente melhor, sentindo depois na prática, os resultados do seu esforço e colaboração.

O objectivo definido, foi o de testar durante três anos um sistema de recolha que permitisse, após a recolha selectiva do vidro e do papel, separar os resíduos orgânicos (que são colocados em sacos pretos), dos resíduos inorgânicos (que são colocados em sacos azuis), com especial orientação para a recolha dos diferentes tipos de embalagens. A Câmara Municipal distribui gratuitamente os sacos aos munícipes. Estes são depois recolhidos por veículos próprios, de dois compartimentos, sendo os sacos pretos enviados para a estação de tratamento de RSU por compostagem em Trajouce, enquanto os sacos azuis são enviados para a estação de triagem em Vila Fria, junto à antiga lixeira, em processo de acompanhamento após os seu encerramento.

Tem vindo a ser feita a avaliação contínua do sistema, que apesar de apresentar alguns desvios em relação ao inicialmente previsto, apresenta resultados bastante positivos e encorajadores. Trata-se com efeito de um projecto-piloto com um interesse marcadamente nacional, que deverá ser alvo da maior das atenções de todos os interessados e responsáveis. Uma experiência negativa neste processo, seria profundamente condicionante do muito que tem vindo a ser desenvolvido a nível nacional.

Nesta ordem de ideias, aproveitando a dinâmica e o interesse dos responsáveis autárquicos, conjugado com o apoio dos responsáveis no domínio da Energia e do Ambiente bem como ainda o interesse da Agência Europeia de Energia, encontra-se em fase de candidatura um

projecto-piloto de aplicação de uma solução de tratamento da fracção orgânica dos RSU por digestão anaeróbia. Com efeito, a situação de recolha selectiva com separação da fracção orgânica dos RSU, é condição determinante para esta intervenção, que terá como objectivo o testar a aplicação do processo, com reactores aconselháveis ás condições locais, determinando a sua eficiência ao substracto disponível e eventualmente em co-digestão com outros substractos orgânicos de industrias agroalimentares.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DANISH ENERGY AGENCY. 1992. Update on Centralized Biogas Plants. October.

DANISH ENERGY AGENCY. 1995. Progress Report on the Economy of Centralized Biogas Plants. February.

DXVII (EUROPEAN COMISSION)/ADEME. 1994. *Municipal Solid Waste Treatment Guide*.

INÁCIO, M.M. Resíduos Sólidos em Portugal - A Situação Insustentável. Congresso da Ordem dos Engenheiros de 1994. "A Engenharia Portuguesa na Viragem do Século". Junho.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). IEA BIONERGY AGREEMENT. 1994. Biogas from Municipal Solid Waste. Overview of systems and markets for anaerobic digestion of MSW. July.

MARN. 1995. Plano Nacional da Política do Ambiente. Junho.

MPAT e MARN. 1994. Relatório do Estado do Ambiente e Ordenamento do Território.

OLIVEIRA, J. S.. 1995. Gestão Integrada de Resíduos: Proposta para uma Política Nacional de Resíduos. Terceiras Jornadas do Poder Local - Ambiente. "Que Política de Resíduos para Portugal no século XXI".Lisboa. Ambiforum. Julho.

OLIVEIRA, J. S.. 1994. Bases Ecológicas da Gestão Sustentada dos Resíduos Sólidos Urbanos. Princípios de Solução. "Colóquio Internacional de Resíduos Sólidos Urbanos". Camara Municipal de Famalicão. Famalicão. Outubro.

TCHOUBANOULOUS G., THEISEN H & VIGIL S. A.. 1993. *Integrated Solid Waste Management.* McGraw-Hill International Editons, Singapore.

INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS: ANÁLISE COMPARATIVA DOS CUSTOS AMBIENTAIS PARA DUAS ALTERNATIVAS DE LOCALIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE INCINERAÇÃO EM PORTUGAL

VALDEMAR RODRIGUES* + & MANUEL FERNANDES**

Resumo

Após um breve historial do processo visando a instalação de uma unidade de tratamento físico-químico e de incineração de resíduos industriais, é apresentada e aplicada nesta comunicação uma metodologia para a quantificação física e económica dos impactes na saúde humana resultantes da poluição atmosférica devida à incineração de resíduos industriais. Essa metodologia permitiu avaliar os custos ambientais de duas alternativas de localização da unidade de incineração (Estarreja e Sines), sendo esses custos um dos critérios importantes para uma definição objectiva do local de implantação. A escolha de Sines para este exercício deveu-se ao facto de o Parecer da Comissão de Avaliação de Impacte Ambiental (Abril de 1995) apontar Sines como uma hipótese igualmente defensável para a localização da unidade de incineração. O trabalho apresentado nesta comunicação, além de pioneiro em Portugal na aplicação do designado *green accounting* (contabilização das externalidades), permitiu complementar a análise do diferencial dos custos privados decorrentes de cada uma das hipóteses de localização (*e.g.* custos de transporte) com a análise de uma componente importante dos custos ambientais decorrentes dessa localização.

Palavras-chave: Resíduos industriais, incineração, poluição atmosférica, saúde humana, externalidades, economia ambiental, critérios de localização.

1. INTRODUÇÃO

A recente decisão governamental de instalar em Estarreja uma unidade de tratamento físico-químico e de incineração de resíduos industriais, no contexto do designado Sistema Integrado de Tratamento de Resíduos Industriais (SITRI), foi o culminar de um processo iniciado em 1987, altura em que um primeiro estudo sobre produção, tratamento e eliminação de resíduos tóxicos e perigosos foi realizado para a então DGQA pela empresa Tecninvest.

Nesse estudo apontava-se para a construção de uma unidade centralizada de incineração e de uma unidade de tratamento físico-químico, a localizar no Distrito de Setúbal. Esta opção de localização fora definida essencialmente a partir dos custos de transporte dos resíduos produzidos, privilegiando a utilização do caminho de ferro. Em 1990, e no seguimento das conclusões

* Engenheiro do Ambiente, Consultor Independente. R. Alfredo José Marques, nº 14, 2º C; 2735 Cacém. Tel. & Fax: (351.1.) 912 14 07; e-mail: vjrodrigues@telepac.pt

+ Envio de correspondência.

** Economista, Consultor na Área da Energia e do Ambiente. Trav. de Cima dos Quartéis, nº 24 - 3º A, 1250 Lisboa. Tel. (351.1.) 385 07 55.

deste primeiro trabalho, a Tecninvest elaborava um segundo estudo (Tecninvest, 1990) com vista à microlocalização da unidade de tratamento, com base na análise 8 alternativas (3 locais em Setúbal/Mitrena; 2 no Barreiro; 2 no Seixal e 1 em Sines). Sines era apresentada, neste estudo, como a hipótese mais favorável, embora fosse a que envolvia maiores custos de transporte. O Estudo de Impacte Ambiental, realizado em 1992 pela Tecninvest, analisou pois unicamente a hipótese de Sines. A hipótese de Estarreja para a localização da unidade de incineração e tratamento fisico-quimico surgiria mais tarde e seria, juntamente com as hipóteses de Setúbal (2 locais), Palmela (Poceirão) e Sines, objecto de um Estudo de Impacte Ambiental realizado por uma equipa multidisciplinar de 4 Universidades portuguesas. As conclusões desse EIA e o parecer da comissão de avaliação (MARN, 1995) apontaram a alternativa de Estarreja como a mais adequada, embora nunca houvesse uma rejeição liminar da hipótese de Sines. A hipótese de Estarreja terá emergido, segundo as entidades oficiais, devido à existência de uma plataforma industrial adaptada e devido ao facto de estar prevista para essa zona uma unidade de transferência.

A avaliação quantitativa do impacte ambiental de um dado projecto engloba, no mínimo, duas fases distintas: (a) a previsão ou estimativa da quantidade de matéria (ou incómodo, ou o que quer que seja) à qual os organismos ou indíviduos vão estar expostos e (b) a previsão das consequências dessa exposição. Os resultados da primeira fase são geralmente avaliados recorrendo a modelos matemáticos, como sejam os modelos de dispersão de poluentes atmosféricos. A segunda fase utiliza as designadas funções dose ou exposição-resposta, as quais estabelecem uma relação geralmente unívoca entre a exposição e algum evento ou consequência mensurável (*e.g.* um sintoma). Numa fase mais avançada do processo de quantificação dos impactes ambientais tem-se (c) a avaliação do seu custo.

Tradicionalmente os EIA's ficam-se pela quantificação da fase (a), sendo geralmente a fase (b) avaliada do ponto de vista qualitativo. Assim o processo de decisão baseado em apreciações qualitativas dos impactes ainda esta longe de uma abordagem racionalista fundamentada por uma informação de natureza técnica e económica.

Nesta comunicação mostra-se ser possível, ainda que com algumas limitações decorrentes do estado actual dos conhecimentos, ir mais longe no processo de avaliação do impacte ambiental. Com base numa metodologia desenvolvida e aplicada no âmbito de um projecto de investigação europeia denominado "ExternE" (European Commission, 1995a), procede-se à quantificação física e económica dos impactes na saúde humana das emissões atmosféricas resultantes da incineração de resíduos industriais.

Nos diferentes sectores de actividade estima-se que a produção anual de resíduos industriais ascenda a 1,4 milhões de toneladas (DGA, 1995), 0,2 milhões das quais serão encaminhadas para o SITRI, ou seja, 15% do total

de resíduos produzidos. Destas 200.000 toteladas, 73% serão depositadas em aterro, 8% serão submetidas a tratamento físico-químico, e os restantes 19% serão incinerados. Assim, tem-se um quantitativo de resíduos a incinerar da ordem das 37.000 toneladas/ano (capacidade prevista para a nova incineradora perto do seu limite máximo). Destes resíduos cerca de 56% são produzidos no distrito de Setúbal, 15% em Lisboa e cerca de 14% no Porto (DGA, 1995). Foi com base nestes quantitativos que se realizou o exercício de aplicação da metodologia proposta.

2. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS RESULTANTES DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS

As substâncias que entram nas incineradoras, e nomeadamente algumas substâncias tóxicas, permanecem na sua maioria nas cinzas e escórias de fundo, nas poeiras retidas pelo equipamento de controle das emissões atmosféricas, e nas cinzas volantes. O balanço mássico entre os diferentes tipos de saídas para cada poluente em particular depende das suas características fisico-químicas. As cinzas e as escórias de fundo, bem como as poeiras retidas pelo equipamento de controle da poluição atmosférica, são geralmente depositados em aterros sanitários controlados. Se existir um sistema de transporte adequado entre as incineradoras e os aterros, este processo de eliminação dos resíduos da combustão não oferece problemas de poluição atmosférica.

As emissões atmosféricas (incluindo as emissões de cinzas volantes), por outro lado, podem ser directamente prejudiciais para o ambiente envolvente das incineradoras. Normalmente, os poluentes atmosféricos emitidos no processo de incineração são classificados, por simplicidade, em *micro* e *macro-poluentes*.

2.1 - Macro-poluentes

Os macro-poluentes são as substâncias geralmente emitidas em grandes quantidades: partículas suspensas totais (TSP), óxidos de enxofre (SOx), de carbono (COx) e de azoto (NOx), e por vezes ácido clorídrico (HCl) e fluorídrico (HF). Estes macro-poluentes podem ter um impacte ambiental importante.

As emissões de HCl podem ser igualmente consideráveis, dependendo da fracção de plásticos contida nos resíduos a incinerar (IEFE, 1994). O HCl, como é sabido, pode constituir uma fonte notável de deposição ácida, e consequentemente de corrosão de materiais. Se as concentrações de HCl no ambiente ocupacional das incineradoras for suficientemente alta, os trabalhadores também podem ser afectados, pelo menos com sintomas de irritação ocular e da garganta. O ácido fluorídrico (HF) pode induzir

fenómenos similares, embora as quantidades emitidas sejam geralmente bastante inferiores.

2.2 - Micro-poluentes

Os micro-poluentes são as substâncias emitidas em muito pequenas quantidades, vulgarmente quantidades vestigiais, mas que por isso podem ter efeitos adversos na saúde humana. São, além do mais, na sua maioria substâncias que não estão sujeitas a qualquer tipo de monitorização regular, pelo facto de, muitas vezes, não existirem normas legais relativas à sua emissão. Os estudos mais recentes (*e.g.* Radian Corp., 1989) focam o possível impacte na saúde humana de micro-poluentes específicos, o qual poderá determinar efeitos ainda desconhecidos, conhecidos ou não muito estudados. Os micro-poluentes podem dividir-se em dois grupos químicos: os orgânicos e os inorgânicos. Uma característica comum que ambos apresentam é a sua persistência no ecosistema. Ou por não poderem ser reduzidos a uma forma inofensiva pelos agentes naturais (*e.g.* alguns metais pesados), ou por o seu tempo de residência no ambiente poder atingir as várias dezenas de anos (*e.g.* furanos e dioxinas).

2.2.1 - Micro-poluentes orgânicos

Dentro do grupo das substâncias orgânicas, as dioxinas (Cloro-dibenzo-dioxinas, CDD) e os furanos (Cloro-dibenzo-furanos, CDF) são sem dúvida as mais perigosas para o ambiente e para a saúde humana. Estas substâncias foram já objecto de estudo por diversos especialistas ao longo dos últimos anos, durante os quais se tentou aprofundar o conhecimento das suas propriedades químicas e toxicidade. Devido também a alguns acontecimentos trágicos no passado, dos quais o acidente industrial de Seveso (Itália), em 1976, é provavelmente o mais conhecido, a libertação dessas substâncias é encarada pelas populações como um forte risco ambiental, e normas rigorosas relativas em termos de emissões e armazenamento foram já estabelecidas na maioria dos países europeus, incluindo Portugal.

Infelizmente, porém, ainda existe alguma incerteza no que toca ao conhecimento científico, mesmo no que respeita aos mecanismos que conduzem à produção desses compostos (Commoner *et al.*, 1987). Além das dioxinas e dos furanos, outros estudos mais recentes (Radian Corp., 1989; Levin *et al.*, 1991) procuraram também avaliar outros poluentes orgânicos considerados perigosos para a saúde humana. Eles incluem os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's), os bifenilos policlorados (PCB's), os aldeídos, os clorofenóis e os clorobenzenos. A sua toxicidade é considerada porém bastante inferior à dos CDD e CDF. Um estudo realizado recentemente (Levin *et al.*, 1991) comparou as avaliações de risco de cancro induzidas por 21 incineradoras nos EUA. Segundo esse estudo, a maior contribuição para o risco de cancro é devida aos furanos e dioxinas, sendo no

seu conjunto responsáveis por 55 a 98% do risco total de cancro induzido pelas emissões das incineradoras.

2.2.2 - Micro-poluentes inorgânicos

Relativamente aos poluentes inorgânicos, as incineradoras emitem pequenas quantidades de diferentes metais pesados. O arsénio (As), o berílio (Be), o cádmio (Cd), o crómio (Cr), o mercúrio (Hg) e o chumbo (Pb) são os mais referidos na literatura. A sua presença nos gases de combustão depende, para uma dada composição do resíduo, das suas características físicas e químicas (Brunner and Mönch, 1986). O mercúrio, que tem o ponto de ebulição mais baixo (p.e. 356 ºC), é o mais volátil e portanto o mais difícil de reter nos sistemas de controle da poluição atmosférica que eventualmente se encontrem presentes. Entre os metais pesados referidos na literatura, os mais estudados do ponto de vista do seu risco para o ambiente são o cádmio, o chumbo e o mercúrio.

3. ABORDAGEM METODOLÓGICA PARA A QUANTIFICAÇÃO FÍSICA E ECONÓMICA DOS IMPACTES

Nem todos os poluentes atmosféricos emitidos pelas incineradoras possuem uma base de estudos epidemiológicos ou clínicos que permita avaliar os seus efeitos ao nível da saúde humana. Como já foi referido, ainda subsistem algumas incertezas e mesmo indefinições científicas, pelo menos no que se refere a algumas substâncias de indiscutível interesse, como sejam os micro-poluentes. Atendendo por um lado à necessidade de quantificar os impactes resultantes do processo de incineração dos resíduos ao nível da saúde pública, e por outro, à necessidade de dispor de uma ferramenta adequada para a escolha de uma alternativa em termos de localização que minimize esses impactes das incineradoras, entendeu-se útil propor aqui uma metodologia, desenvolvida no âmbito dum projecto para a Comissão Europeia (European Commission, 1995b) e já divulgada em Portugal (Ribeiro da Silva *et al.*, 1994, Ribeiro da Silva *et al.*, 1995b e Rodrigues e Fernandes, 1995) para a quantificação dos impactes ligados à produção de energia. A figura 1 ilustra a metodologia proposta para uma quantificação física e económica dos impactes.

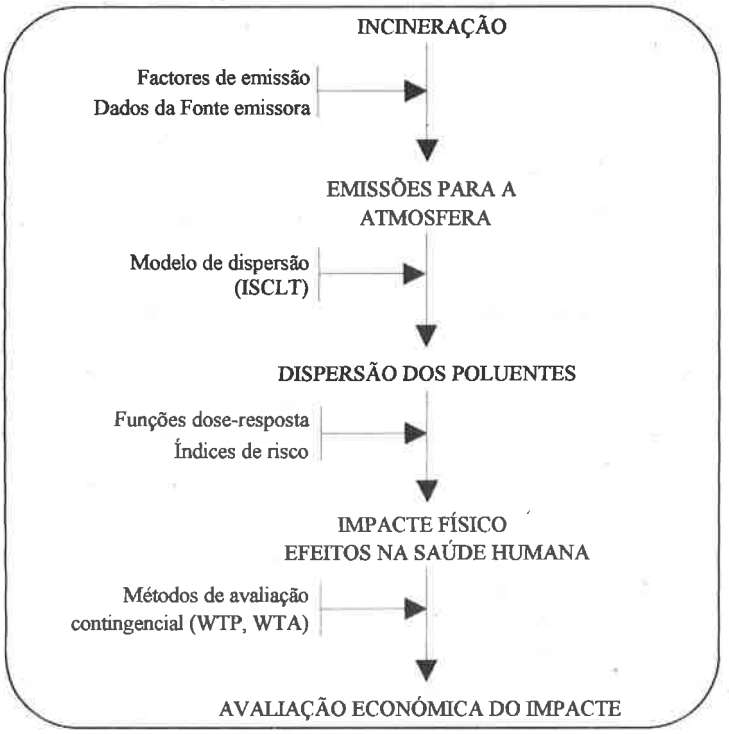


Fig 1 - Abordagem metodológica para a quantificação dos impactes.

3.1 - Modelação da dispersão dos poluentes atmosféricos

Por forma a adequar os resultados da modelação da dispersão dos poluentes emitidos pelas incineradoras às funções exposição-resposta e índices de risco que irão permitir avaliar os efeitos desses poluentes sobre a saúde humana, necessitamos de um modelo de dispersão capaz de prever o incremento das concentrações médias anuais dos vários poluentes atmosféricos. O modelo gaussiano ISCLT (Wackter & Foster,1986) permite realizar essa previsão até uma distância da ordem das dezenas de quilómetros da fonte. Atendendo à natureza das fontes em causa, a previsão far-se-á apenas até uma distância de 20 km. Considera-se uma malha polar com 16 sectores centrada sobre a fonte emissora.

3.1.1 - Emissões atmosféricas e características da fonte emissora

As emissões atmosféricas consideradas neste exercício de aplicação, bem como as características das fontes emissoras, são indicadas na tabela I.

Tabela I - Dados das fontes emissoras

Dado	Valor
Altura da chaminé	40 m
Diâmetro interno da chaminé	1,6 m
Temperatura de exaustão dos gases	200 ° C
Caudal PTN	30 Nm3/s
Emissões por poluente:	
PM10	0,6 g/s
SO2	9,0 g/s
NOx	6,4 g/s
Cd	3,0 mg/s
Hg	3,0 mg/s
Pb	0,15 g/s
TCDDe	3 ng/s

A avaliação dos impactes sobre a saúde humana dos poluentes atmosféricos confronta-se geralmente com o problema da separação de efeitos entre poluentes e com a possibilidade de dupla contagem (*double-counting*) dos efeitos previstos. É notório este problema quando por exemplo se avaliam os efeitos de poluentes como o SO2. Houve portanto que proceder neste contexto à agregação dos poluentes emitidos, sendo que se incluiram na classe das partículas de diâmetro equivalente inferior a 10 μm (PM-10) os aerossóis constituidos pelos sulfatos e nitratos resultantes das emissões de SO2 e NOx. Considerou-se também o standard de conversão americano PM10 = 0.55 TSP, em que TSP são as partículas suspensas totais.

Esta é, de resto, a metodologia utilizada (EC 1995b) para o tratamento do problema associado às emissões dos diferentes poluentes atmosféricos provenientes de uma fonte pontual.

3.2 - Determinação dos incrementos de poluição ponderados pela população receptora

Os dados demográficos das regiões envolventes dos casos de estudo, necessários para a aplicação das funções exposição-resposta e dos indíces de risco encontram-se na Tabela II.

Tabela II - Dados demográficos das regiões envolventes dos casos de estudo

Descritor	Sines	Estarreja
População total (num raio de 20 km)	32 154	335 349
% de crianças (idade inferior a 15 anos)	18,4 %	20,6 %
% de asmáticos*	7 %	7 %
Mortalidade	1 %	1 %

* Estimativa.

A população é distribuída por unidades geográficas, definidas pela direcção (16 sectores) e distância à fonte. Em relação à distância à fonte, essas unidades foram delimitadas, do seguinte modo: 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-10 e 10-20 km. A determinação dos incrementos de poluição ponderados pela população receptora (IP) faz-se, para cada um dos poluentes, a partir de :

$$IP = \frac{\sum_{i=1}^{N} P(i)\,C(i)}{Ptot}$$

Onde P(i) é a população residente na unidade geográfica *i*, C(i) o incremento médio anual da concentração do poluente na unidade geográfica *i*, Ptot a população total no raio de influência, e N o número total de unidades geográficas. Os resultados obtidos, para os diferentes poluentes primários em cada caso, encontram-se na tabela III.

Tabela III - Incrementos de poluição ponderados pela população receptora (IP) para os diferentes poluentes considerados.

Poluente	Sines	Estarreja
Cd (ng m^{-3})	0,11	0,03
TCDDe (fg m^{-3})	0,10986	0,03143
PM10 & Aerossóis (µg m^{-3})	0,13596	0,03885

3.3 - Efeitos dos poluentes atmosféricos na saúde humana: funções exposição-resposta

As funções exposição-resposta propostas nesta metodologia de quantificação foram obtidas a partir de um vasto conjunto de estudos referidos na literatura da especialidade. Elas permitem associar respostas patológicas ou sintomatológicas, agudas ou crónicas, da população receptora ao incremento das concentrações médias anuais dos diversos poluentes (partículas e aerosois). Nas tabelas seguintes são apresentadas as funções utilizadas.

Tabela IV - Funções exposição-resposta para estimar os efeitos agudos na mortalidade devidos ao incremento das concentrações médias anuais de partículas (PM-10).

Schwartz (1993a) / *% de alteração em mortalidade aguda*	=	Baixo: 0,064 Médio: 0,104 Alto: 0,145	*	Incremento ponderado pela population das concentrações anuais de PM-10 (µg m^{-3})

Tabela V - Funções exposição-resposta para estimar os efeitos crónicos na mortalidade devidos ao incremento das concentrações médias anuais de partículas (PM-10)

Pope *et al.* (1995) / *% de alteração em mortalidade crónica*	=	Baixo: 0,295 Médio: 0,386 Alto: 0,477	*	Incremento ponderado pela population das concentrações anuais de PM-10 (µg m^{-3})

Tabela VI - Funções exposição-resposta utilizadas para estimar os efeitos na saúde humana (morbidez aguda) do incremento das concentrações médias anuais de partículas (PM-10).

Partículas e aerosois: efeitos na morbidez aguda					
Schwartz (1994) e Burnett *et al.* (1994) / *Alteração do número de AH por problemas respiratórios, por 100000 pessoas e por ano*		Baixo: 0,124 Médio: 0,187 Alto: 0,251			
Schwartz (1994) e Burnett *et al.* (1994) / *Alteração do número de AH por DPCO, por 100000 pessoas e por ano*		Baixo: 0,161 Médio: 0,227 Alto: 0,293			
Sunyer *et al.* (1993) / *Alteração do número de CHU por DPCO, por 100000 pessoas e por ano*		Baixo: 0,58 Médio: 0,72 Alto: 0,86			
Schwartz *et al.* (1993) e Bates *et al.* (1990) / *Alteração do número de CHU por asma, por 100000 pessoas e por ano*		Baixo: 0,84 Médio: 1,29 Alto: 1,73			Incremento ponderado pela população das concentrações anuais de PM-10 ($\mu g\ m^{-3}$)
Schwartz *et al.* (1991) / *Alteração do número de visitas hospitalares por difteria infantil, por 100000 pessoas e por ano*		Baixo: 2,18 Médio: 2,91 Alto: 3,82	*		
Krupnick *et al.* (1990) / *Alteração do número de dias com qualquer sintoma respiratório, por 1000 pessoas e por ano*	=	Baixo: 221,9 Médio: 465,0 Alto: 686,9			
Ostro (1987) / *Alteração do número de DAR, por 1000 adultos e por ano*		Baixo: 31,8 Médio: 49,9 Alto: 78,3			
Ostro *et al.* (1991) / *Alteração do número de episódios de dificuldade respiratória por ano e por asmático*		Baixo: 0,07 Médio: 0,14 Alto: 0,21			

NOTAS : AH = Admissões Hospitalares anuais por problemas respiratórios.
CHU = Consultas Hospitalares de Urgência.
DAR = Dias de Actividade Restrita.
DPCO = Doença Pulmonar Crónica Obstrutiva.
(*) Usando o factor de conversão *standard* americano: PM-10 = 0.55 TSP

Tabela VII - Funções exposição-resposta utilizadas para estimar os efeitos na saúde humana (morbidez crónica) do incremento das concentrações médias anuais de partículas (PM-10)

Partículas e aerosois: efeitos na morbidez crónica					
Schwartz (1993b) / *Alteração do número de casos com bronquite crónica/100000 adultos e por ano*		Baixo: 45 Médio: 70 Alto: 94			
Schwartz (1993b) / *Alteração do número de casos com doença respiratória/100000 adultos e por ano*		Baixo: 60 Médio: 95 Alto: 129			Incremento ponderado pela população das concentrações anuais de PM-10 ($\mu g\ m^{-3}$)
Dockery *et al.* (1989) / *Alteração do número de crianças com bronquite/100000 crianças e por ano*	=	Baixo: 85 Médio: 161 Alto: 238	*		
Dockery *et al.* (1989) / *Alteração do número de crianças com tosse crónica/100000 crianças e por ano*		Baixo: 103 Médio: 207 Alto: 313			

3.4 - Índices de risco

Para o caso particular das dioxinas e furanos, é aproximadamente conhecida a toxicidade relativa dos diferentes compostos pertencendo ao mesmo grupo (CDD-CDF). Existem 75 isómeros do grupo CDD e 135 do grupo CDF. Todos eles apresentam propriedades químicas semelhantes e são considerados tóxicos. Porém o factor de toxicidade não é o mesmo para todos os compostos do mesmo grupo. A escala I-TEF (NATO-CCMS, 1988), actualmente uma das mais utilizadas, permite transformar directamente os dados das emissões das incineradoras em equivalentes de 2,3,7,8 - tetracloro-dibenzo-dioxinas (TCDDe), que é o isómero mais perigoso do grupo das dioxinas.

Para estimar os efeitos sobre a saúde humana dos poluentes carcinogénicos (Cd e TCDDe) utilizam-se os factores unitários de risco (URF) usados por Radian Corp. (1989) e NJDEP (1993). O factor unitário de risco é definido como uma estimativa da *probabilidade que um indivíduo desenvolva um cancro quando exposto a um poluente à concentração ambiente de 1 $\mu g\ m^{-3}$ durante uma vida* (que se assume ser de 70 anos). Sobre esta definição ver também EPA (1990). Na tabela VIII apresentam-se os factores unitários de risco para os micro-poluentes Cd e 2,3,7,8 - TCDD.

Tabela VIII - Factores unitários de risco para os micro-poluentes carcinogénicos emitidos pelas centrais incineradoras.

Poluente	URF	Risco anual
Cádmio	1.8×10^{-3} por $\mu g\ m^{-3}$	2.5×10^{-5} por $\mu g\ m^{-3}$
2,3,7,8 - TCDDe	3.3×10^{-5} por $pg\ m^{-3}$	4.7×10^{-7} por $pg\ m^{-3}$

4. AVALIAÇÃO ECONÓMICA DOS IMPACTES

Os impactes sobre bens e serviços podem ser relativamente bem avaliados quando se trata de bens e serviços para os quais existe um mercado. Tendo o impacte físico quantificado, o impacte económico será definido ou monetarizado pelo preço de mercado do bem ou serviço em causa. No entanto o problema da quantificação económica coloca-se de forma mais aguda quando se trata de bens ou serviços para os quais não existem preços de mercado ou no que respeita à saúde humana.

A valorização de bens e serviços não abrangidos pelo mercado ou dos impactes sobre a saúde humana requere o uso de técnicas como a da avaliação contingencial (CVM - Contingent Valuation Method). Este método de avaliação usa uma abordagem directa que consiste em perguntar às pessoas, directamente ou através de questionários enviados, quanto é que estão dispostas a pagar (WTP - Willingness To Pay) por um beneficio ou por

evitar um dano, ou quanto é que estão dispostas a receber (WTA - Willingness To Accept) para compensar um aumento de danos ou uma redução de benefícios.

A abordagem para a "avaliação" da vida humana é baseada no método do WTP para uma redução do risco de morte (EC, 1995b). Essa estimativa é convertida em "valor da vida humana" através da divisão do WTP pela redução do risco de morte associada. Tendo em conta os vários estudos realizados até agora e os valores apresentados (que variam entre 2,1 e 3 MECU), o valor de referência retido nesse estudo para a Comissão Europeia, ou projecto *ExternE*, foi de 2,6 MECU (valor 1990) ou seja perto de 470 000 Contos.

Apesar das críticas que podem ser feitas sobre a atribuição dum valor monetário à vida humana e dos problemas referentes a própria avaliação (Pearce *et al.*, 1989 ; Garrod *et al.*, 1990 ; Kuik *et al.*, 1992 e Kahneman *et al.*, 1992), pensamos, no entanto, que é necessário recorrer à este tipo de exercício para efeitos comparativos, tendo como objectivo a minimização dos impactes sobre a saúde humana, sendo esses impactes minimizados sobre uma base monetária e portanto transparente e objectiva e não através duma ponderação de resultados qualitativos e forçosamente pouco rigorosos.

Para a avaliação monetária dos impactes na morbidez, foram considerados resultados dos estudos disponíveis (essencialmente americanos) utilizando o método do WTP. Por esse método tente-se avaliar não só os custos de prevenção e de tratamento duma doença como se pretende estimar também os custos associados ao tempo perdido por causa da doença e a perda de bem-estar por causa do sofrimento (corporal e/ou psíquico).

Os valores utilizados no âmbito do projecto *ExternE* são apresentados no quadro seguinte.

Tabela X - Valorização monetária dos efeitos na saúde humana.

Efeitos na saúde humana	Valor (Contos 1990)
Mortalidade	471 715
Admissões hospitalares por problemas respiratório	1 197
Consultas hospitalares de urgência	34
Dias com qualquer sintoma respiratório	1
Dias de actividade restrita	11
Ataque de asma	6
Bronquite crónica em crianças	25
Tosse crónica em crianças	N.D.
Casos de difteria infantil	N.D.
Episódios de dificuldade respiratória em adultos	N.D.
Bronquite crónica em adultos	N.D.
Cancro não fatal	45 357

N.D. : Valor não disponível.

Tendo em conta a quantificação física dos impactes e o seu valor unitario, e possível avaliar economicamente o custo social da incineração de resíduos, sendo os impactes sobre a saúde humana uma forte componente desse custo.

5. RESULTADOS

Os resultados apresentados nas tabelas seguintes tem apenas um objectivo ilustrativo da metodologia seguida e por isso não devem ser considerados como resultados duma qualquer avaliação profunda e rigorosa dos impactes na saúde humana ligados à emissões atmosféricas da central incineradora de resíduos industriais. Eles dizem apenas respeito aos impactes na saúde humana para os quais é possível realizar uma quantificação física e económica.

Tabela X - Avaliação económica dos efeitos na saúde humana (Contos 1990 / ano).

Impacte	**Sines**			**Estarreja**		
	Baixo	Médio	Alto	Baixo	Médio	Alto
1) PM10 & Aerossóis: Morbidez (efeitos crónicos)	1,71E+01	3,24E+01	4,79E+01	5,71E+01	1,08E+02	1,60E+02
2) PM10 & Aerossóis: Morbidez (efeitos agudos)	4,41E+01	7,22E+01	1,04E+02	7,42E+03	1,35E+04	2,05E+04
3) PM10 & Aerossóis: Mortalidade	7,20E+01	1,38E+02	2,03E+02	2,14E+05	4,10E+05	6,06E+05
4) TCDDe e Cádmio: Cancros não fatais	4,08E+00	4,08E+00	4,08E+00	1,22E+01	1,22E+01	1,22E+01
Sub-total	**1,37E+02**	**2,46E+02**	**3,59E+02**	**2,22E+05**	**4,24E+05**	**6,27E+05**
Total	**N.D.**	**N.D.**	**N.D.**	**N.D.**	**N.D.**	**N.D.**

N.D.: Valor não disponível.

6. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos pode concluir-se que a opção de Estarreja para a localização da incineradora de resíduos industriais envolve custos ambientais bastante superiores aos da opção de Sines (cerca de 3 ordens de grandeza), pese embora o facto de o incremento das concentrações de poluentes, uma vez ponderado pela população receptora, ser maior neste caso.

Conclui-se igualmente, e face ao estado actual dos conhecimentos, que os impactes na saúde humana devidos às emissões de substâncias carcinogénicas (TCDDe e Cádmio) são várias ordens de grandeza inferiores

aos impactes (em termos económicos) dos poluentes primários (PM10 e aerossóis).

A metodologia apresentada pode ser eficazmente utilizada para quantificar os impactes ambientais ligados às actividades económicas como no caso da incineração de resíduos industriais.

Actualmente, o conhecimento científico sobre os efeitos na saúde humana dos diferentes poluentes atmosféricos emitidos no processo de incineração de resíduos permite quantificar pelo menos alguns efeitos importantes a esse nível.

Numa perspectiva de minimização dos custos sociais associados à implantação duma unidade de incineração de resíduos, esta ferramenta pode permitir a definição, de uma forma objectiva e com um grau de rigor aceitável (podendo naturalmente ser melhorada), da alternativa (em termos de localização mas também em termos de tecnologia disponível) que melhor preenche este objectivo.

A quantificação física e económica dos impactes utilizando a metodologia apresentada, permite integrar de uma forma mais objectiva os factores ambientais e sociais de maneira a influenciar a escolha do local de implantação de uma incineradora. Assim, a melhor localização será, dum ponto de vista económico, aquela que minimiza não só os custos privados mas também os custos sociais gerados pelas diferentes actividades referentes a construção, exploração e desmantelamento da incineradora.

Além disso a contabilização económica das externalidades de projectos com impactes ambientais elevados pode influênciar fortemente os decisores locais e nacionais no estudo de alternativas que minimizam os custos reais (privados e sociais).

7. REFERÊNCIAS

Bates D.V., Baker-Anderson M. & Sizto R. (1990). Asthma attack periodicity: a study of hospital emergency visits in Vancouver. Environmental Research; **51**: 51-70.

Brunner P.H. and Mönch H. (1986). The flux of metals through municipal solid waste incinerators. *Waste Manage. & Research*, **4**: 105-119.

Burnett R.T., Dales R.E., Razienne M.E., Krewski D., Summers P.W., Roberts G.R., Road-young M., Dann T. and Brook J. (1994). Effect of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admissions to Ontario hospitals. *Environmental Research*, **65**: 172-194.

Commoner B., Shapiro K. and Webster T. (1987). The origin of public health risks of PCDD and PCDF. *Waste Manage. & Research*, **5**: 327-346.

DGA (1995). Estratégia de gestão de resíduos industriais perigosos (versão preliminar). DGA, Lisboa 9 decJaneiro.

Dockery D.W., Speizer F.E., Stram D.O., Ware J.H., Spengler J.D. & Ferries B.G. (1989). Effects of inhalable particles on respiratory health on children, *Am. Rev. Respir. Dis.*,**139**: 587-594.

EPA (1990). Cancer risk from outdoor exposure to air toxics. EPA-450/1-90-004a, Vol. I, September 1990.

European Commission, DG XII (1995a). "ExternE, Externalities of Energy". Vol. 1 to 6. Brussels

European Commission, DG XII (1995b). "ExternE, Externalities of Energy". Vol. 2: Methodology. Brussels.

Garrod G. & Willis K. (1990). Contingent valuation techniques: a review of their unbiasedness, efficiency and consistency. Working paper 10, Countryside Change Working Paper Series, Contryside Change Unit, Department of Agricultural Economics and Food Marketing, University of Newcastle upon Tyne, UK.

IEFE - Institute of Energy Economics, Bocconi University, Milan (1994). Externalities of energy recovery from municipal solid wastes. Report prepared for the ECFC programme of CEC-DGXII.

Kahneman D. & Knetsch J. (1992). Valuing Public Goods: The purchase of moral satisfaction. Journal of Environment Economics and Mangement 22 57-70.

Krupnick A. J., Harrigton W. & Ostro B. D. (1990). Ambient Ozone and Acute Health Hffects: Evidence from Daily Data, *J. Environ. Econ. Manage*, **18**:1990, pp. 1-18.

Kuik O.J., Oosterhuis F.H., Jansen H.M.A., Holm K. & Ewers H.J. (1992). Assessment of benefits of environmental measures. European Communities. Environmental Policy Series. Graham and Trotman.

Levin A., Fratt D., Leonard A., Bruins R. and Fradkin L. (1991). Comparative analysis of health risk assessment for municipal waste combustors. *J. of Air Waste Manage. Assoc.*, vol. **41**, Jan. 1991.

MARN (1995). Unidade de tratamento físico-químico e de incineração: parecer da comissão de avaliação de impacte ambiental, MARN/DGA, Abril 1995. Lisboa, 98 pp.

NATO-CCMS (1988). Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. Rep. nr. 176, August 1988.

NJDEP - New Jersey Department of Environmental Protection, Bureau of Air Quality Evaluation (1993). Guidance on preparing a risk assessment protocol for atmospheric contaminant emissions, Tech. Manual 10, May 1993.

Ostro B. D. (1987). Air Pollution and Morbidity Revisited: a Specification Test, *J. Environ. Econ. Manage.* **14**: 1987, pp. 7- 98.

Ostro B.D.,Lipsett M.J., Wiener M.B. & Selner J.C. (1991). Asthmatic response to acid aerosols. *Am. Journal of Pub. Health*, **81**:694-702.

Pearce D.W., Markandya A. & Barbier E.B. (1989). Blueprint for a Green Economy. Earthscan.

Pope C.A. III, Thun M.J., Namboodri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speizer F.E. and Heath C.W. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in aprospective study of US adults. *American Journal of Respiratory Critical Care Medecine*, **151**: 669-674.

Radian Corp. (1989). Radian Corporation, Municipal Waste Combustion Study: Assessment of Health Risks Associated with Minicipal Waste Combustion Emissions. Prepared for USEPA (EPA/530-SW-87-02). Hemisphere Publishing Corporation, Washington D.C.

Ribeiro da Silva N., Fernandes M., Rodrigues V.J., Dias G.P., Oliveira P., Ramos P.S. e Ribeiro T. (1994). Externalidades do Ciclo da Biomassa para Energia: Metodologias de Avaliação e Exemplos de Aplicação. *Actas* da IV Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente (CCB, Lisboa, 6-8 Abril 1994); **Vol. I**: F1-F15.

Ribeiro da Silva N., Fernandes M., Rodrigues V. J., Oliveira P. & Dias G.P. (1995a). External Costs of Biomass Fuel Cycle. *In*: Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, p. 1975-1991. Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers & G. Grassi (Eds.), Pergamon.

Ribeiro da Silva N., Fernandes M., Rodrigues V. J., Oliveira P. e Dias G.P. (1995b). Externalidades do Ciclo dos Combustíveis para a Produção de Energia: Metodologia de Avaliação e Exemplos de Aplicação. *Energia Solar*, **37**: 11-16.

Rodrigues V.J. e Fernandes M. (1995). Metodologia de avaliação dos custos e benefícios ambientais da incineração de resíduos sólidos urbanos. Comunicação apresentada no III Congresso Nacional dos Engenheiros do Ambiente. APEA (ed.); Évora, 11-13 Maio 1995.

Schwartz J., Spix C., Wichmann H.E. & Malin E. (1991). Air pollution and acute respiratory illness in five German communities. *Environmental Research*; **56** (1): 1-14.

Schwartz J. (1993a). Air pollution and daily mortality in Birmingham, Alabhama. *Am. Journal of Epidemiology*, **137**: 1136-1147.

Schwartz J. (1993b). Particulate air pollution and chronic respiratory disease. *Environmental Research*, **62**: 7-13.

Schwartz J. (1994). Air pollution and hospital admissions for the elderly in Detroit, Michigan. *American Review of Respiratory and Critical Care Medecine*, **150**: 648-655.

Schwartz J., Slater D., Larson T.V., Pierson W.E. & Koenig J.Q. (1993). Particulate air pollution and hospital emergency room visit for asthma in Seattle. *American Review of Respiratory Disease*, **147**: 826-831.

Sunyer J., Saez M., Murillo C., Castellsague J., Martinez F. & Anto J.M. (1993). Air pollution and emergency room admissions for chronic obstructive pulmonary disease: a 5-year study. *American Jounal of Epidemiology*; **137**: 701-705.

Wackter D.J. & Foster J.A. (1986). Industrial Source Complex (ISC) Dispersion Model. User´s Guide. 2nd Ed.

MODELIZAÇAO E SIMULAÇAO DA PRODUÇÃO DE BIOGAS A PARTIR DE R.S.U.

Fernando Ferreira Pato[1]
Prof. Dr. Licínio Ferreira[2]
Prof. Dr. Pedro Saraiva[2]

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Largo Marquês de Pombal
3000 Coimbra

RESUMO

O município de Coimbra não é excepção quando comparado com outras autarquias no que diz respeito às quantidades produzidas e composição física dos **R**esíduos **S**ólidos **U**rbanos (R.S.U.). De facto, verifica-se um aumento natural das quantidades de R.S.U. produzidas com especial evidência para os plásticos, vidro e papel. Relativamente à segunda fase do trabalho, o modelo matemático, proposto para simular a produção de biogás decorrente da decomposição biológica de R.S.U. num reactor à escala piloto, mostra-se bastante satisfatório muito embora seja de menor qualidade nos instantes iniciais dessa produção. Em termos de sensibilidade paramétrica, verifica-se que o caudal é o mais influente dos parâmetros estudados e que a influência dos parâmetros é máxima quando também é máxima a produção de biogás.

Palavras chave:
Biogás; R.S.U.; Modelo matemático; Simulação

1 - INTRODUÇÃO

O tratamento dos Resíduos Sólidos Urbanos é um dos problemas mais prementes que se coloca à sociedade actual e deverá ser encarado com bastante preocupação para que não se agudize em gerações futuras.

No presente trabalho faz-se uma breve exposição da situação actual dos R.S.U. no município de Coimbra, nomeadamente no que diz respeito a quantidades recolhidas e à caracterização física. Numa fase posterior apresenta-se um estudo de simulação de produção de biogás num reactor-piloto onde se processa a degradação biológica de resíduos domésticos vulgares (R.S.U.).

---

[1] Estudante finalista da licenciatura em Engenharia Química
[2] Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química

2 - SITUAÇÃO ACTUAL

Os R.S.U. são predominantemente constituídos por resíduos domésticos e comerciais e são vulgarmente designados por lixo (restos de comida, papeis, vidros, plásticos, embalagens, etc).

Nos gráficos seguintes, e segundo dados essencialmente fornecidos pela Câmara Municipal de Coimbra e pela **E**mpresa de **R**esíduos **S**ólidos **U**rbanos de **C**oimbra, S.A. (ERSUC), pode ver-se a evolução das quantidades de R.S.U. depositadas no aterro municipal assim como da sua caracterização física.

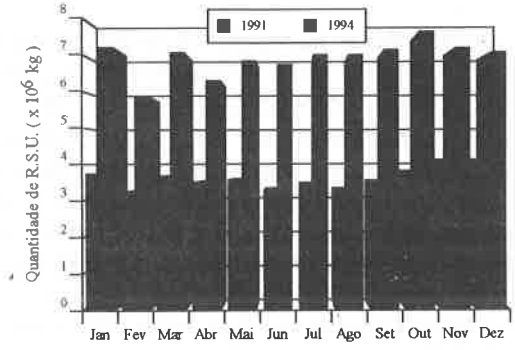


Fig 1 - Quantidade de R.S.U. depositados no aterro de Coimbra durante os meses de 1991 e 1994

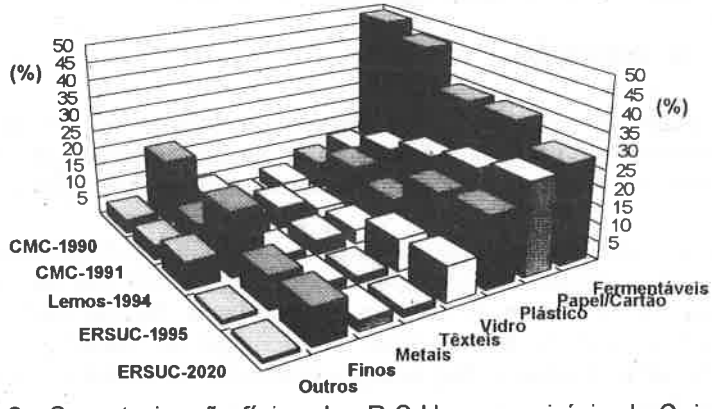


Fig 2 - Caracterização física dos R.S.U. no município de Coimbra

A diferença, em termos de grandeza, dos valores relativos a 1991 e 1994 deve-se não só ao aumento natural da quantidade de R.S.U.

produzidos pelos munícipes mas, essencialmente, ao maior número de municípios que passou a usar o referido aterro. A semelhança na sazonalidade exibida pelos valores relativos a ambos os anos deve-se sobretudo ao facto da produção de R.S.U. acompanhar a variação do consumo.

No que diz respeito à caracterização física, verifica-se uma tendência crescente na produção de plásticos, de vidro e de papel e cartão, e uma diminuição na produção de materiais fermentáveis. Esta foi também a evolução que se verificou, e que ainda se verifica, em países mais desenvolvidos.

3 - MODELIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Uma vez que, numa segunda fase deste trabalho, se pretende simular a produção de biogás resultante da decomposição biológica de R.S.U. num reactor à escala piloto, deve começar-se por sugerir um modelo matemático que, de algum modo, traduza a realidade física dos processos envolvidos na geração do referido biogás.

O modelo proposto é um modelo de células de mistura e é uma adaptação do modelo apresentado por Lee *et al.* (1993). As diferenças de ambos os modelos residem em questões relacionadas com o escoamento do líquido percolador e com os fenómenos de transporte que lhe estão associados.

Na figura 3 estão representadas, de uma forma sequencial, as diversas fases de decomposição dos R.S.U. em ambiente de anaerobiose.

Como se ilustra na figura 3, a decomposição dos R.S.U. inicia-se com a fase de hidrólise onde se processa a dissolução da matéria biodegradável (BDM). Esta transformação é descrita por uma lei cinética de primeira ordem:

$$\frac{d\,BDM_i}{dt} = - K_H\ BDM_i \qquad \textbf{(Eq.1)}$$

onde $(\ )_i$ significa o valor da respectiva variável na célula i.

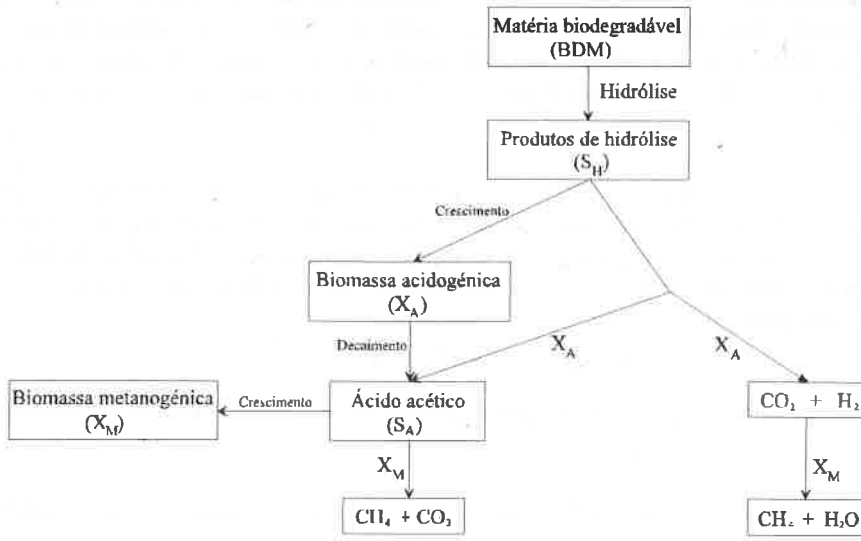


Fig 3 - Decomposição anaeróbica dos R.S.U.

Os produtos hidrolizados (S_H) são utilizados no crescimento da biomassa acidogénica (X_A) e na formação de diversos produtos intermédios quantificados em termos de ácido acético equivalente (S_A).

$$\frac{d\,S_{Hi}}{dt} = \frac{d\,BDM_i}{dt} - \frac{1}{Y_A}\,\frac{d\,X_{Ai}}{dt} + \frac{Q_i}{V_i}\left(S_{H\,i-1} - S_{Hi}\right) \qquad \textbf{(Eq. 2)}$$

Para traduzir o crescimento da biomassa usa-se, neste modelo, a equação cinética de Monod e efectuando balanços à biomassa na célula i fica:

$$\frac{d\,X_{Ai}}{dt} = \frac{\mu_A\,S_{Hi}\,X_{Ai}}{K_A + S_{Hi}} - Kd_A\,X_{Ai} + \frac{Q_i}{V_i}\left(X_{A\,i-1} - X_{Ai}\right) \qquad \textbf{(Eq. 3)}$$

$$\frac{d\,X_{Mi}}{dt} = \frac{\mu_M\,S_{Ai}\,X_{Mi}}{K_M + S_{Ai}} - Kd_M\,X_{Mi} + \frac{Q_i}{V_i}\left(X_{M\,i-1} - X_{Mi}\right) \qquad \textbf{(Eq. 4)}$$

A variação da quantidade de ácido acético também é obtida por um balanço à célula i:

$$\frac{d\,S_{Ai}}{dt} = Y_{AC}\left(\frac{(1 - Y_A)}{Y_A}\,\frac{\mu_A\,S_{Hi}}{K_A + S_{Hi}} + Kd_A\right) X_A - \frac{1}{Y_M}\,\frac{\mu_M\,S_{Ai}}{K_M + S_{Ai}} + \frac{Q_i}{V_i}\,(S_{Ai-1} - S_{Ai}) \qquad \textbf{(Eq. 5)}$$

Por outro lado, as taxas de produção de metano e dióxido de carbono são dadas pelas seguintes expressões:

$$\frac{d\,CH_4}{dt} = Y_{CH4}\,(1 - Y_M)\left(\frac{1}{Y_M}\,\frac{\mu_M\,S_{Ai}}{K_M + S_{Ai}}\right) X_{Mi} + Y_{CH4}\,Kd_M\,X_{Mi} + Y_{CH4/CO2}\left[(1 - Y_M)\,\frac{1}{Y_M}\,\frac{\mu_M\,S_{Ai}}{K_M + S_{Ai}} + Kd_M\right] X_{Mi} \qquad \textbf{(Eq. 6)}$$

$$\frac{d\,CO_2}{dt} = (1 - Y_{AC})\,(1 - Y_A)\left(\frac{1}{Y_A}\,\frac{\mu_A\,S_{Hi}}{K_A + S_{Hi}}\right) X_{Ai} + (1 - Y_{AC})\,Kd_A\,X_{Ai} + (1 - Y_{CH4})\,(1 - Y_M)\left(\frac{1}{Y_M}\,\frac{\mu_M\,S_{Ai}}{K_M + S_{Ai}}\right) X_M + (1 - Y_{CH4})\,Kd_M\,X_{Mi} - Y_{CH4/CO2}\left[(1 - Y_M)\,\frac{1}{Y_M}\,\frac{\mu_M\,S_{Ai}}{K_M + S_{Ai}} + Kd_M\right] X_{Mi} \qquad \textbf{(Eq. 7)}$$

Os valores de "input" usados no nossò trabalho foram, na sua maior parte, retirados do artigo de Lee *et al*, (1993). No entanto, nesse artigo não são indicados cinco dos parâmetros necessários à resolução numérica das equações do modelo; nomeadamente, os valores das taxas específicas máximas de crescimento (μ_A e μ_M), do caudal (Q), do número de células de mistura (J) e ainda do coeficiente de rendimento de formação de metano a partir de CO_2 ($Y_{CH4/CO2}$). Sendo assim, os valores de μ_A e μ_M foram retirados de outras fontes bibliográficas (Gujer and Zehnder, 1983) e (Moletta *et al*, 1986), respectivamente. Quanto ao número de células de mistura, Straub e Lynch, (1982) sugerem que se use J=4 e foi esse o valor de partida para a

resolução numérica (mais tarde verificou-se ser este o valor mais adequado). No que respeita ao valor do caudal e de $Y_{CH4/CO2}$, foi feita uma estimativa usando uma "package" disponível no Laboratório de Cálculo Automático do Departamento de Engenharia Química - GREG - a partir dos valores experimentais apresentados no referido trabalho de Lee *et al* (1993).

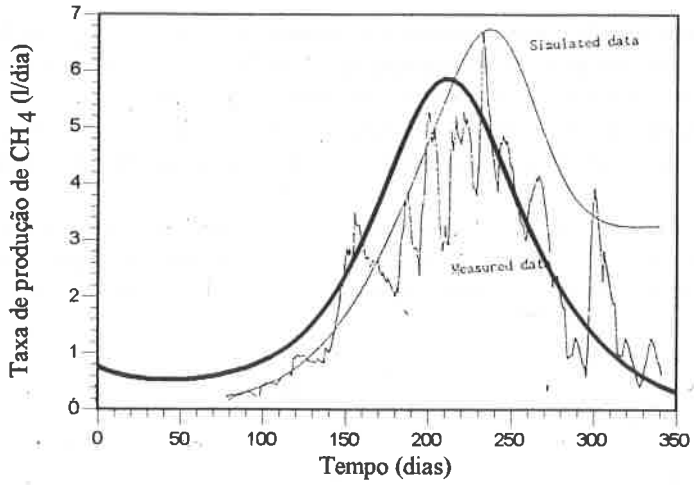
Os valores usados na resolução numérica das equações do modelo encontram-se na tabela I.

Tabela I - Valores de "input" da simulação

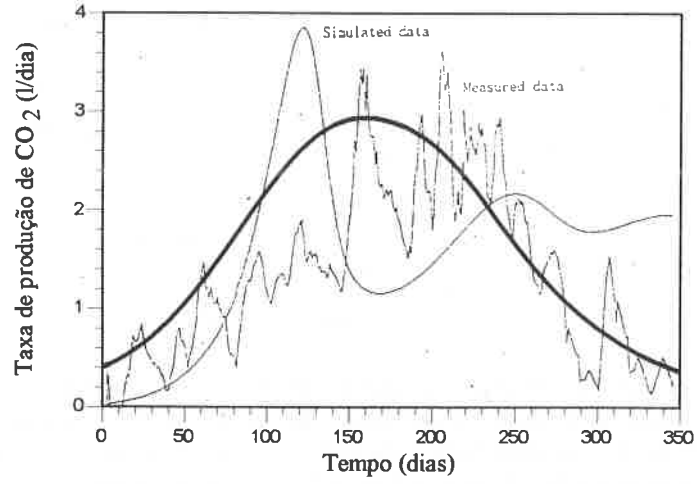
Parâmetro	Simulação	Unidades
Volume do reactor	0,0919	m^3
Q (caudal)	6.7×10^{-4}	m^3 / dia
Peso específico (base seca)	381	kg / m^3
BDM_0	145,542	kg BDM / kg lixo seco
$S_{H\,0}$	28	kg / m^3
$X_{A\,0}$	0.020	kg / m^3
$X_{M\,0}$	0.020	kg / m^3
$S_{A\,0}$	1.0	kg / m^3
μ_A	0.155	dia^{-1}
μ_M	0.138	dia^{-1}
Y_A	0.14	-
Y_M	0.039	-
Y_{AC}	0.67	-
Y_{CH4}	0.65	-
$Y_{CH4/CO2}$	0.133	-
K_H	0.0008	dia^{-1}
K_A	4.5	kg / m^3
K_M	10.0	kg / m^3
$K_{d\,A}$	0.10	dia^{-1}
$K_{d\,M}$	0.022	dia^{-1}

4 - RESULTADOS

Nos gráficos apresentados de seguida representam-se os valores experimentais obtidos por Lee *et al*, (1993) assim como os valores previstos pelo modelo sugerido pelos mesmos autores, e ainda os valores previstos pelo nosso modelo (curva azul a cheio).



(a)



(b)

Fig 4 (a) e (b) - Taxa de produção de biogás (CH_4 e CO_2) a partir de R.S.U.

Da análise dos referidos gráficos, verifica-se que os valores previstos pelo nosso modelo estão, na sua generalidade, mais próximos daqueles que se verificaram na experiência, muito embora essa previsão seja de menor qualidade nos instantes iniciais.

5 - ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

Uma vez que a bibliografia que serviu de base à elaboração deste trabalho não incluia os valores de alguns dos parâmetros de simulação que

já foram referidos, nomeadamente os valores de Q e $Y_{CH4/CO2}$, achou-se por bem fazer um estudo da influência que cada um deles tem na taxa de produção de metano. Paralelamente analiza-se também o efeito que o volume das células de mistura, ou seja o número de células que se assume no modelo matemático, e o parâmetro S_{A0} têm na produção de biogás.

As figuras seguintes mostram a influência que cada um dos parâmetros referidos anteriormente tem na taxa de produção de metano. Esta influência é traduzida pela sensibilidade - $\mathbf{S_j}$ - que não é mais do que:

$$S_j = \frac{\partial\left[dCH4/dt\right]}{\partial P_j} \qquad \textbf{(Eq.8)}$$

onde os parâmetros 1, 2, 3 e 4 correspondem a Q, V_i, $Y_{CH4/CO2}$ e S_{A0} respectivamente.

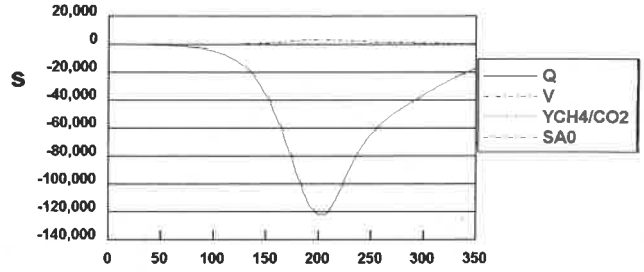


Fig 5 - Sensibilidades paramétricas

Da análise do gráfico anterior podemos concluir que o caudal é o parâmetro que mais influencia a razão de produção de metano e nos gráficos seguintes apresentam-se as sensibilidades individuais para que se possa fazer uma análise comparativa da influência dos restantes parâmetros.

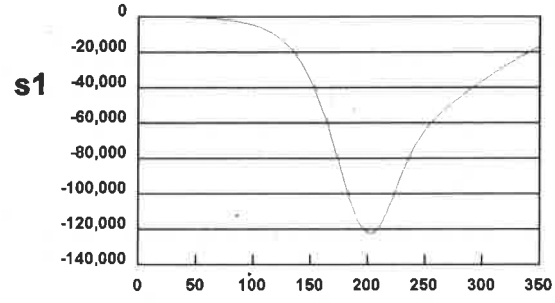


Fig 6 - Sensibilidade do caudal

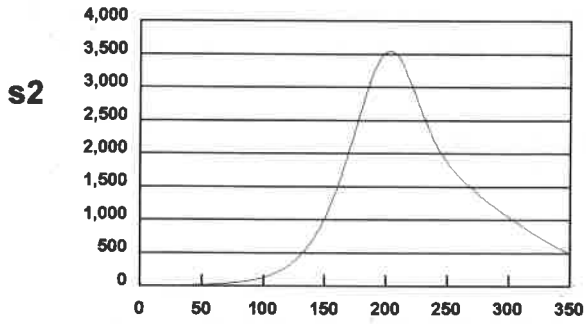


Fig 7 - Sensibilidade do volume das células de mistura

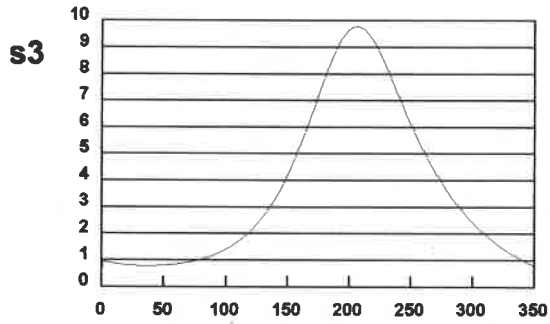


Fig 8 - Sensibilidade da razão de produção de metano a partir de CO_2

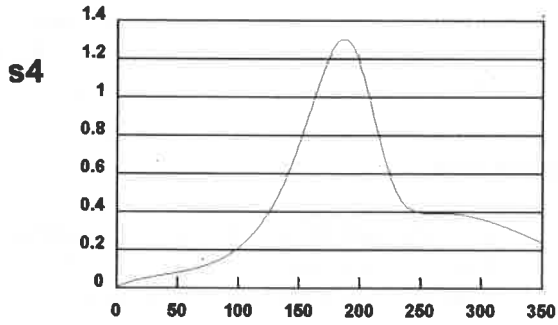


Fig 9 - Sensibilidade da quantidade inicial de ácido acético equivalente

Para concluir, pode dizer-se que o papel dos parâmetros V, $Y_{CH4/CO2}$ e S_{A0} é muito menos representativo relativamente ao do caudal, muito embora seja de notar a influência que o número de células de mistura assume nos resultados da resolução numérica do modelo matemático. Por outro lado, verifica-se que a maior influência de todos os parâmetros se faz notar cerca do dia 210, o que de algum modo se esperava uma vez que é também por essa altura que a razão de produção de metano é máxima.

Resta ainda referir a importância que este tipo de estudo, quer de simulação quer de estudos laboratoriais à escala piloto, tem na previsão da produção de biogás em aterros sanitários e, por consequência, na fase de projecto dos referidos aterros.

6 - NOMENCLATURA

		Unidades
BDM		kg BDM/kg lixo seco
K_A	Constante de "meia velocidade" da biomassa acidogénica	kg / m^3
$K_{d\,A}$	Taxa específica de decaímento da biomassa acidogénica	dia^{-1}
$K_{d\,M}$	Taxa específica de decaímento da biomassa metanogénica	dia^{-1}
K_H	Constante de hidrólise	dia^{-1}
K_M	Constante de "meia velocidade" da biomassa metanogénica	kg / m^3
Q	Caudal	m^3 / dia
S_A	Concentração de substrato (ácido acético)	kg / m^3
S_H	Concentração de substrato (produtos hidrolisados)	kg / m^3
X_A	Concentração de biomassa acidogénica	kg / m^3
X_M	Concentração de biomassa metanogénica	kg / m^3
V	Volume	m^3
Y_A	Coeficiente de rendimento da biomassa acidogénica	-
Y_{AC}	Coeficiente de rendimento de produção de ácido acético	-
Y_{CH4}	Coeficiente de rendimento de produção de metano	-
$Y_{CH4/CO2}$	Coeficiente de rendimento de formação de metano a partir de CO_2	-
Y_M	Coeficiente de rendimento da biomassa metanogénica	-
μ_A	Taxa específica máxima de crescimento da biomassa acidogénica	dia^{-1}
μ_M	Taxa específica máxima de crescimento da biomassa metanogénica	dia^{-1}

7 - BIBLIOGRAFIA

GUJER, W. and ZEHNDER, A.J.B. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat.Sci.Tech.* **15**, 127-167.

LEE, J.J. *et al* 1993. Computer and experimental simulations of the production of methane gas from municipal solids waste. *Wat. Sci. Tech.* **27**, 225-234.

LEMOS, L. J. L. *et al* 1994. O problema dos RSU na Região Centro - Contributos para uma solução (versão preliminar). Universidade de Coimbra.

MOLETTA, R. *et al* 1986. Dynamic modelling of anaerobic digestion. *Wat. Res.* **20**, nº 4, 427-434.

STRAUB, W. A. and LYNCH, D. R. 1982. Midels of landfill leaching organic strength. *Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE* **108**, 251-268.

CO-COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS LENHO-CELULÓSICOS COM LAMAS DE ETAR

ANA M. RODRIGUES (3), LUÍS J. FERREIRA (3), ANA L. FERNANDO (2), J. SANTOS OLIVEIRA (1)

SUMÁRIO

No presente trabalho procedeu-se à co-compostagem com lamas de ETAR, de três materiais tipicamente lenho-celulósicos, Sorgo Sacarino, Sorgo Forrageiro e Miscanthus, tendo por objectivo verificar com qual deles se obteria o melhor composto do ponto de vista da qualidade agronómica e ambiental. O ensaio durou 6 meses, tendo sido feitas colheitas e análises mensalmente. Determinaram-se os graus de humificação e de higienização do produto final, bem como a perda de massa referente ao processo. Avaliou-se ainda a influência de um inóculo de lamas secundárias da ETAR de uma fábrica de pasta de papel. Tendo em conta os parâmetros acima mencionados e ainda a razão C:N e o grau de estabilização da matéria orgânica dos compostos finais, verificou-se que todos eles apresentam boas características como fertilizantes/correctores orgânicos, embora os de Sorgo Sacarino e Forrageiro se destaquem pelas suas razões C:N de11.52 e 12.95 e teor em Húmus de 10.53 e 13.74, respectivamente.

Palavras chave: Resíduos Lenho-celulósicos; Lamas ; Co- Compostagem; Relação C:N ; Humificação ; Qualidade.

1 - INTRODUÇÃO

A compostagem é um processo controlado de estabilização e humificação da matéria orgânica, no qual esta é transformada num produto final razoavelmente estável e homogéneo. Compostos com origem em resíduos vegetais têm muitas vantagens, pois no metabolismo da componente lenho-celulósica são formados produtos secundários, que indirectamente podem beneficiar o crescimento das plantas, tais como antibióticos. O metabolismo da lenhina pode conduzir à formação de polimeros complexos de ác. húmicos e fúlvicos. Isto pode ser importante na formação da estrutura do solo, pois as argilas apresentam afinidades para com estas substâncias.

Tendo em conta que a maioria dos solos portugueses apresenta fortes carências em matéria orgânica, pHs muito baixos e problemas estruturais graves, é da maior importância a aplicação de bons correctores de solo e de fertilizantes de boa qualidade agronómica, que permitam bons níveis de productividade, e que garantam a ausência de riscos para a saúde pública.

(1)Professor Catedrático GDEH/FCT/UNL; tel:2954464 ext 1701; fax:2954461
(2)Assistente Estagiária GDEH/FCT/UNL; tel:2954464 ext 1703; fax:2954461
(3)Colaboradores GDEH/FCT/UNL; tel:2954464 ext 1703; fax:2954461

Tendo em vista uma gestão integrada de resíduos, a compostagem de materiais que possibilitem a obtenção de um produto com as características acima mencionadas, como é o caso dos resíduos das plantas utilizadas neste ensaio, torna-se assim do maior interesse.

A opção pela co-compostagem destes materiais com lamas de ETAR deveu-se ao facto de, em ensaios anteriores (Rodrigues *et al.*,1992), se ter concluído que, sendo a elevada razão C:N dos resíduos um factor limitante do processo, haveria necessidade de lhes adicionar uma fonte de N. A escolha das lamas como aditivo resulta também de ensaios anteriores (Rodrigues *et al.*,1995),tendo ainda a ver com a facilidade de obtenção das mesmas e com a possibilidade de, através deste processo, diminuir os danos ambientais que estas podem originar, se incorrectamente tratadas.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - substratos e inóculo

Os resíduos usados neste ensaio foram originados por plantas colhidas em talhões com os seguintes níveis de adubação: 100 Kg N/ha no caso dos Sorgos Sacarino e Forrageiro, e 120 Kg N/ha no caso do Miscanthus, localizados no *Campus* da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte de Caparica.

As lamas utilizadas como fonte de N são resultantes do tratamento biológico de águas residuais domésticas, e foram recolhidas na ETAR de Beirolas, em Lisboa.

O inóculo usado consistiu em lamas resultantes do tratamento secundário de águas residuais de uma fábrica de pasta de papel. A escolha deste tipo de lamas baseou-se na presença de microrganismos facultativos capazes de degradar a celulose.

2.2 - procedimento experimental

Os resíduos originados pelas três plantas foram previamente destroçados num destroçador de detritos vegetais, de modo a obter o estado particulado desejado, as lamas da ETAR de Beirolas foram secas ao ar e posteriormente moídas no mesmo destroçador.

O ensaio decorreu em reactores cúbicos com a capacidade de 125 dm^3 construídos para o efeito, de modo a permitir o arejamento e o revolvimento eficazes do seu conteúdo. Foram preparados reactores referentes aos controlos, onde foram colocados resíduos, sem qualquer adição de lamas e inóculo. Noutros reactores, com conteúdo igual aos anteriores, foram adicionadas 100 g de inóculo, de modo a poder estudar o efeito do mesmo. Finalmente nos reactores onde decorreu o processo de co-compostagem, foram colocadas as misturas dos materiais com lamas e inóculo, cada uma nas proporções necessárias à obtenção de uma razão C:N inicial de cerca

de 30 e humidade de cerca de 60%.

Tentou-se em todos os reactores, ter igual volume de ar disponível, de modo a proporcionar as mesmas condições de arejamento no seu interior.
Ao longo do ensaio, que decorreu à temperatura ambiente, procedeu-se periodicamente à humidificação e ao revolvimento dos materiais, de modo a manter as condições de aerobiose necessárias ao bom desenrolar do processo. Durante os 6 meses deste trabalho, foram colhidas amostras nas seguintes datas: T_1-04.07.95; T_2-04.08.95; T_3-05.09.95; T_4-17.10.95; T_5-29.11.95; T_6-27.11.95.

As determinações calorimétricas, microbiológicas e das substâncias húmicas, foram realizadas no início (T_0-22.04.95), no meio (T_3) e no final (T_6), do ensaio.

2.3 - métodos analíticos

As determinações dos parâmetros químicos foram feitas do seguinte modo:

Humidade - Secagem a 103 ± 2°C em estufa eléctrica (WTC binder), até peso constante. **Mat. Min. Tot.** - Diferença de peso após calcinação a 550 ± 50°C, em mufla (Cassel). **Mat. Org. Tot.**- Diferença entre 100 e a Mat. Mineral Total. **C Total** - Usando o factor 1/1.18 para a conversão da Mat. Orgânica em Carbono. **N Total** - Método Kjeldahl, num aparelho Kjeldahl (Tecator 1002). **P Total** - Método do Ác. Ascórbico após digestão ácida, e leitura espectrofotométrica (Shimadzu UV-120-11), a 880nm. **Celulose**- Método de Belluci. **pH** - Leitura com medidor de pH, numa suspensão de 1:5 em água destilada. **Metais** - Espectrofotometria de Abs. Atómica (UNICAM-939 AA). **C Húmico Tot.** - Método do dicromato após tripla extracção das substâncias húmicas com pirofosfato de sódio. **C Fúlvico** - Método do dicromato após precipitação dos ác. húmicos e posterior centrifugação. **Húmus Tot.** - Usando o factor 1.726 para conversão do CHT em Húmus Total. **Ác. Fúlvicos** - Razão entre o C Fúlv. e o CHT. **Ác. Húmicos** - Diferença entre 100 e os Ác Fúlvicos.

O poder calórico foi determinado usando um calorímetro adiabático (Parr adiabatic Calorimeter).

As análises microbiológicas foram feitas de acordo com a metodologia indicada na 18ª edição do "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1992).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização inicial dos materiais utilizados no ensaio é apresentada na tabela I. Foi com base nestes resultados, que se calcularam as proporções dos três resíduos e de lamas a colocar dentro dos respectivos reactores, de modo a obter-se os valores iniciais de C:N=30 e humidade aproximadamente de 60%.

Tabela I. Caracterização dos materiais

	Humidade (%)	Mat. Mineral (% ms)	Mat. Orgânica (% ms)	Carbono (% ms)	Azoto (% ms)	C:N
Sorgo Sacarino	57.18	16.22	83.78	46.55	0.62	75.06
Sorgo Forrageiro	9.87	30.00	70.00.	38.89	0.47	82.73
Miscanthus	7.65	38.72	61.28	34.04	0.14	238.95
Lamas	9.60	30.22	69.78	38.77	4.49	8.63
Inóculo	87.12	27.13	72.87	40.48	4.31	9.39

Valores médios de três análises. ms - Matéria seca.

3.1 - ensaios sem adição de lamas

Para os três tipos de materiais, foram efectuados dois ensaios sem adição de lamas, um apenas com os resíduos lenho-celulósicos e outro com a adição do inóculo a cada um deles. Os resultados destes ensaios são apresentados na tabela II.

Tabela II. Caracterização do material compostado com e sem inóculo no início e no final do processo

	S. SACARINO			S. FORRAGEIRO			MISCANTHUS		
	T_0[a]	T_6		T_0	T_6		T_0	T_6	
		S/In[b].	C/In.		S/In.	C/In.		S/In.	C/In.
Humidade (%)	48.15	63.63	59.87	45.36	68.50	61.45	53.74	65.33	67.07
Mat. Min. (% ms)	8.85	16.58	16.77	6.55	10.30	11.36	3.56	6.15	5.66
Mat. Org. (% ms)	91.15	83.42	83.23	93.45	89.70	88.64	96.44	93.85	94.34
Carbono (% ms)	50.64	46.35	46.24	51.92	49.83	48.93	53.58	52.14	52.28
Azoto (% ms)	0.68	1.70	1.93	0.50	0.96	1.16	0.24	0.40	0.65
C:N	74.95	27.32	23.96	103.8	52.13	42.06	224.5	129.4	80.43
Celulose (% ms)	42.78	34.51	30.73	44.50	39.77	37.71	49.65	43.94	47.37
Fósforo (% ms)	0.28	0.66	0.72	0.23	0.40	0.33	0.05	0.15	0.03
pH	8.05	8.25	8.22	8.05	8.34	8.18	7.10	7.38	7.32
C Húm.Tot. (% ms)	4.82	6.74	5.40	2.84	4.09	4.93	0.85	2.24	1.38
C Fúlvico (% ms)	1.75	0.75	0.00	1.94	1.22	0.00	0.74	0.65	0.31
Húmus (% ms)	8.32	11.63	9.33	4.90	7.06	8.51	1.47	3.87	2.38
Ác. Húm. (% CHT)	63.64	88.87	100.0	31.63	70.19	100.0	25.00	70.98	77.54
Ác. Fúlv. (% CHT)	36.36	11.13	0.00	68.37	29.81	0.00	75.00	29.02	22.46

[a] Ver Métodos para as datas. [b] Inóculo

A análise destes resultados terá que ter em conta as diferenças entre as C:N iniciais específicas de cada um destes substratos, pois estas condicionam toda a evolução do processo (Rodrigues, A.M. e Ferreira,L.J.,1982). Verifica-

-se que a remoção da matéria orgânica não foi significativa em qualquer dos casos, quer na presença quer na ausência de inóculo. Esta remoção foi essencialmente de carbono de origem celulósica, com particular evidência no caso dos Sorgos, acentuando-se esta diferença na presença do inóculo. Relativamente ao azoto, houve um aumento efectivo do seu teor, sendo este mais relevante na modalidades com inóculo. Pelos motivos atrás indicados, verificou-se uma forte diminuição da razão C:N dos três compostos, atingindo esta o seu valor mais baixo no caso do Sorgo Sacarino com inóculo. A maturação destes compostos , não foi tão rápida quanto desejável, justificando-se em pleno a utilidade da adição de lamas, como seria teoricamente esperado (Jackson *et al.*,1992), o que se confirma pelos ainda baixos teores em substâncias húmicas. A presença de inóculo não acelerou esta maturação.

3.2 - ensaios com lamas

A eficiência da utilização de lamas na compostagem dos três resíduos foii testada como indicado nos Métodos. Os resultados da experiência de co-compostagem, obtidos com o Sorgo Sacarino, Sorgo Forrageiro e Miscanthus são apresentados respectivamente nas tabelas III, IV e V. Partindo de uma C:N corrigida de cerca de 30, verifica-se em todos os casos um aumento em N, P e K no composto final, uma efectiva remoção de matéria orgânica, sendo uma parte significativa desta remoção sob a forma de celulose, o que indicía ter acontecidò forte actividade celulolítica. As baixas razões C:N finais atingidas e a sua variação não significativa nos últimos tempos revelam que se produziu um material estável e já com alguma maturação. Esta é sublinhada pelo aumento do teor em húmus e pelo incremento dos ácidos húmicos em oposição aos ácidos fúlvicos.

Foram também recolhidos dados relativamente à perda de matéria seca e à sua variação percentual nos diversos tempos, bem como do volume de material. Conforme mostram os gráficos I a V, verifica-se a tendência esperada para um processo desta natureza, no sentido da redução da matéria seca bem como do volume. O período de tempo em que ocorreu a fase de mineralização foi sensivelmente entre os 0 e os 106 dias (no caso dos Sorgos, pois no Miscanthus esta fase ainda se prolongou). Isto é perceptível pelas variações já pouco acentuadas da razão C:N e na perda percentual de matéria seca (gráfico II). Após esta fase seguiu-se a fase de humificação onde a matéria orgânica foi transformada em substâncias húmicas especialmente de elevado peso molecular (ác. húmicos).

Os gráficos I e II confirmam que a utilização de lamas veio aumentar o desempenho da actividade microbiana, pois evitou que o processo decorresse ao ritmo da reintrodução de alguns nutrientes no ciclos metabólicos. O gráfico II mostra ainda que é logo nos primeiros 43 dias que se dá a maior redução da matéria seca, e confirma que o composto se encontra estabilizado.

Tabela III. Composto óbtido com Sorgo Sacarino

Caracterização da Biomassa	Datas das Colheitas						
	T_0 [a]	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
Com Lamas							
Humidade (%)	24.28	45.02	62.45	52.34	52.83	52.96	56.03
Mat. Mineral (% ms)	12.70	21.92	29.18	32.88	33.18	34.91	33.43
Mat. Orgânica (% ms)	87.30	78.09	70.82	67.13	66.83	65.10	66.57
Carbono (% ms)	48.50	43.39	39.35	37.29	37.13	36.17	36.99
Azoto (% ms)	1.49	2.17	2.97	3.08	3.22	3.25	3.21
C/N	32.55	20.01	13.25	12.11	11.53	11.13	11.52
Celulose (% ms)	38.57	30.55	28.56	25.83	25.76	25.40	25.82
Fósforo (% ms)	0.54	1.16	1.79	1.81	1.83	2.09	2.06
pH	8.18			7.5			8.02
C. Húm. Total(% ms)	5.15			5.83			6.10
C. Fúlvico (% ms)	3.31			3.17			2.47
Húmus (% ms)	8.89			10.07			10.53
Ác. Húmicos (% CHT)	35.80			45.63			59.61
Ác. Fúlvicos (% CHT)	64.20			54.37			40.39
Controlo [b]							
Humidade (%)	48.15	57.87	67.94	46.54	64.52	55.95	63.63
Mat. Mineral (% ms)	8.25	11.61	12.11	15.19	15.74	14.71	16.58
Mat. Orgânica (% ms)	91.15	88.39	87.89	84.81	84.26	85.29	83.42
Carbono (% ms)	50.64	49.11	48.83	47.11	46.81	47.38	46.35
Azoto (% ms)	0.68	0.57	1.26	1.22	1.70	1.48	1.70
C/N	74.95	86.49	38.65	38.68	27.50	31.92	27.32
Celulose (% ms)	42.78	38.72	34.59	33.68	34.74	35.08	34.51
Fósforo (% ms)	0.28	0.42	0.49	0.49	0.59	0.58	0.66
pH	8.05			8.02			8.25
C. Húm. Total(% ms)	4.82			6.14			6.74
C. Fúlvico (% ms)	1.75			1.20			0.75
Húmus (% ms)	8.32			10.60			11.63
Ác. Húmicos (% CHT)	63.64			80.47			88.87
Ác. Fúlvicos (% CHT)	36.36			19.53			11.13

[a] Ver Métodos para as datas. [b] Material sem lamas e sem inóculo.

A análise calorimétrica efectuada, revela um acentuado decréscimo do valor calórico dos compostos onde foram adicionadas lamas relativamente aos controlos, o que confirma a maior actividade biológica na remoção de matéria orgânica com este aditivo. Estes resultados são apresentados na tabela VI.

"As lamas podem conter no máximo, os teores em metais pesados fixados por uma directiva da CE. De acordo com Sequreira *et al.* (1983), estes metais pesados, particularmente o zinco e o cobre podem constituir factores de risco" (Rodrigues, A.M. *et al.*, 1995). Os resultados da monitorização do teor em metais nos três compostos são apresentados na tabela VII. De acordo com Ribeiro *et al.* (1994), o maior problema surge em relação ao cádmio cujos elevados teores não permitem uma classificação aceitável.

Tabela IV. Composto obtido com Sorgo Forrageiro

Caracterização da Biomassa	Datas das Colheitas						
	T_0 [a]	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
Com Lamas							
Humidade (%)	34.90	57.89	61.05	61.84	58.85	58.41	61.51
Mat. Mineral (% ms)	11.18	23.72	25.01	29.20	28.26	29.49	29.57
Mat. Orgânica (% ms)	88.82	76.28	79.99	70.80	71.74	70.51	70.43
Carbono (% ms)	49.34	42.38	41.66	39.33	39.85	39.17	39.13
Azoto (% ms)	1.67	2.95	2.90	2.99	2.90	3.17	3.02
C:N	29.62	14.37	14.37	13.17	13.72	12.37	12.95
Celulose (% ms)	39.82	36.07	28.03	26.98	26.33	26.19	26.21
Fósforo (% ms)	0.60	1.28	1.35	1.54	1.59	1.68	1.81
pH	7.05			6.45			6.75
C. Húm. Total(% ms)	6.30			7.36			7.96
C. Fúlvico (% ms)	3.54			3.96			3.31
Húmus (% ms)	10.87			12.70			13.74
Ác. Húmicos (% CHT)	43.81			46.20			58.42
Ác. Fúlvicos (% CHT)	5619			53.80			41.58
Controlo [b]							
Humidade (%)	45.36	63.89	59.11	57.32	66.89	63.17	68.50
Mat. Mineral (% ms)	6.55	8.84	14.17	9.85	13.51	12.17	10.30
Mat. Orgânica (% ms)	93.45	91.16	85.83	90.15	86.49	87.83	89.70
Carbono (% ms)	51.92	50.64	47.69	50.09	47.38	48.79	49.83
Azoto (% ms)	0.50	0.69	0.78	0.84	0.68	0.96	0.96
C:N	103.88	73.61	61.48	59.56	69.84	50.84	52.13
Celulose (% ms)	44.50	44.70	41.77	40.94	42.07	42.23	39.77
Fósforo (% ms)	0.23	0.26	0.58	0.28	0.44	0.36	0.40
pH	8.05			8.32			8.34
C. Húm. Total(% ms)	2.84			3.06			4.09
C. Fúlvico (% ms)	1.94			1.64			1.22
Húmus (% ms)	4.90			5.29			7.06
Ác. Húmicos (% CHT)	31.63			34.46			70.19
Ác. Fúlvicos (% CHT)	68.37			65.54			29.81

[a] Ver Métodos para as datas. [b] Ver tabela III .

Relativamente ao crómio, poder-se-iam classificar os compostos como sendo do tipo B, com excepção do Sorgo Forrageiro que pode ser do tipo A. Os presentes resultados mostram que as sugestões de Sequeira (1994), referidas em publicação anterior (Rodrigues,A.M. *et al.*, 1995), continuam a ser válidas.

Os resultados das análises microbiológicas são apresentados na tabela VIII. Constata-se que a qualidade microbiológica final do composto, no que diz respeito a organismos fecais, apresenta valores muito próximos dos obtidos para substratos semelhantes (Strauch,1987). A redução destes microrganismos indicadores, foi essencialmente devida a factores de competição, pois não foram atingidas temperaturas termofílicas de higienização.

Tabela V. Composto obtido com Miscanthus

Caracterização da Biomassa	Datas das Colheitas						
	T_0 [a]	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
Com Lamas							
Humidade (%)	34.64	57.46	64.61	59.56	63.09	64.75	65.21
Mat. Mineral (% ms)	11.03	13.86	17.51	19.82	21.62	21.28	22.23
Mat. Orgânica (% ms)	88.97	86.14	82.49	80.18	78.38	78.72	77.77
Carbono (% ms)	49.43	48.86	45.83	44.55	43.55	43.74	43.21
Azoto (% ms)	1.84	1.88	2.20	2.18	2.11	2.57	2.58
C:N	26.86	25.99	20.83	20.44	20.64	17.02	16.75
Celulose (% ms)	41.33	37.31	35.58	32.75	31.70	30.89	32.50
Fósforo (% ms)	0.61	0.72	0.93	0.81	0.96	1.35	1.39
pH	8.63			6.86			6.66
C. Húm. Total(% ms)	3.51			4.65			5.32
C. Fúlvico (% ms)	3.26			3.24			1.72
Húmus (% ms)	6.05			8.02			9.18
Ác. Húmicos (% CHT)	7.12			30.32			67.67
Ác. Fúlvicos (% CHT)	92.88			69.68			32.33
Controlo [b]							
Humidade (%)	53.74	55.63	70.08	58.57	60.57	59.70	65.33
Mat. Mineral (% ms)	3.56	3.85	4.70	4.45	5.99	4.86	6.15
Mat. Orgânica (% ms)	96.44	96.15	95.30	95.55	94.01	95.14	93.85
Carbono (% ms)	53.58	53.42	52.95	53.09	52.23	52.86	52.14
Azoto (% ms)	0.24	0.34	0.49.	0.38	0.42	0.51	0.40
C:N	224.53	157.12	107.03	139.46	125.07	104.59	129.40
Celulose (% ms)	49.65	50.36	49.75	46.68	49.65	49.15	43.94
Fósforo (% ms)	0.05	0.06	0.08	0.10	0.13	0.08	0.15
pH	7.1			7.13			7.38
C. Húm. Total(% ms)	0.85			2.09			2.24
C. Fúlvico (% ms)	0.74			0.72			0.65
Húmus (% ms)	1.47			3.61			3.87
Ác. Húmicos (% CHT)	25.00			65.55			70.98
Ác. Fúlvicos (% CHT)	75.00			34.45			29.02

[a] Ver Métodos para as datas. [b] Ver tabela III.

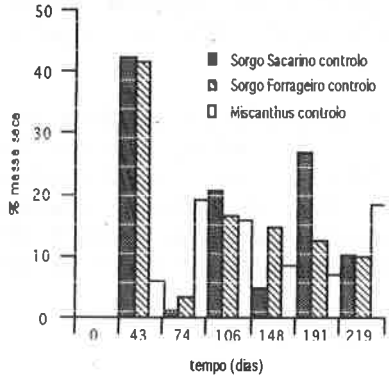


Gráfico I. Variação percentual da perda de massa

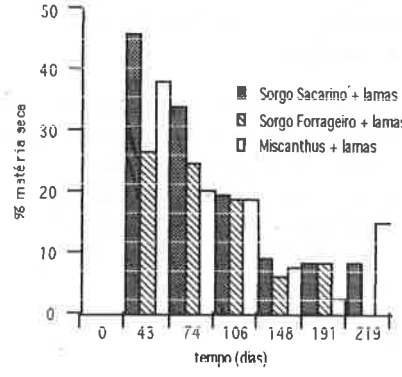


Gráfico II. Variação percentual da perda de massa

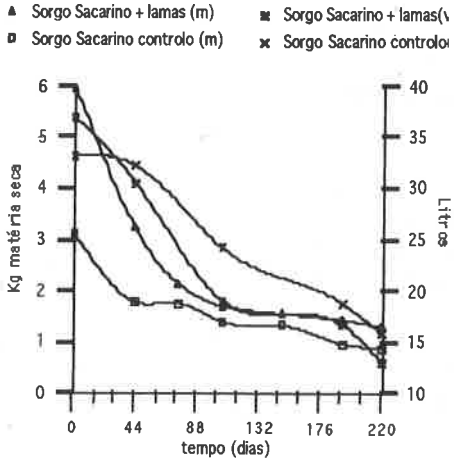


Gráfico III. Evolução da massa de matéria seca (m) e do volume (v) ao longo do tempo

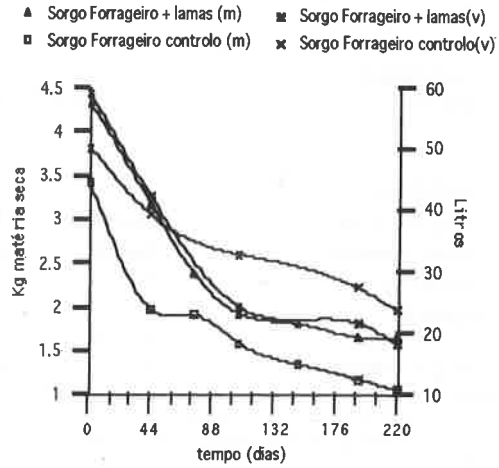


Gráfico IV. Evolução da massa de matéria seca (m) e do volume (V) ao longo do tempo

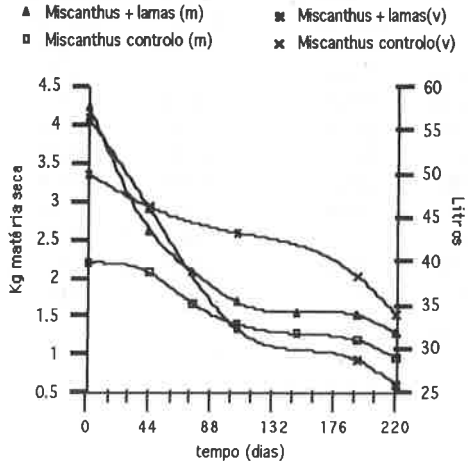


Gráfico V. Evolução da massa de matéria seca (m) e do volume (v) ao longo do tempo

Tabela VI. Valor calórico dos materiais compostados com e sem lamas

Valor calórico cal/g ms	Datas das colheitas		
	T_0[a]	T_3	T_6
Com lamas			
Sorgo Sacarino	4088.06	3628.95	3404.86
Sorgo Forrageiro	4325.02	3831.79	3686.07
Miscanthus	4277.42	4082.6	3894.54
Controlo [b]			
Sorgo Sacarino	4079.46	4065.4	4105.6
Sorgo Forrageiro	4087.49	4015.97	3744.16
Miscanthus	4183.48	4092.01	4379.34

[a] Ver Métodos para as datas. [b] Ver tabela III.

Tabela VII. Teor em metais nos Compostos obtidos com lamas

Teor em metais (mg/Kg ms)	**Sorgo Sacarino**		**Sorgo Forrageiro**		**Miscanthus**	
	T_0[a]	T_6	T_0	T_6	T_0	T_6
Ca	36035.25	126420	15587.50	68028.75	32906.50	94494
Mg	2918	4457.25	1705.50	3893.25	2479	3247.75
Na	2953.25	2512.75	6364.25	2929	6460.25	2526.25
K	5826.25	13806	6041.25	14367.25	4937	3723
Fe	1153.69	3900.03	1038.96	2212.90	1276.24	3118.90
Mn	27.59	103.30	35.98	93.63	37.68	123.60
Cu	13.83	180.83	42.28	93.18	57.24	145.91
Zn	219.82	424.50	170.09	314.25	242.49	466.48
Ni	8.10	22.98	6.33	10.02	10.70	19.58
Pb	nd	4.13	nd	0.58	nd	1.03
Cr	70.39	248.88	50.09	122.30	76.12	201.90
Cd	6.55	33.75	4.45	16.53	7.24	46.18

nd - Não detectado. [a] Ver Métodos para as datas.

Tabela VIII. Evolução da qualidade microbiológica do Composto obtido com os três materiais

NMP/g mf	Sorgo Sacarino		Sorgo Forrageiro		Miscanthus	
	T_0[a]	T_6	T_0	T_6	T_0	T_6
Com lamas						
Coliformes totais	$4.6x10^6$	$1.4x10^4$	$1.1x10^8$	$1.2x10^3$	$1.1x10^6$	$1.7x10^4$
Coliformes fecais	$7.0x10^3$	$3.9x10^3$	<1	$2.0x10^2$	<1	$6.5x10^3$
Estreptococos totais	$2.4x10^7$	$1.8x10^6$	$2.1x10^8$	$1.3x10^6$	$1.5x10^9$	$2.1x10^6$
Estreptococos fecais	$1.1x10^{12}$	$5.8x10^3$	$1.5x10^8$	$1.5x10^4$	$9.3x10^7$	$1.2x10^4$
Clostridium	$1.1x10^6$	$1.4x10^4$	$4.6x10^7$	$6.3x10^4$	$4.6x10^7$	$1.3x10^5$
Controlo [b]						
Coliformes totais	$2.4x10^7$	<1	$2.4x10^4$	<1	$1.1x10^5$	<1
Coliformes fecais	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Estreptococos totais	$2.4x10^7$	$2.4x10^4$	$1.1x10^9$	$2.4x10^4$	$1.1x10^7$	$2.4x10^4$
Estreptococos fecais	$2.4x10^6$	$3.0x10^2$	$1.1x10^9$	$1.5x10^3$	$1.5x10^6$	<1
Clostridium	$2.4x10^4$	$9.3x10^3$	$2.1x10^5$	$9.3x10^3$	$2.4x10^5$	$2.3x10^3$

[a] Ver Métodos para as datas. mf - Matéria fresca. [b] Ver tabela III

4 - CONCLUSÕES

Ficou demonstrado que o uso de lamas de ETAR como fonte de azoto num processo de co-compostagem com estes resíduos lenho-celulósicos, tem uma efectiva aplicação práctica para a produção de fertilizantes orgânicos, verificando-se que o inóculo teve alguma influência na degradação da celulose. O principal problema que surge com a utilização de lamas, prende-se com o elevado teor em metais pesados que é introduzido no composto final. Os resultados mostraram que este teor era aceitável à excepção do cádmio, o qual teria que ser reduzido, confirmado-se os resultados de estudos anteriores (Rodrigues *et al.*, 1995). Recomenda-se portanto, que para uma compostagem deste tipo, a razão C:N inicial seja superior a 30. Relativamente aos aspectos microbiológicos, o facto de não estarem estabelecidos valores padrão para este tipo de produtos não permite uma avaliação definitiva dos resultados (Jackson *et al.*, 1992).

A qualidade agronómica dos compostos finais foi muito boa no que diz respeito ao teor em macronutrientes e substâncias húmicas, destacando-se neste último parâmetro, o composto obtido com Sorgo Forrageiro, que atingiu cerca de 13% de húmus na matéria seca. Verifica-se inclusivamente, uma grande proximidade com a qualidade de muitos dos fertilizantes orgânicos presentes no mercado.

5 - REFERÊNCIAS

JACKSON, D. V.; MERILLOT, J-M.; L' HERMITE, P. 1992. Composting and Compost Quality Assurance Criteria. Commission of the European Communities, Luxemburg.

RIBEIRO, H. *et al.* 1994. An evaluation of three Municipal Solid Wastes. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.

RODRIGUES, A. M.; FERREIRA, L. J. 1992. Compostagem do Sorgo Sacarino. *Relatório no âmbito da disciplina de Processos Biotecnológicos de Valorização de Resíduos.* Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.

RODRIGUES, A. M.; FERREIRA, L. J.; DUARTE, P.; URBANO, P.; FERNANDO, A. L.; OLIVEIRA, J. S. 1994. Co-Composting of Sweet Sorghum waste material after sugar extraction utilizing domestic sludge as N and P source. *8th European Conference on Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry.* Viena.

SEQUEIRA *et al.* 1993 - Comportamento do Cobre e do Zinco em solos tratados com lamas. *International Conference on Environmental Pollution.* European Centre for Pollution Research.
SEQUEIRA, E. M. 1994 Impacto da aplicação de lamas residuais no solo. Seminário sobre "Tratamento e destino final de lamas de águas residuais". Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa.

STRAUCH, D. 1987. Microbiological Specifications of Dinsinfected Compost. *Compost: Production, Quality and Use.* Commission of the European Cmmunities, Luxemburg.

ALGUNS ASPECTOS DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDOS AO CRÓMIO

MANUEL F. ALMEIDA[1], MARIA J. FERREIRA[2]

RESUMO

Uma das hipóteses de gestão dos resíduos de couro é a incineração que tem a vantagem de dar resposta ao volume já elevado de resíduos que se geram no nosso País. Esta é também uma forma de realizar a sua reciclagem desde que se utilize o elevado poder calorífico do couro e o crómio que as cinzas contêm.

Contudo, esta solução tem inconvenientes e só se justifica se for convenientemente levada a cabo. A possibilidade de geração de dioxinas e a formação de Cr(VI) são 2 aspectos que lançam a controvérsia sobre a incineração dos resíduos de couro.

Particularmente no que se refere à formação de Cr(VI) durante a queima são muitas as dúvidas que se colocam, desde logo sobre a forma de o determinar.

Questões deste tipo são aqui apresentadas, examinando-se as possibilidades de formação de Cr(VI) durante a queima e as metodologias analíticas usadas na sua determinação, ficando patente a incerteza que reina sobre estas matérias. Adicionalmente apresentam-se ainda alguns resultados.

No final fica a certeza de que a boa prática da incineração obrigará ao cuidado tratamento dos efluentes e à boa gestão das cinzas produzidas, sendo a alternativa mais aconselhável a recuperação do crómio que contêm.

[1] Doutor em Engª Metalúrgica, Professor Auxiliar, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex

[2] Licenciada em Química, Centro Tecnológico do Calçado, 3700 S. João da Madeira

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos de couro curtidos ao crómio procedentes das indústrias de curtumes, calçado e outros artigos de couro, dado o seu elevado volume, a marcada concentração geográfica dessas indústrias e o perigo potencial para o ecossistema que representam, constituem actualmente um problema que carece urgentemente de ser resolvido.

São diversos os métodos propostos para a sua reciclagem, principalmente os seguintes:

- produção de aglomerados;
- transformação em fertilizantes e rações;
- obtenção de colagéneo;
- produção de energia por biometanização;
- produção de energia e crómio através da combustão controlada.

Na UE e nos EUA a maior parte dos resíduos de couro curtidos não são valorizados, sendo principalmente depositados em aterros. Em Portugal, por ora, na ausência destes, têm sido amontoados no solo, de modo selvagem.

As 4 vias acima apontadas, apesar de tecnicamente e até às vezes economicamente viáveis, não conseguem absorver a enorme quantidade de resíduos produzidos. Por outro lado, pela desconfiança que suscita, a incineração tem sido afastada da lista das opções para a sua valorização.

Contudo, à luz dos conhecimentos actuais é possível incinerar resíduos de modo seguro, desde que se depurem os gases convenientemente e se dê o correcto destino às cinzas produzidas.

Actualmente, porém, desenrolam-se investigações no sentido de definir as condições técnicas de realização da incineração de resíduos de couro, particularmente em Espanha e Itália.

2. FABRICO DE CALÇADO E SEUS RESÍDUOS

O calçado é fabricado a partir de grande variedade de materiais naturais e sintéticos pelo que os resíduos produzidos são variados.

Este pode considerar-se constituído basicamente por: (i) corte/gáspea - parte superior exterior do calçado; (ii) forro e palmilha de acabamento - interior do calçado; (iii) sola - parte inferior exterior que tocará no solo. A Tabela 1 apresenta os materiais mais utilizados em cada uma destas partes.

O diagrama genérico do processo de fabrico com identificação das operações susceptíveis de provocar emissões, efluentes e resíduos apresenta-se na Figura 1.

O processo de fabrico compreende uma série de operações em que os materiais (essencialmente couro curtido ao crómio) são sucessivamente cortados (manualmente, por recurso a cortantes e mais recentemente fazendo uso da tecnologia de jacto de água), preparados para costura (diminuição de espessura, referenciados, etc.) e costurados. As gáspeas e as solas seguem para a secção de montagem onde são montadas, enformadas, preparadas

para colagem, coladas e prensadas. O calçado prossegue então para as secções de acabamento (limpeza, pintura) e embalagem.

Tabela 1 Materiais utilizados no fabrico de calçado

Material	Aplicação	Utilização em Portugal
. Couro ao crómio e misto	Corte, forro	Muito frequente
. Couro ao vegetal	Sola	Frequente
. Borracha		
- vulcanizada	Sola	Muito frequente
- termoplástica	Sola, entressola	Muito frequente
. Policloreto de vinilo - PVC	Corte, forro, solo	Moderada
. Etilvinilacetato - EVA	Entressola, sola	Moderada
. Poliuretano - PU	Corte, forro, sola	Moderada
. Têxteis		
- algodão	Corte	Moderada
- nylon	Corte	Moderada
- poliéster	Corte	Moderada

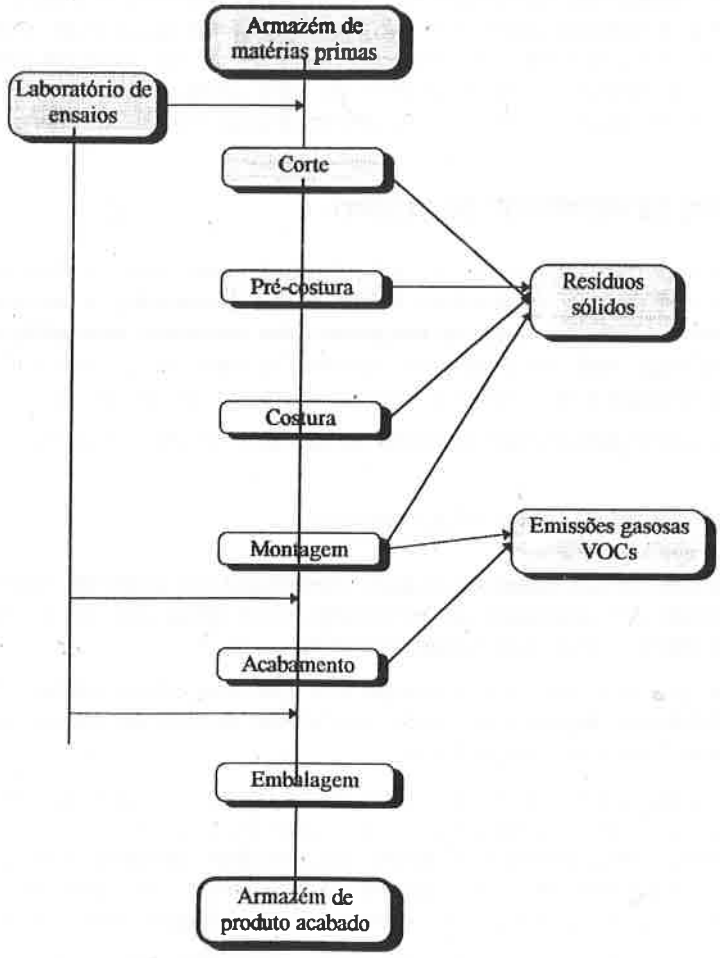


Figura 1 Diagrama do processo de fabrico de calçado

As emissões, efluentes e resíduos sólidos gerados em cada uma das secções são de forma genérica, as que se referem de seguida:

- Corte/pré-costura: (i) restos de pelaria de gáspeas; (ii) restos de pelaria dos forros; (iii) restos de sintéticos dos forros; (iv) restos de materiais utilizados no fabrico de palmilhas de montagem e acabamento (couro aglomerado ou celulose aglomerada);
- Costura: (i) restos de linhas; (ii) cones de linhas; (iii) embalagens de transporte das matérias-primas (reenviadas ao fornecedor); (iv) restos de colas brancas de base aquosa; (v) restos de pelarias (acertos manuais, faceados e igualizados);
- Montagem/Acabamento/Embalagem: (i) pó de couro (cardagem); (ii) pó de solados (termoplásticos, plásticos, borracha - operação de frezar); (iii) restos de colas termofusíveis e de base solvente orgânico; (iv) embalagens de transporte das colas e produtos de acabamento; (v) solventes orgânicos voláteis - VOCs (preparação de superfícies e colagem).

Alguns cálculos efectuados com base nos valores de desperdício médio, em gramas/par, para o calçado produzido em Portugal, indicam que se produzem anualmente cerca de 8140 toneladas de resíduos de couro nessa indústria. Admitindo que estes são cerca de 80% do total, produzir-se-ão em Portugal na indústria do calçado, cerca de 10.000 toneladas de resíduos sólidos.

3. INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO

A crescente consciencialização social para o respeito pelo meio ambiente, o incremento das exigências legislativas sobre a sua protecção, o avolumar dos resíduos produzidos ao lado da escassez dos recursos energéticos e das matérias primas, são os principais factores a motivar os estudos de recuperação de energia e do crómio a partir de resíduos de couro [1].

Os resíduos de couro apresentam características que tornam a sua incineração atraente:

- elevado poder calorífico (4500-5000 kcal/kg)
- baixo teor em enxofre (<2%)
- cinza resultantes na sua quase totalidade constituída por óxido de crómio.

Tais características num processo de combustão controlada, permitirão recuperar energia e crómio para reutilização industrial.

Um outro factor que favorece a incineração é a marcada concentração geográfica da produção de resíduos de couro, permitindo economias de escala e sistemas de queima de maior segurança.

No processo Brunati [2] a mistura de resíduos de couro é seca e queimada em condições controladas de temperatura e caudal de ar de modo a evitar a formação de crómio hexavalente. Os gases que resultam da combustão passam por dois ciclones, depois numa câmara de pós-combustão onde são retidos no mínimo 2 s a 900 C e a seguir numa torre de lavagem (wet-scruber).

Na Dinamarca os resíduos de couros têm como alternativa permitida a incineração, as cinzas resultantes que contêm crómio muito refractário, apresen-

tam potencialidades de utilização na indústria metalúrgica [3]. Outros estudos referem a incineração destes resíduos em condições que permitem reduzir a formação e a emissão de compostos tóxicos [4,5,6]. As temperaturas a que se forma o Cr(VI) e aquelas que beneficiam o Cr(III) nas cinzas, também têm sido objecto de alguma investigação [7]. Estas podem ser utilizadas na preparação de bicromato [8] e outras aplicações incluem o fabrico de corantes e a utilização na asfaltagem de vias de comunicação [9].

No sentido de implementar em Espanha uma unidade de incineração para a indústria de calçado propõem-se a combustão em leito fluidizado dos resíduos de couro desfibrados e indica-se que nas condições ensaiadas não ocorre passagem de Cr(III) a Cr(VI), nem aumento da concentração de dioxinas [10,11]. Neste momento encontra-se em implementação uma unidade piloto.

3. 1. Dioxinas

A combustão de resíduos de couro e de outros resíduos tem suscitado enorme controvérsia principalmente pela possibilidade de se formarem dioxinas, tidas como perigosas para o ambiente e para a saúde.

Contudo, opiniões recentes sustentam que as dioxinas afinal não apresentam um risco tão importante para a saúde pública [12]. No estudo efectuado a Academie des Sciences e a USEPA tomaram posições bastante díspares: a primeira afirma que à luz do estado actual de conhecimentos, as dioxinas não apresentam um risco sobremaneira importante para a saúde pública; a USEPA, pelo contrário, apoiando-se nos mesmos resultados mantém a recomendação de que a dose diária admissível (DDA) é de 6 ftg/kg.dia, 300 vezes inferior àquela a que actualmente a população está exposta (2 pcg/kg.dia), e 1700 vezes inferior à dose fixada pela organização Mundial de Saúde (OMS) (10 pcg/kg.dia), considerada prudente e realista pela Académie des Sciences.

Segundo esta instituição a exposição da população às dioxinas e seus derivados está a diminuir segundo uma tendência durável. No entanto a toxicidade aguda e crónica das dioxinas está estabelecida para muitas espécies animais em laboratório, embora com variações significativas. Os seus efeitos cancerígenos estão provados em ratos para 0,01 µg/kg.dia. No homem, à luz dos conhecimentos actuais, os casos de exposição têm provocado pelo menos uma doença dermatológica difícil e persistente.

3. 2. Crómio hexavalente

Enquanto que a tolerabilidade do Cr (III) não parece oferecer controvérsia, já relativamente ao Cr (VI) se reconhece a sua elevada perigosidade, incluindo efeitos carcinogénios mesmo em teores muito reduzidos. Tais aspectos pelas consequências que apresentam têm suscitado enorme discussão, nem sempre muito apoiada em constatações experimentais. Em resumo, parecem ser as seguintes as grandes linhas de opinião e discórdia:

(I) mais vale ter o crómio no couro pois aí se encontra sob a forma de Cr (III), sem problemas de maior para o ambiente. Os opositores desta alternativa argumentam com as possibilidades de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) quando os resíduos de couro encontram condições oxidantes depositados em solos ácidos com abundância de manganésio na forma de pirolusite, por exemplo. Assim, segundo estes, a deposição do couro representa um risco ambiental que não se pode tolerar, contrariamente aos primeiros para os quais não tem razão de ser;
(ii) entre os primeiros encontram-se também os adeptos da incineração, já que esta é uma forma de pôr cobro ao risco de transformação do Cr(III) em Cr(VI). Contudo, se há quem garanta não se produzir Cr(VI) durante o processo de incineração, outros há que definem temperaturas e condições em que a oxidação se verifica ou como se evitar. Estes argumentos podem facilmente ser usados contra a incineração dos resíduos de couro. Porém, surpreendentemente, quase nada se encontra publicado que sustente um e outro tipo de afirmações, parecendo, ao contrário, verificar-se uma enorme ressonância de opiniões sem se saber muito bem a sua origem.
(iii) um outro aspecto, talvez mesmo o mais importante factor da controvérsia, reside na facilidade com que o crómio se oxida ou se reduz na presença de soluções aquosas, o que torna extremamente difícil identificar correctamente a sua condição original. Assim, tudo dependendo do método e cuidado analítico, poder-se-á concluir da existência de Cr(VI) onde não o há, ou inversamente, não o detectar se existir.
No que se refere à transformação de Cr(III) em Cr(VI) durante a incineração os dados termodinâmicos disponíveis não permitem identificar muitas alternativas para que isso aconteça [eu].

Uma possibilidade reside na reacção $Cr_2O_3(s) + 4NaCl(l) + 2SO_3(g) + 3/2O_2(g) \rightarrow 2CrO_2Cl_2(g) + 2Na_2SO_4(l)$ em que reagem o óxido de crómio resultante da decomposição do sulfato de crómio e o cloreto de sódio usado na preservação das peles antes de curtimenta. A reacção tem um saldo global de cerca de -4.5 kcal a 1100 K, porém exige ambiente oxidante e a presença de enxofre e cloreto de sódio. Deste modo será mesmo possível transpôr Cr(VI) para os gases.

Outra possibilidade é a reacção $Cr_2O_3(s) + 2CrO_3(g) + 4NaCl(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow 2CrO_2Cl_2(g) + 2Na_2O.CrO_3(l)$ que apresenta variação de energia livre mais favorável de -23.1 kcal a 1100 K e que gera simultâneamente Cr(VI) nos gases e nas cinzas, este particularmente solúvel na forma de cromato de sódio. Porém, para que se verifique aquela reacção, terão que existir condições oxidantes, também cloreto de sódio e existir previamente algum Cr(VI) na forma de CrO_3.

Para a análise de Cr(VI) a USEPA reconhece 4 métodos: (i) método 7195 - coprecipitação - detecção 1.0 a 5.0 ppm ou mais; (ii) método 7196 - colorimétrico (difenilcarbazida - DFC) - detecção de 0.5 a 50 ppm; (iii) método 7197 - complexação/extracção - detecção 1,0 a 5,0 µg/l; (iv) método 7198 - polarografia diferencial - detecção 5,0 µg/l e superior.

Todos os métodos estão sujeitos a interferências, nomeadamente, de elevadas quantidades de Cr(III), apesar disso não ser referido pela USEPA.

isso recomendado para a determinação de Cr(VI) em amostras relacionadas com couro.
3. O método de complexação/extracção é muito simples de executar por isso frequentemente utilizado por laboratórios comerciais. A presença de organo-compostos de Cr(III) solúveis em metilisobutilcetona, faz com que para que se possa usar se devam efectuar verificações adicionais.
4. O método colorimétrico é mais seguro e sensível dos 3, mas com as seguintes precauções:

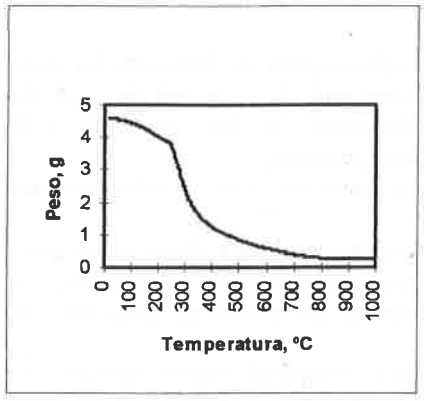
- como o ferro, taninos e outros compostos corados podem absorver significativamente a 540 nm é essencial que se preparem brancos para corrigir o efeito da matriz (sem DFC/acetona) para todas as amostras, padrões de calibração e amostras aditivadas;
- se o espectrofotómetro é zerado com água destilada, como referido no método, deverá efectuar-se um branco adicional com água/DFC na proporção igual à da amostra. O valor obtido deve ser subtraído do da amostra. Poder-se-á desde logo zerar o equipamento com um branco de água/DFC.
- a DFC deteriora-se com o tempo devendo ser preparada uma solução nova diária. A DFC modificada utilizando etanol e ácido fosfórico é recomendada e utilizada com sucesso em alguns laboratórios.
- as amostras com elevada concentração de Cr(III) podem ser de tal forma coradas que dificultam ou impossibilitam a leitura espectrofotométrica. Se assim for é necessário, primeiramente, remover o Cr(III) por precipitação/filtração com Na_2CO_3 ou NaOH a pH 8.5-9. O precipitado resultante deve ser cuidadosamente lavado de modo a remover Cr(VI) ocluído.
- o método de adições padrão deve ser sempre aplicado quando se analisam amostras relacionadas com o couro.
- todas as análises devem ser feitas em duplicado e referidos os dois resultados. Para retardar a alteração do Cr(VI), as amostras e extractos devem preservar-se a 4 C até se fazer a análise.

Com o intuito de avaliar a possibilidade de remoção ou extracção do crómio quando em contacto com a transpiração humana a IULTCS, Chemical Analysis Commission recomenda o método IUC 18 utilizando um extracto a pH 8.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 1 é um perfil termogravimétrico duma amostra de couro em atmosfera normal de ar, através do qual se verifica a ignição a baixa temperatura e a estabilização de peso das cinzas antes de 1000 C. Ou seja, quase todas as reacções dos hidrocarbonetos e seus derivados ocorre antes dos 500 C e certamente antes dos 800 C. A decomposição do sulfato ocorrerá segundo $2/9Cr_2(SO_4)_3(s) \rightarrow 2/9Cr_2O_3(s) + 2/3SO_2(g) + 1/3O_2(g)$ ou $1/3Cr_2(SO_4)_3(s) \rightarrow 1/3Cr_2O_3(s) + SO_3(g)$ - por volta de 740 C.

A Tabela 2 representa os resultados de queima duma amostra de couro em tubo fechado com corrente de ar controlada, seguida da captação dos componentes resultantes e sua análise. Os valores não indiciam o transporte de quantidades significativas de metais nos gases, estes com origem principalmente nas tintas. Os cloretos e SO_x registam valores mais elevados.



Foram também efectuadas determinações de Cr(VI) numa amostra de couro curtida ao crómio e nas cinzas resultantes da sua queima em mufla a 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 C.

Na amostra de pele e nas cinzas obtidas a 700 C usou-se o método colorimétrico da EPA no extracto do ensaio de lixiviação TLCP. O método IUC 18 utilizou-se na amostra de pele e nas cinzas obtidas a todas as temperaturas anteriormente referidas.

Figura 1 - Termogravimetria de couro

Tabela 2 Componentes arrastados nos gases de combustão de couro, em % da massa de couro

T, C	Zn x 10^3	Pb x 10^4	Cr	Cd	Cu x 10^4	Cl x 10^2	S x 10^2
500	7.0	8.6	< l.d.	< l.d.	13.8	2.4	4.5
600	4.7	7.7	< l.d.	< l.d.	9.2	2.7	2.5
700	2.0	6.9	< l.d.	< l.d.	< l.d.	4.4	2.1
800	5.5	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	3.1	2.2
900	2.5	< l.d.	< l.d.	< l.d.	9.5	1.8	1.7
1000	1.1	6.9	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1.4	3.4
1100	1.3	1.1	< l.d.	< l.d.	< l.d.	4.6	1.7
1200	3.4	7.4	< l.d.	< l.d.	< l.d.	3.3	2.7

Os resultados preliminares obtidos indicam que no caso da pele o Cr(VI) se existe encontrar-se-á no limite de sensibilidade do método colorimétrico da EPA. Isto mesmo se verifica quando se usa o método IUC 18.

Tal resultado coaduna-se com o facto de as peles serem curtidas com sais de crómio trivalente e o suporte orgânico poder reduzir algum Cr(VI) existente nos reagentes comerciais. A bibliografia encontrada também nada diz sobre a existência de Cr(VI) nas peles curtidas.

No caso das cinzas os resultados não são concordantes quando obtidos pelos dois métodos. Desde logo no método TCLP da EPA o pH da extracção é 5 enquanto no IUC é 8. Os valores indicam que nas temperaturas de queima mais baixas, 500 C, e mais elevadas, 900-1000 C, as cinzas evidenciam maiores concentrações de crómio hexavalente que nas temperaturas intermédias, 600-700 C. Nas cinzas de queima a 700 C nas quais se usaram ambos os métodos de análise detectaram-se concentrações elevadas de Cr(VI), o que pode indiciar a sua formação durante a queima.

No entanto, dada a enorme redução de massa dos couros durante a queima, o facto de se existir Cr(VI) ele poder ser fixado de modo estável na pele e os métodos analíticos detectarem valores de Cr(VI) no seu limite de sensibilidade, não permitem para já estabelecer um quadro seguro do que acontece desde a curtimenta até à incineração e durante esta. Estão pois em curso outras experiências que a breve prazo poderão levar a conclusões mais seguras.

Este aspecto é importante dado que falsos resultados positivos indicando a existência de Cr(VI) podem trazer problemas legais e económicos de grande relevância e falsos resultados negativos ocasionarão graves atentados contra o ambiente.

4. CONCLUSÕES

A adopção da solução de incineração para resolver o problema das elevadas quantidades de resíduos de couro que se geram no nosso País tem um enorme atractivo e parece de fácil implementação. Contudo, pelas consequências que daí podem resultar, só se justifica se for realizada de forma controlada e muito segura.

Um dos aspectos de que depende a segurança da sua realização é o tratamento dos efluentes gasosos gerados que contêm alguns componentes não inócuos. Outro, que mais tem preocupado os defensores do Ambiente, é o da possível formação de Cr(VI) sobre o qual não restam dúvidas da sua elevada perigosidade. Assim, esclarecer todos os aspectos relativos à sua existência nos reagentes de curtimenta, nos couros e nas cinzas geradas pela sua combustão é assunto que interessa a todos os intervenientes desde a comunidade científica até aos produtores de artigos de couro.

Contudo, com ou sem formação de Cr(VI) parece inegável que as únicas soluções para as cinzas resultantes da incineração de couro são a sua inertização, ou mais sensatamente, a extracção do crómio que contêm.

5. REFERÊNCIAS

[1] Orgiles. A.C., Martinez, M.A., Ferrer, J..(1993). Recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro. I Congresso Latino-Americano de Tecnologia do Calçado-Novo Hamburgo-Brasil.

[2] Leander, V.. (1993). Ecological procedure to solve the tannery waste problems . *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **88**, 326-329.

[3] Anom.. (1988) . J.. Soc. Leather Tecn. Chem., **72**, 75.

[4] Aloy, M..(1984). L'incinération des deches de la fabrication du cuir. *Tecnicuir* ,**18**,46-51.

[5] Tomaselli, M., Mora, R..(1992). Il potere calorifico delle pelli e residui conciari. *Cuoio Pelli Mat. Concianti*, **68**, 73-8.

[6] Carvalho, F. M.. (1994). A incineração de resíduos.*Setor Couro,* Março,44-7.

[7] Ficretti ,F:, Gavend, C., Vulliermet, B..(1981). Les economies d'energie en tannerie-megissérie. *Technicuir*, **14** , 18-36.
[8] Imai, T., Okamura, H..(1991). Studies on incineration of chrome leather waste. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **86**(8) , 281-294.
[9] Anónimo.(1992). Brasil é pioneiro na preocupação com o meio ambiente. *Tecnicouro,***14**(3),13-6.
[10] Oterro, J. , Cabanillas, A. , Origilés, C. , Martinez, M.A. , Ferrer, J. . (1995), "Recuperación de cromo y energía a partir de residuos de piel curtida", *Medio Ambiente*, **8**, 5-10
[11] Carré, M.C., Vulliermet, A., Vulliermet, B..(1985). Tannerie et Environmemt, Centre Technique du Cuir, Lyon, France.
[12] Savostianoff. (1994). Dioxines et Fantasmes. Informations Chimie, nº362,Octobre, pág.3,61.
[13] Manuel F. Almeida et al., 1995, Incineração de apáras de couro da indústria do calçado, extracção de crómio e/ou inertização das cinzas, *Anais do 7º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais,* Aveiro
[14] Gutknecht, W., R. Handy, L. Michael, E. Pellizzari, L. Sheldon, M. Umana, e D. Whitaker, (1983). Evaluation of Methods for Determining Hexavalent Chromium in Extracts of Industrial Wastes. Contract Nº 68-03-3099, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Las Vegas, Nevada.
[15] Messman, J. D., M. E. Churwell, D. Wong, e J. Lathouse. Determination of Stable Valence States of Chromium and Solid Wastes Matrices - Experimental Verification of Chemical Behaviour. Contract Nº 68-003-3224. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio.
[16] Nazario, Carlos L. e Menden, Eduard E. (1990). Comparative Study of Analytical Methods for Hexavalent Chromium, *Jalca*, **85**, 212-222.
[17] Menden, Eduard E, H. Rutland, Frank e Kallenberger, W. E., (1990). Determination of CR(VI) in Tannery Waste by the Chelation-Extraction Method. *Jalca*, **85.**
[18] Messman, J. D. e colaboradores, (1987). Determination of Stable Valence States of Chromium in Aqueous and Solid Waste Matrices - experimental Verification of Chemical Behaviour, Battelle Columbus Laboratories, U.S. EPA/600/54-86/039.
[19] Rutland, Frank H., Kallenberger, W. E., Menden, Eduard E., Nazario, Carlos L. (1990). Problems Associated with Hexavalent Chromium Determination, *Jalca*, **85**.

ANÁLISE DE UM SISTEMA DE RECOLHA SELECTIVA A IMPLEMENTAR NA CIDADE DE COIMBRA

J.M. FIGUEIRA[1], P.A. SARAIVA[2], L. FERREIRA[2]

Resumo

Tem o presente trabalho por objectivo genérico estudar a problemática da acumulação dos resíduos sólidos urbanos, com particular incidência nos plásticos. Procura-se sistematizar e compilar a informação existente, ainda de uma forma dispersa, no nosso país. Seguidamente estuda-se a possibilidade de se efectuar uma recolha selectiva dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Coimbra. Para tal foram efectuados inquéritos a uma amostra da população, pondo à consideração dos habitantes dois processos alternativos de recolha selectiva. Após uma análise dos resultados, conclui-se que o sistema a aplicar deverá consistir na recolha por parte da Câmara Municipal de Coimbra (colaboradora neste estudo) de dois sacos de lixo distintos por habitação. É ainda avançado um estudo de viabilidade económica deste sistema com estimativas de vários parâmetros até ao ano de 2010, adiantando-se algumas medidas para rentabilizar o sistema de recolha selectiva.

Palavras chave

Resíduos Sólidos Urbanos; Recolha em contentores; Recolha com dois sacos; Inquéritos aos munícipes; Análise económico-financeira.

INTRODUÇÃO

A partir da Segunda Guerra Mundial, os materiais plásticos revolucionaram a forma de viver dos países industrializados e tornaram-se um símbolo da Sociedade de Consumo. Grande parte deles são usados uma única vez, sendo imediatamente deitados fora: são os resíduos de embalagem. Este modo de vida levou ao aparecimento de volumes consideráveis de desperdícios destes materiais nas lixeiras e aterros.

1 - Estudante finalista da licenciatura em Engª Química na FCTUC

2- Professor Auxiliar no Departamento de Engª Química da FCTUC

Se a percentagem em peso dos resíduos plásticos na totalidade dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) é baixa (entre 7 e 10%), este valor aumenta se fizermos esta mesma comparação em termos de volume (25 a 30%) [4]. Num final de século onde os grandes centros urbanos crescem a uma grande velocidade, o factor espaço torna-se deveras importante especialmente quando se trata de locais para construir lixeiras ou aterros sanitários.

Com o crescimento de uma nova consciência ecológica, a reciclagem dos plásticos - bem como de outros materiais - tem sido encarada como um "*must*" e alvo de uma rápida evolução um pouco por todo o mundo.

Os plásticos são polímeros aos quais são adicionadas várias substâncias que lhes conferem propiedades específicas, quer durante a transformação, quer como produtos acabados.

Poder-se-á classificar os materiais plásticos de muitas maneiras; no entanto, a classificação mais útil e frequentemente utilizada subdivide-os em termoplásticos (Polietileno de alta e de baixa densidade, Polipropileno Policloreto de vinilo, Poliestireno), e termoendurecíveis (Poliuretanos, Silicones, "Bakelite").

Com base em dados de 1990, a produção de plásticos nas três principais zonas económicas do mundo foi a seguinte:

Tabela I - Produção de plásticos [2]

	Milhares de Toneladas
Europa Ocidental	26 000
EUA	27 000
Japão	11 000

Discriminando este consumo nos diferentes tipos de plástico tem-se que a sua composição média é de 88% de termoplásticos e 12% de Termoendurecíveis [3].

O processo de reciclagem de resíduos plásticos pode ser esquematizado da seguinte forma:

Fig 1 - Reciclagem de resíduos plásticos

Na maior parte dos casos a etapa mais importante e condicionante de todo o processo concentra-se na recolha e na qualidade do resíduo recolhido.

Apresenta-se seguidamente um resumo dos vários tipos de reciclagem utilizados:

Tabela II - Diferentes tipos de reciclagem utilizados [3]

Classificação	Nível de Reciclagem	Proveniência dos Resíduos	Produto Final
Reciclagem Material	Primária	Industria produtora e transformadora de plásticos	Polímeros para artigos de boa qualidade
	Secundária	Resíduos industriais, urbanos e agrícolas	Polímeros para artigos de menor qualidade
Reciclagem Química	Terciária	Resíduos sólidos urbanos	Produtos químicos
Reciclagem Energética	Quaternária	Resíduos sólidos urbanos	Energia

Estima-se que os resíduos plásticos produzidos em Portugal sejam da ordem das 283 mil ton/ano [2], distribuídos da forma que se apresenta na tabela III.

Tabela III -Resíduos plásticos produzidos em Portugal [2]

Origem dos resíduos	milhares de ton/ano
Resíduos sólidos urbanos	195
Resíduos industriais e de distribuição	66

Resíduos automóveis	8
Resíduos agrícolas	7
Resíduos da Construção Civil	7

Não contando com pequenas empresas familiares localizadas especialmente em Leiria, existem em Portugal 5 empresas recicladoras de resíduos plásticos industriais e urbanos (tabela IV):

Tabela IV - Principais empresas de reciclagem de plásticos

Empresa	Localização
Morsenagon	Valadares
Ambiente Plásticos	Leiria
Barnartrade	Estarreja
Sirplaste	Leiria
Alfredo Belinha	Carvalhos

Estas empresas reciclam principalmente resíduos industriais, pois são os únicos que em Portugal se conseguem adquirir em boas condições (com poucos contaminantes). Reciclam igualmente resíduos sólidos urbanos, mas provenientes de outros países (em especial da Alemanha, o que se deve ao facto de os municípios alemães terem que cumprir com a rígida legislação nacional e proceder à reciclagem material de 60% dos resíduos que produzem, sendo as coimas a aplicar em casos de infracção muito pesadas. Assim sendo, e como não têm capacidade para reciclar tanto material, enviam os seus resíduos sólidos urbanos - muito pouco contaminados - para Portugal, pagando o custo do transporte). As recicladoras portuguesas, tendo que pagar pelos resíduos plásticos dos industriais portugueses, preferem naturalmente reciclar os resíduos estrangeiros que lhes são oferecidos gratuitamente.

No âmbito deste trabalho foram visitadas todas as empresas recicladoras de resíduos de plástico mencionadas, à excepção da Morsenagon. Perguntando aos diversos responsáveis porque é que as suas empresas não reciclam plástico oriundo dos resíduos sólidos urbanos nacionais, a resposta foi invariavelmente a mesma: não se recicla resíduos sólidos urbanos nacionais porque têm muitos contaminantes, não permitindo obter um bom produto.

Visto ser a recolha selectiva o grande problema e a sua existência a grande causadora da reduzida taxa de reciclagem em Portugal de resíduos

plásticos (e de uma maneira geral, de todos os outros resíduos sólidos urbanos), estando as recicladoras de plástico nacionais conscientes de que é possível reciclar o plástico dos RSU nacionais, foi decidido que o trabalho seguinte deveria ser direccionado para estudar a implementação de um sistema de recolha selectiva na cidade de Coimbra e qual o melhor processo para o fazer.

SELECÇÃO DO SISTEMA DE RECOLHA A IMPLEMENTAR

Tendo em vista a possível implementação de um sistema de recolha selectiva na cidade de Coimbra, foi efectuada uma análise da sensibilidade da população desta cidade ao problema e estudados dois métodos diferentes de implementação deste sistema, a saber :

Recolha selectiva em dois sacos

Utilizado em nove regiões da Europa (sendo uma delas no Concelho de Oeiras), este sistema fundamenta-se numa separação dos resíduos urbanos em duas fracções:

- Uma fracção orgânica a depositar num saco de cor preta e passível de ser reciclado numa estação de compostagem (ou, em alternativa, enviado para um aterro sanitário)

- Uma fracção inorgânica principalmente constituída por embalagens (alumínios, ferrosos, plásticos) a colocar num saco azul. Este saco é enviado para uma estação de triagem, onde são separados e enfardados os diferentes tipos de resíduos e enviados para unidades recicladoras.

Recolha selectiva em contentores

Utilizado um pouco por todo o mundo, este sistema consiste na separação e na colocação dos resíduos em contentores específicos para cada tipo de resíduo. Estes recipientes são normalmente em número de 5 (vidro, papel, metais, plásticos e lixo comum) e são colocados na via pública em quantidade suficiente para abranger toda a população.

Este sistema exige pois um grande nível de separação por parte dos seus utilizadores e permite um elevado grau de aproveitamento dos resíduos.

Por forma a testar a sensibilidade da população à problemática do lixo, foi elaborado um questionário que serviu de base à recolha de

informação junto de uma amostra de 121 munícipes, incluindo a consideração de ambos os sistemas possíveis.

Porcurou-se que tal amostra fosse representativa das várias classes económico-sociais existentes na população de Coimbra. Segue-se uma apresentação dos resultados mais pertinentes que foram obtidos (nos gráficos apresentam-se valores médios e correspondentes intervalos de confiança para um nível de significância igual a 0,05).

Questões relativas ao método de separação em dois sacos

Depois de uma breve explicação sobre este método de separação, foi perguntado aos indivíduos entrevistados se adeririam a ele, caso fosse implementado (Figura 2).

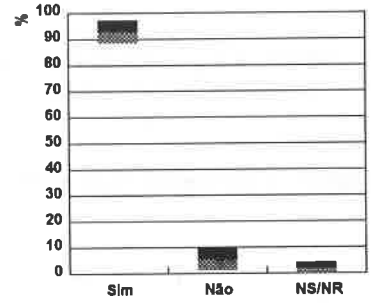


Fig 2 - Adesão ao sistema de recolha de dois sacos
(Sim, não, Não sabe ou Não responde)

É visível neste gráfico a adesão de quase toda a amostra estudada a este método de recolha (92.8%). Os resultados estratificados em termos de classes sociais do entrevistado desviam-se muito pouco dos resultados globais.

Na segunda questão sobre este método de separação, perguntava-se aos entrevistados se tinham espaço em casa para colocar os dois sacos (Figura 3).

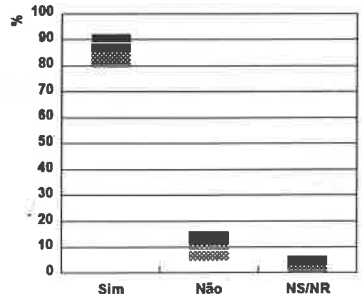


Fig 3 - Respostas à pergunta: tem espaço em casa para colocar os sacos?

Como se pode verificar, a grande maioria da amostra afirma dispôr de espaço disponível para colocar os dois sacos (85.7%). De uma forma geral, todas as classes sociais se identificam com o gráfico apresentado, à excepção da classe média-baixa onde o valor fica um pouco aquém (66.7%).

Questões relativas ao método de separação por contentores

Após uma breve explicação sobre o funcionamento deste método, foram igualmente elaboradas duas questões por forma a avaliar as suas potencialidades.

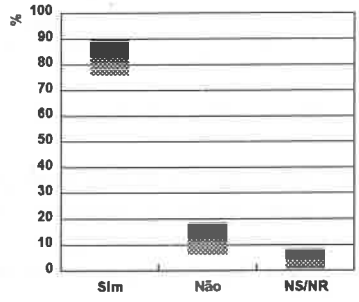


Fig. 4 - Adesão ao sistema de contentores

Comparativamente com a pergunta análoga para o caso da recolha em dois sacos, a adesão neste caso é mais baixa (83% contra 92.8%). No entanto, a percentagem de adesão permanece elevada, salientando-se nos resultados parciais por classes sociais a adesão da classe alta (100%).

A segunda questão àcerca do método de recolha selectiva por contentores era de extrema importância para a viabilidade deste sistema. Perguntava-se qual a distância que os entrevistados estavam dispostos a percorrer para colocar o lixo nos recipientes (Tabela V).

Tabela V - Distância aos contentores

Classe Social	Média das Respostas (metros)
Baixa	178
Média-Baixa	108
Média-Média	134
Média-Alta	129
Alta	261

Questões genéricas

Numa tentativa de obter informação adicional relevante, indagaram-se os entrevistados àcerca do sistema da sua preferência (Figura 5).

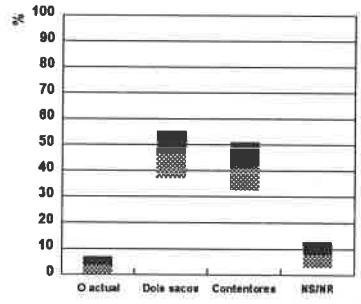


Fig 5 - Opinião dos entrevistados sobre o melhor sistema de recolha

Como se pode verificar, as respostas não foram conclusivas, visto quase ter havido um empate entre o sistema de dois sacos e o de contentores. Há, contudo, uma ligeira preferência pelo sistema de dois sacos como seria de esperar face aos resultados anteriormente apresentados.

Análise global das respostas aos inquéritos e selecção do método de recolha selectiva a utilizar

Analisando de uma forma global os resultados obtidos no inquérito realizado, verifica-se uma ligeira vantagem em termos de adesão por parte dos cidadãos do método de recolha por sacos, em detrimento do método dos contentores. Esta diferença favorável à recolha por sacos á reforçada pelo facto de não ser possível em termos económicos colocar contentores de separação selectiva de 150 em 150 metros, distância média que os entrevistados estão dispostos a percorrer para chegar a um contentor. Não

sendo pois possível instalar tal quantidade de recipientes, este método de recolha iria perder adeptos à medida que a distância a percorrer por cada utilizador aumentasse.

Analisando ainda esta problemática por outra perspectiva, poder-se-á dizer que será mais fácil implementar o sistema de dois sacos, e, em caso de não se obter resultados satisfatórios, mudar para o sistema de recolha por contentores, do que a situação inversa. Isto devido a múltiplos factores:

- Desde já, como foi referido atrás, há uma evolução natural do primeiro para o segundo sistema de recolha.

- O sistema de dois sacos exige a construção de uma estação de triagem que também é necessária no outro sistema (para separar os diversos tipos de plásticos e de metais).

- O segundo sistema exige um investimento muito grande na compra dos contentores e de camiões de recolha dos resíduos, que não serão rentabilizados caso este sistema seja abandonado.

- Para o primeiro sistema estudado, poderão ser adaptados os camiões de recolha que existem actualmente na Câmara Municipal de Coimbra.

Tudo indica pois que, contabilizando os aspectos positivos e negativos, o melhor sistema a utilizar, face à análise efectuada, é o sistema de separação com dois sacos.

ANÁLISE ECONÓMICO-FINANCEIRA

Após ter sido selecionado o sistema a utilizar, há que determinar quanto custará implementá-lo. Após algumas considerações relativas à composição dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Coimbra, previsão da sua evolução, taxas de recuperação dos materiais recolhidos, adesão dos munícipes e evolução do mercado de valorização dos resíduos, bem assim como a definição de alguns pressupostos económico-financeiros, foi efectuado um estudo de viabilidade do projecto a 16 anos (até 2010) a preços constantes. Os resultados obtidos com este estudo são resumidos na tabela VI.

Tabela VI - Análise da viabilidade do projecto (valores em contos)

Custo anual médio de operação	≈ 100 000
Custo anual médio / habitante	≈ 1,20
VAL	- 1 128 197
VAL / habitante	≈ 12,5

Como se pode verificar, o projecto não gera lucros. Mas é preciso ter em atenção que não foi contabilizado deliberadamente qualquer imposto autárquico relativo à recolha do lixo. Analisando o "custo per capita" da tabela anterior, verifica-se que, se se pretender que os munícipes paguem os custos de exploração do sistema de recolha, ter-se-á que impôr uma taxa anual de cerca de 1200$00 por cidadão.

Apesar de a recolha selectiva de resíduos sólidos urbanos não se mostrar economicamente rentável para as condições estabelecidas neste trabalho, parece poder concluir-se que se trata de um serviço de utilidade pública cuja implementação é viável uma vez que:

- Os custos anuais de operação orçam em cerca de 100 000 contos, valor perfeitamente dentro dos limites da razoabilidade;

- Não foi neste estudo imputado qualquer valor a pagar pelos utilizadores do serviço. Sugere-se que tal seja feito de modo a reduzir os encargos financeiros da Câmara. O valor a pagar poderia ser indexado ao do consumo de água, pois é o único bem contabilizável cujo consumo apresenta alguma relação directa com a quantidade de resíduos produzidos.

- Considerou-se para a realização deste estudo que 30% do investimento seria suportado por capitais próprios, sendo os restantes oriundos de Apoios a Fundo Perdido. Outras alternativas podem no entanto ser estudadas, de maneira a reduzir as necessidades de capitais próprios.

- A análise aqui efectuada restringiu-se à cidade de Coimbra. Por forma a baixar diluir os custos fixos poderão ser estudadas associações com outros concelhos que poderiam tornar o processo mais rentável (é preciso, contudo, ter em atenção os correspondentes custos adicionais de transporte)

- A instalação de uma central de compostagem (para fabrico de fertilizante a partir de resíduos orgânicos) poderia proporcionar uma outra fonte de rendimento sem custos acrescidos para este sistema, muito embora o valor do investimento a realizar crescesse acentuadamente.

Por forma a aferir alguns dos parâmetros estimados neste estudo está prevista a realização de uma experiência piloto de recolha selectiva a

realizar conjuntamente pela Universidade de Coimbra e a Câmara Municipal de Coimbra num bairro desta cidade durante o ano de 1996.

BIBLIOGRAFIA

[1] - Figueira J. M., Saraiva, P.A., L. Ferreira 1995. *Análise da Recolha e Tratamento de Plásticos*, Dep^{to} de Eng^{a} Química, Coimbra

[2] - Mader, F.W., Ferreira I. 1992. *Panorama da reciclagem de plásticos na Europa*, Simpósio: *Os plásticos e o meio ambiente*, Universidade do Minho

[3] - Peres J. A. 1994. *Reciclagem de resíduos de plástico - Uma perspectiva geral*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro

[4] - Selke S.E. 1990. *Packaging and the Environment*, Technomic Publishing,

RECOLHA SELECTIVA MULTI-MATERIAL E TRIAGEM DE EMBALAGENS USADAS

A EXPERIÊNCIA PILOTO DE QUEIJAS

SOFIA PAULA P.GOMES [1] E CARLOS ALBERTO H. RAIMUNDO[2]

RESUMO

Enquadrado no âmbito da Directiva Comunitária sobre resíduos de embalagens, este projecto tem como principais objectivos analisar a viabilidade técnica, económica, e o comportamento dos cidadãos, face à implementação de um sistema de recolha selectiva porta-a-porta, que permita desviar a maior quantidade possível de resíduos de embalagens para reciclagem, em vez da sua deposição total em aterro sanitário. Os dados obtidos ao longo de três anos de experiência, pretendem servir de base para aplicações futuras no âmbito nacional e europeu. O projecto tem por suporte um protocolo que envolve quatro entidades promotoras: A Câmara Municipal de Oeiras, a Direcção Geral do Ambiente e duas associações privadas do sector das embalagens: o Grupo intersectorial de Reciclagem (GIR) e a European Recovery and Recycling Association (ERRA). A pequena dimensão de funcionamento da experiência não permite, numa primeira fase evidenciar o factor economia de escala, no entanto os valores de recuperação dos resíduos de embalagens, atingiram já os valores referidos na legislação nacional.

PALAVRAS CHAVE

Resíduos Sólidos Urbanos. Embalagens. Recolha Selectiva. Triagem. Reciclagem.

[1] Engenheira Sanitarista. Gestora de Experiência Piloto.
[2] Engenheiro.Chefe da Divisão de Resíduos Sólidos da Câmara Municipal de Oeiras.
Edifício Paço de Arcos E.N.249-3, 2780 Oeiras.Telf.443 96 56. Fax. 441 12 25.

DESCRIÇÃO DO PROJECTO

A Experiência Piloto de Recolha Selectiva de embalagens iniciou-se em Queijas em Junho de 1994. Aos habitantes de Queijas, foi pedido que separassem em casa num saco azul, as embalagens de plástico, cartão e metal, e o papel atado em pequenos fardos e num saco preto os restantes resíduos . Os sacos e o papel, são recolhidos porta-a-porta, quatro dias por semana, em horário nocturno, por uma viatura com dois compartimentos, onde são separados os sacos azuis e pretos.

Os sacos pretos são transportados para a estação de compostagem (CITRS) em Trajouce, onde se produz o composto orgânico, e os azuis e papel para a estação de triagem, situada em Vila Fria. Nesta unidade, os materiais recolhidos no saco azul, são seleccionados em oito categorias distintas de acordo com as especificações das indústrias recicladoras: papel e cartão, cartão de líquidos alimentares, garrafas de plástico de PVC, garrafas de plástico de PET, frascos de polietileno de alta densidade (PEAD), filme plástico, latas ferrosas e latas de alumínio. A selecção das embalagens é manual com excepção das latas ferrosas que são separadas por iman. Após separação, todos os materiais são compactados em fardos e enviados para as respectivas indústrias recicladoras, sempre que a quantidade existente justifique o seu transporte.

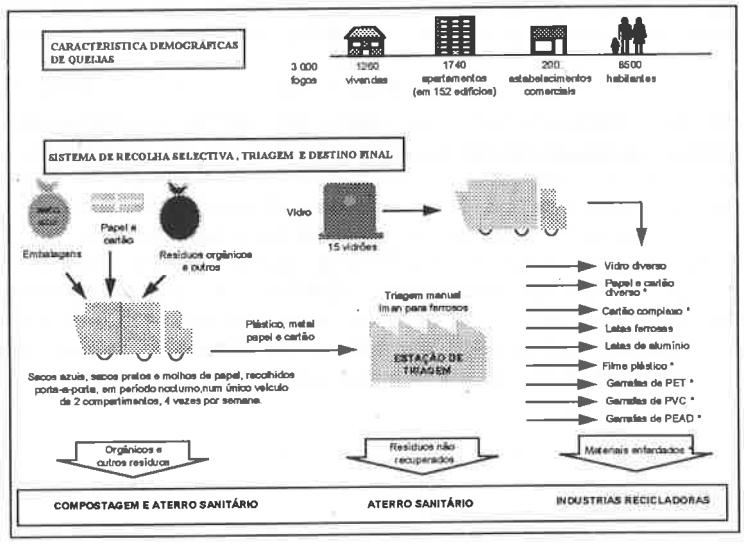


Fig. 1 - Sistema de recolha selectiva e triagem

Todos estes materiais são reciclados em indústrias nacionais, excepto o cartão para líquidos alimentares e as garrafas de plástico de PET (Tabela I). De um modo geral o escoamento das embalagens não apresenta dificuldades em termos de qualidade, sendo no entanto a baixa quantidade de materias recuperados numa experiência piloto um factor limitante à frequência regular de envio para reciclagem.

Tabela I - Indústrias recicladoras que recebem os materiais seleccionados

Material	Indústrias recicladoras	Localização
- Vidro	- Diversas da AIVE	- Marinha Grande
- Papel	- Fábrica de Papel e Cartão da OTA	- Alenquer
- Cartão	- Portucel Recicla	- Mourão
- Cartão de líquidos Aimentares	- Industria Papelera -NESA	- Valência
- Garrafs de PVC	- JOCUS	- Azambuja
- Garrafas de PET	- Wellman Recycling	- Holanda
- Garrafas de PEAD e Filme plástico	- Sirplaste	- Leiria
- Latas de Alumínio e ferrosas	- Siderurgia Nacional através da Associação dos Indústriais de Sucata	- Barreiro

Acções de divulgação

A comunicação aos cidadãos é uma das vertentes que requer mais esforço e atenção num programa de recolha selectiva. A educação e motivação dos moradores são imprescindiveis, uma vez que o êxito do programa depende da participação de cada habitante.

Na implementação do projecto foi feita uma campanha de divulgação à população, que englobou a informação porta-a-porta, folhetos explicativos, cartazes, um posto de informação móvel e também o Telefone do Ambiente. Mais tarde criou-se um boletim de informação regular, intitulado "Reciclar", com o objectivo de dar a conhecer aos habitantes a evolução permanente da experiência, aumentando o interesse na participação.

Paralelamente lançou-se uma campanha de educação ambiental no âmbito da temática da recolha selectiva para reciclagem, dirigida a todas as escolas do Munícipio, que inclui a separação de embalagens e papel em recipientes apropriados, visitas organizadas às Estações de Triagem e de Compostagem, sessões de esclarecimento e participação no boletim "Reciclar".

RESULTADOS

Os dados recolhidos desta experiência, tanto ao nível da recolha e recuperação como da participação da população, têm sido introduzidos numa base de dados específica, elaborada pela ERRA (European Recovery and Recycle Association) para análise e comparação de experiências de recolha selectiva a decorrer em várias cidades europeias. Neste sentido, a ERRA desenvolveu uma metodologia baseada no cálculo de diversos indices que permitem identificar e compreender os factores determinantes para o sucesso dos diversos programas de reciclagem (definições na tabela VII).

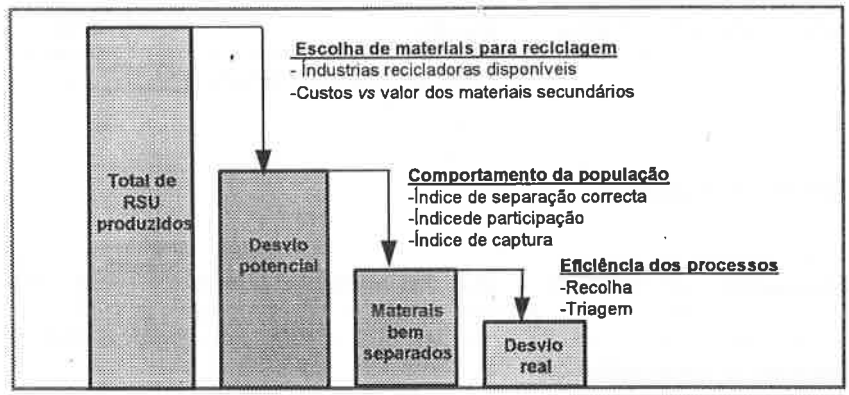
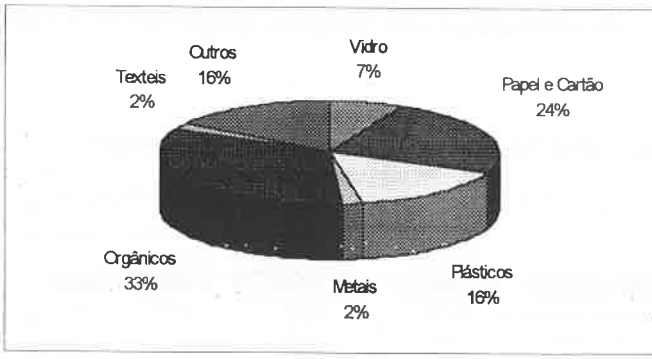


Fig. 2 - Factores que influenciam o índice de desvio de embalagens para reciclagem

Recuperação potencial

O ponto de partida para a análise de um programa de recolha selectiva é a caracterização física dos resíduos sólidos produzidos pela população em estudo. Tendo em conta a quantidade de embalagens para as quais existe indústria recicladora disponível, determinou-se um potencial máximo de recuperação de 37%.



Materiais Recuperáveis	
- Vidro	7,1%
- Papel	7,0%
- Cartão	6,6%
- Cartão Liq. Alim	1,5%
- Plastico(PVC)	0,9%
- Plástico(PET)	0,5%
- Plástico(PEAD)	1,0%
- Filme plástico	11,2%
- Alumínio	0,3%
- Ferrosos	1,2%
TOTAL	**37,3%**

Fig. 3 - Caracterização dos resíduos sólidos produzidos em Queijas e potêncial máximo de recuperação

O comportamento da população

A análise do comportamento dos habitantes é baseada na caracterização dos resíduos colocados nos sacos azuis e nas respostas dadas a um inquérito porta-a-porta efectuado a todas as habitações, em Outubro de 1994.

Relativamente ao potencial máximo de recuperação, verificou-se pela análise dos sacos azuis recolhidos em Queijas, que os habitantes separam em casa cerca de 48 % das embalagens e papel com interesse para reciclagem.

No entanto, nem todos os habitantes participam na separação. Com base nos resultados do inquérito porta-a-porta, cerca de 71% das familias de Queijas afirmaram participar.

Relacionando estes dois valores é possível determinar o índice de captura , que indica o nível de compreensão do sistema por parte dos habitantes, ou seja, as familias que participam, separam no saco azul 68% dos materiais com interesse, colocando os restantes 32% nos sacos pretos.

Por não ser um sistema de participação voluntário, alguns habitantes demonstram alguma falta de motivação para separar os diferentes resíduos, sendo os principais obstáculos apontados por moradores em edifícios colectivos , a falta de espaço para colocar os dois sacos na cozinha e dificuldade em reter em casa os sacos pretos contendo os resíduos orgânicos, até próximo do dia e hora de recolha. Nas moradias unifamiliares, o cumprimento do horário de colocação dos sacos à porta para recolha, não apresenta dificuldades.

Os índices que reflectem o comportamento dos habitantes de Queijas relativamente à separação dos resíduos, são comparáveis aos restantes programas na europa (tabela II).

Tabela II - Comparação dos índices de participação entre diversas experiências

Sistema de recolha	Local	Indice de separação correcta	Índice de Participação	Índice de captura	Ano
Porta-a-porta (1)*	Queijas (Portugal)	48%	71%	68%	94/95
Porta-a-porta (6)	Sheffield (Reino Unido)	57%	68%	83%	90
Porta-a-porta (1)	Cardiff (Reino Unido)	n.e.	58%	n.e.	94
Porta-a-porta (3)	Dublin (Irlanda)	61%	75%	81%	93
Porta-a-porta (4)	Adur (Reino Unido)	63%	68%	93%	93
Porta-a-porta (6)	Dunkirk (França)	52%	99%	52%	92
Contentores (1)	Atenas (Grécia)	39%	50%	78%	94
Contentores (3)	Pamplona (Espanha)	55%	61%	90%	93
Contentores (4)	Barcelona (Espanha)	19%	69%	27%	91
Contentores (3)	Prato (Itália)	44%	75%	59%	93
Misto (2)	Saarland (Alemanha)	42%	90%	47%	93
Misto (4)	Lemsterland (Holanda)	65%	95%	68%	92

* Número de anos de funcionamento do sistema

A eficiência do processo de triagem

Após a separação das embalagens no saco azul pelos habitantes de Queijas, estes são recolhidos e seleccionados na linha de triagem. Da eficiencia destes processos vai depender a quantidade final de embalagens recuperadas e enviadas para as industrias recicladoras.

O índice de recuperação relaciona a quantidade final de materiais recuperados na estação de triagem com o potencial máximo de recuperação. Em 1995 atingiu-se uma percentagem de recuperação de 27%. Este valor indica que cerca de 63% dos materais disponiveis para reciclagem não foram recuperados neste primeiro ano, devido à fracção de embalagens incorrectamente colocadas nos sacos pretos, a afinações da linha de triagem que não permitiram o seu funcionamento regular e às embalagens não selecionadas na linha de triagem.

O índice de resíduo compara a quantidade total de materiais regeitados após a triagem, com o total de materiais que passaram na linha de triagem. Na estação de triagem de Vila Fria cerca de 61% do total de materiais que entram são regeitados.

Este valor deve-se sobretudo aos resíduos indevidamente colocados nos sacos azuis (resíduos orgânicos, embalagens sem industria recicladora, entre outros), às embalagens contaminadas e a falhas na triagem manual.

Relativamente às outras experiências europeias, o índice de resíduo para os sistemas de recolha porta-a-porta são de um modo geral inferiores aos de Queijas, podendo comparar-se aos valores atingidos pelos projectos da Europa do sul (Tabela III).

Tabela III - Comparação dos índices de resíduo da triagem entre diversas experiências

Sistema de recolha	Local	Índice de resíduo	Ano
Porta-a-porta (1)*	Queijas (Portugal)	61%	95
Porta-a-porta (6)	Sheffield (Reino Unido)	0%	90
Porta-a-porta (1)	Cardiff (Reino Unido)	35%	94
Porta-a-porta (3)	Dublin (Irlanda)	13%	93
Porta-a-porta (4)	Adur (Reino Unido)	5%	93
Porta-a-porta (6)	Dunkirk (França)	27%	92
Contentores (1)	Atenas (Grécia)	30%	94
Contentores (3)	Pamplona (Espanha)	63%	93
Contentores (4)	Barcelona (Espanha)	68%	91
Contentores (3)	Prato (Itália)	40%	93
Mistos (2)	Saarland (Alemanha)	9%	93
Mistos (4)	Lemsterland (Holanda)	51%	92

* Número de anos de funcionamento do sistema

Embora não existam aínda dados disponiveis para as diversas experiências, só através da análise da composição do resíduo da triagem, será possivel determinar com algum rigor a eficiência do processo, através da fracção de materiais recuperáveis e não recuperáveis aínda existente no resíduo.

Recuperação *vs* Custos

O impacto global de um programa de recolha selectiva é analisado com base na quantidade de materiais recuperados e desviados da deposição em aterro e no impacto económico resultante.

O índice de desvio compara a quantidade de materiais recuperados para reciclagem com o total de resíduos produzidos pela população em estudo. Em Queijas o índice

de desvio atingiu em 1995, 10%, sendo o desvio máximo possível de 37%. A recuperação atingida relativamente ao desvio máximo possível foi de 27%.

O custo é um factor determinante para a viabilidade económica de um sistema de recolha selectiva. A análise dos diversos programas de recolha monitorizados pela ERRA permite observar que a gestão de um programa de recolha selectiva é regra geral mais dispendioso que um sistema de recolha sem separação, devido a diversos factores de influência interna ou externa, inerentes aos investimentos em equipamentos, às modificações ou expansão dos sistemas de gestão de resíduos já existentes, aos preços pagos pelos materiais recuperados e aos custos do destino final dos resíduos não recuperados.

No primeiro ano de experiência, registou-se um incremento de 107 % de custos, relativo ao anterior sistema de recolha sem separação, devido sobretudo ao investimento de capital efectuado para uma experiência de pequena escala, em que os equipamentos não funcionam na sua máxima capacidade e em que as receitas provenientes dos materais recuperados não são significativas.

Tabela IV - Comparação dos índices de impacto entre diversas experiências

Tipo de Sistema	Local	Incremento de custo	Índice de desvio	Índice de recuperação	Ano
Porta-a-porta (1)*	Queijas (Portugal)	107%	10%	27%	95
Porta-a-porta (6)	Sheffield (Reino Unido)	20%	10%	33%	90
Porta-a-porta (1)	Cardiff (Reino Unido)	54%	7%	21%	94
Porta-a-porta (3)	Dublin (Irlanda)	16%	17%	59%	93
Porta-a-porta (4)	Adur (Reino Unido)	36%	18%	49%	93
Porta-a-porta (6)	Dunkirk (França)	10%	15%	39%	92
Contentores (1)	Atenas (Grécia)	20%	8%	34%	94
Contentores (3)	Pamolona (Espanha)	n.e.	11%	32%	93
Contentores (4)	Barcelona (Espanha)	22%	7%	15%	91
Contentores (3)	Prato (Itália)	6%	9%	36%	93
Misto (2)	Saarland (Alemanha)	20%	17%	42%	93
Misto (4)	Lemsterland (Holanda)	- 3%	30%	59%	92

(*)número de anos de funcionamento do sistema

A comparação dos programas de recolha selectiva implemetados em diversas regiões da europa deve ter em consideração as diferenças demográficas, operacionais e económicas inerentes a cada região. Na análise dos valores apresentados deve ter-se em consideração que, à excepção da experiência de Sheffield, todos os programas têm uma dimensão superior ao de Queijas (tabelaIV).

Os valores da legislação

Comparativamente às metas de recuperação referidas na legislação nacional sobre resíduos de embalagem, atingiu-se ao fim do primeiro ano de experiência, o valor de recuperação de 25% para resíduos de embalagens, que corresponde ao mínimo de valorização referido até ao ano 2001, assim como o valor mínimo referido para a valorização por reciclagem, até ao ano de 2005. Todos os materiais excepto o plástico, excederam o valor mínimo de 15% de recuperação para reciclagem (tabelas V e VI).

Tabela V - Objectivos de valorização e reciclagem para resíduos de embalagem referidos no DL nº322/95

Até 31.12.2001	- Valorizar um mínimo de 25% em peso dos resíduos de embalagem
Até 31.12.2005	- Valorizar um mínimo de 50% em peso dos resíduos de embalagem - Reciclar um mínimo de 25% em peso da tótalidade dos materiais de embalagem contidos nos resíduos de embalagem - Reciclar um mínimo de 15% para cada material de embalagem

Tabela VI - Resíduos de embalagens recuperados para reciclagem

Tipos de materiais de embalagem	Quantidade de embalagens existente nos RSU produzidos Kg/Habitante/Ano	Quantidade de embalagens enviada para reciclagem Kg/Habitante/Ano	% Reciclagem
Vidro	19,7	10,8	55%
Plástico	37,7	3,8	10%
Cartão	22,8	5,2	23%
Metais	4,3	1,3	30%
Total	84,5	21,1	25%

OPTIMIZAÇÃO DO SISTEMA

A pequena escala em que o sistema em experiência funciona não permite evidenciar o factor de economia de escala. Com o alargamento do sistema e a optimização dos equipamentos para a recolha e triagem de uma maior quantidade de materiais, prevê-se uma redução significativa no incremento dos custos.

Durante o primeiro ano de experiência ocorreram diversas falhas inerentes à afinação da linha de triagem não sendo possível recuperar todos os materiais recolhidos. Se a linha de triagem funcionasse regularmente, teria sido possível atingir um índice de recuperação de 40% e um índice de desvio de 15%, valores estes bastante positivos quando comparados com os diversos programas europeus (tabelaIV).

Tabela VII - Definição dos Índices

Incremento de custo = $\frac{\text{custo do sistema de gestão de RSU com reciclagem - custo do sistema de gestão de RSU sem reciclgem}}{\text{custo do sistema de gestão de RSU sem reciclgem}} \times 100$
Índice de desvio potencial = $\frac{\text{Total de materiais recuperáveis existentes nos RSU}}{\text{Total de RSU}} \times 100$
Índice de desvio = $\frac{\text{Total de materiais recuperados}}{\text{Total de RSU}} \times 100$
Índice de recuperação = $\frac{\text{Total de materiais recuperados}}{\text{Total de materiais recuperáveis existentes nos RSU}} \times 100$
Índice de separação correcta = $\frac{\text{Total de materiais recuperáveis recolhidos nos sacos azuis}}{\text{Total de materiais recuperáveis existentes nos RSU}} \times 100$
Índice de participação = $\frac{\text{Total de habitações que participam no sistema}}{\text{Total de habitações da área em estudo}} \times 100$
Índice de captura = $\frac{\text{Índice de separação correcta}}{\text{Índice de participação}} \times 100$
Índice de resíduo = $\frac{\text{Total de materiais enviados para aterro após triagem}}{\text{Total de materiais que passaram na triagem}} \times 100$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ERRA,1994. Reference Multi-material Recovery.Critical factors.pp 3.

- ERRA,1995. Reference Multi-material Recovery. Programme ratios.pp 4-9.

A IMPORTÂNCIA DA SENSIBILIZAÇÃO NO SUCESSO DA RECOLHA SELECTIVA DE PAPEL EM ESCOLAS: UM CASO DE ESTUDO.

G. GONÇALVES[1]; M. PAINHO[2]

RESUMO

A importância cada vez mais acentuada da integração da componente social na implementação de projectos técnicos, reflecte-se também no sucesso das campanhas de recolha selectiva de papel em escolas. Desta forma, este artigo, sendo um caso de estudo, pretende apresentar algumas iniciativas realizadas no domínio da recolha selectiva de papel, em escolas do 2º e 3º ciclo do ensino básico, procurando analisar comparativamente os diversos métodos de sensibilização utilizados, bem como os resultados conseguidos, tanto em termos quantitativos, como qualitativos, como ainda em relação à população atingida. Embora apreciações mais conclusivas apenas possam ser realizadas com estudos aprofundados, é defendida a importância da sensibilização no sucesso das campanhas de recolha selectiva e é salientado o facto de que qualquer iniciativa neste âmbito ser sempre bastante positiva.

PALAVRAS-CHAVE: educação ambiental, recolha selectiva, resíduos sólidos, sociologia ambiental.

1. INTRODUÇÃO

A Lei de Bases do Sistema Educativo encarrega a nova escola básica, agora de nove anos, de, ultrapassando a unidimensionalidade da sua função instrutiva, dar atenção à pluralidade de dimensões e à plasticidade da natureza humana e de desempenhar também as funções personalizadora, socializadora e de tutela, que a partir de agora se enquadram nos seus objectivos (Torrão, 1993).

---

[1] Engenheira do Ambiente, mestranda em Sociologia Aprofundada e Realidade Portuguesa, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas, Universidade Nova de Lisboa, bolseira no âmbito do Programa PRAXIS XXI.

[2] Doutorado em Sistemas de Informação Geográfica, Professor Auxiliar Convidado do Instituto Superior de Estatística e Gestão de Informação da Universidade Nova de Lisboa. Tel. 01/3871573. Fax 01/3872140. e-mail: painho epsylon.isegi.unl.pt

A educação ambiental surge naturalmente como uma área de trabalho privilegiada no contexto da Reforma Educativa, uma vez que se adequa, de forma plena, às exigências curriculares do novo ensino básico, fundamentalmente no âmbito dos projectos interdisciplinares.

Desta forma, as actividades de reciclagem e de recolha selectiva de resíduos urbanos realizadas nas escolas, integraram-se plenamente nestes novos espaços curriculares ou extracurriculares. Contudo, para uma realização eficaz destes projectos é cada vez mais importante a integração dos aspectos sociais nas actividades com uma forte componente técnica.

2. O PROJECTO DA CÂMARA MUNICIPAL DE ALMADA

No ano lectivo de 1991/92 a Câmara Municipal de Almada, através do Departamento de Ambiente, iniciou um projecto de recolha selectiva de papel e cartão com as escolas do 2º e 3º ciclo do concelho. Projecto que, embora sofrendo pequenas alterações, tem tido continuidade até aos dias de hoje.

Em linhas gerais, o projecto defende que cada escola efectue a sua campanha de sensibilização e que se responsabilize pelo sistema interno de recolha. Em contrapartida a autarquia compromete-se a recolher o papel velho, a prestar algum apoio e a dividir as receitas provenientes da respectiva venda por cada escola, em função dos quantitativos de papel recolhidos, tendo, no entanto, cada estabelecimento de ensino de aplicar essas verbas com ou para os alunos.

Praticamente todas as escolas aderiram, desde o início, ao projecto lançado pela autarquia, embora cada uma tenha abordado o problema de forma diferente. Os quantitativos recolhidos ao longo deste período apresentam-se nas figuras 1 e 2.

2.1. O caso de estudo: análise comparativa

Este trabalho teve como informação de base os dados fornecidos pelo Departamento de Ambiente da Câmara Municipal de Almada e entrevistas realizadas a professores actualmente responsáveis pela dinamização da iniciativa em doze escolas previamente seleccionadas, de um total de dezoito escolas. Foi, assim, possível diferenciar os quantitativos recolhidos relacionados ou não com a realização de projectos escolares (fig. 3).

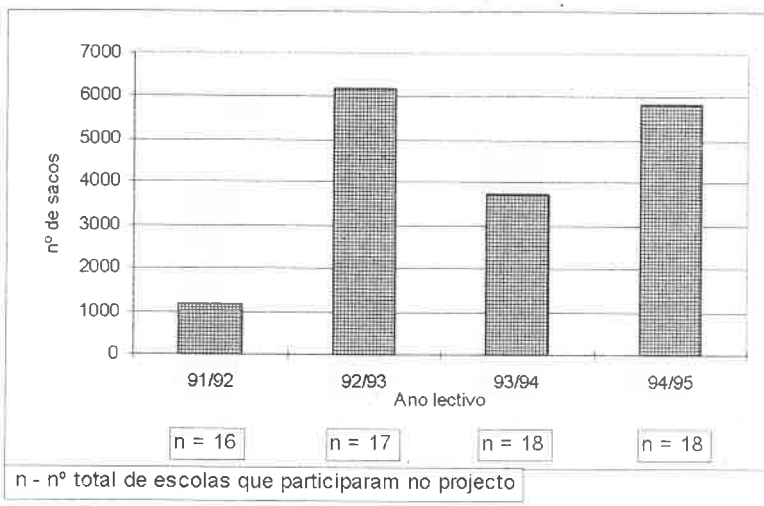


Fig. 1 - Quantitativos de papel recolhido pelo total de escolas que participaram no projecto, por ano lectivo. Fonte: Dados de base D.A./C.M.A.

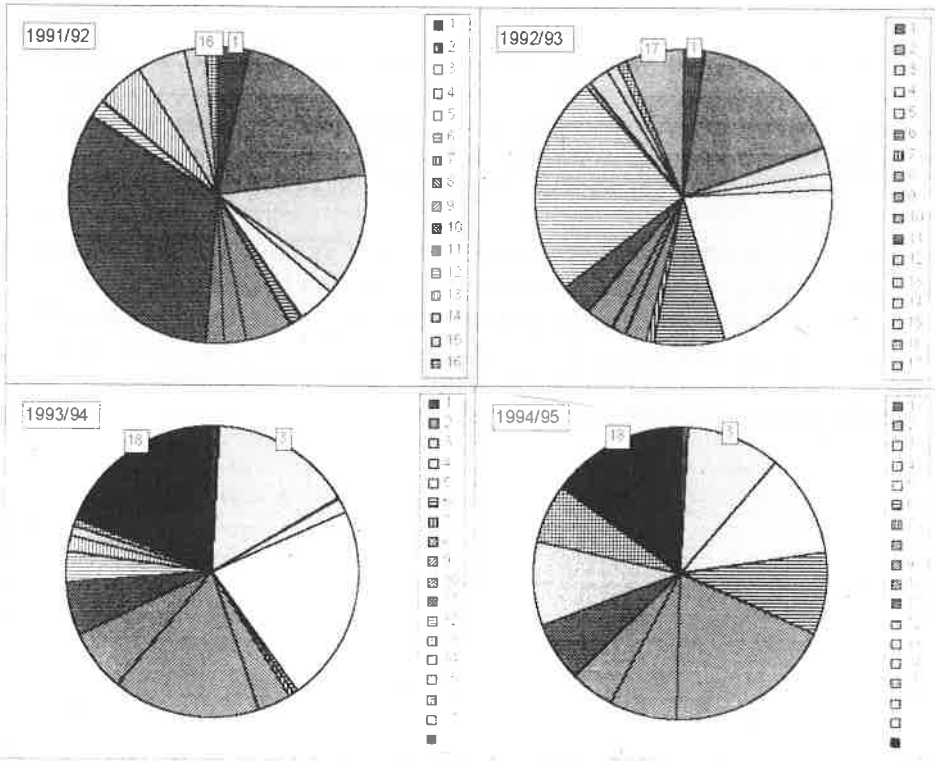


Fig. 2 - Distribuição dos quantitativos de papel recolhido pelo total das escolas que participaram no projecto, por anos lectivos
Fonte: Dados de base D.A./C.M.A.

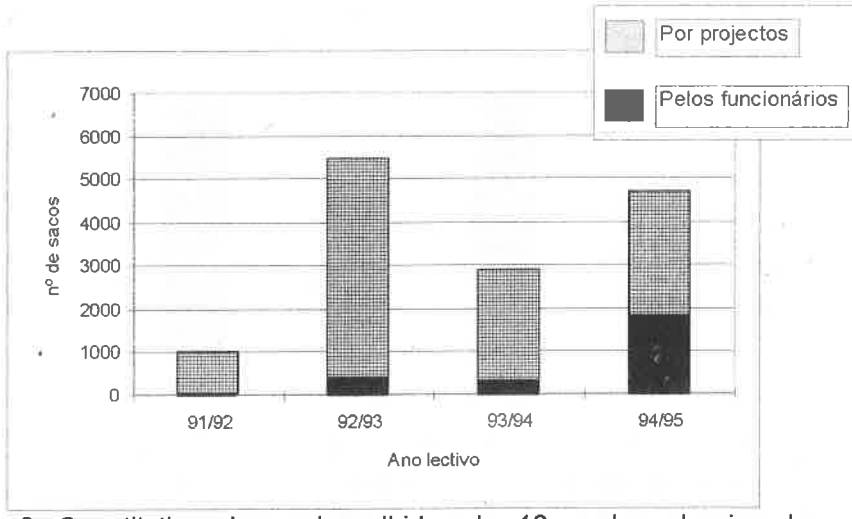


Fig. 3 - Quantitativos de papel recolhido pelas 12 escolas seleccionadas e por ano lectivo, devido a projectos desenvolvidos e através apenas da participação dos funcionários. Fonte: Dados de base D.A./C.M.A.

Cada escola estudada encarou de forma bastante diferente e peculiar a iniciativa proposta pela autarquia, nomeadamente desenvolvendo diversos projectos, pelo que se considerou o seu agrupamento como a forma de interpretação mais apropriada (fig. 4), não esquecendo, no entanto, os condicionalismos inerentes a uma simplificação desta ordem.

Em termos interpretativos é importante diferenciar os projectos que procuram sensibilizar toda a comunidade escolar para a recolha selectiva de papel e os projectos que trabalham apenas directamente com um grupo de alunos (fig. 5). Além disso, apesar do número de projectos não variar muito ao longo dos anos os quantitativos recolhidos estão também intimamente relacionados com o método de sensibilização adoptado (tabela I).

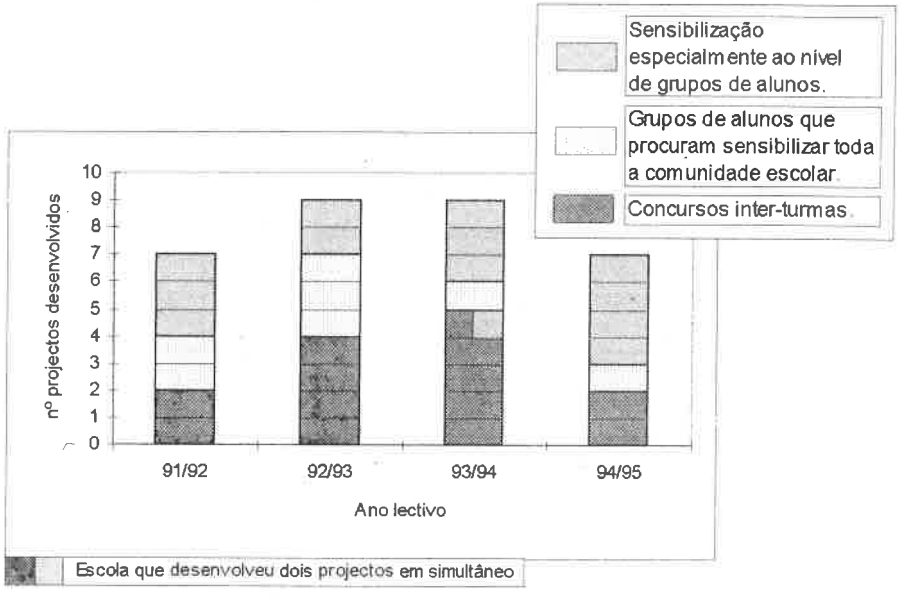


Fig. 4 - Projectos desenvolvidos pelas 12 escolas seleccionadas, agrupados em 3 categorias.

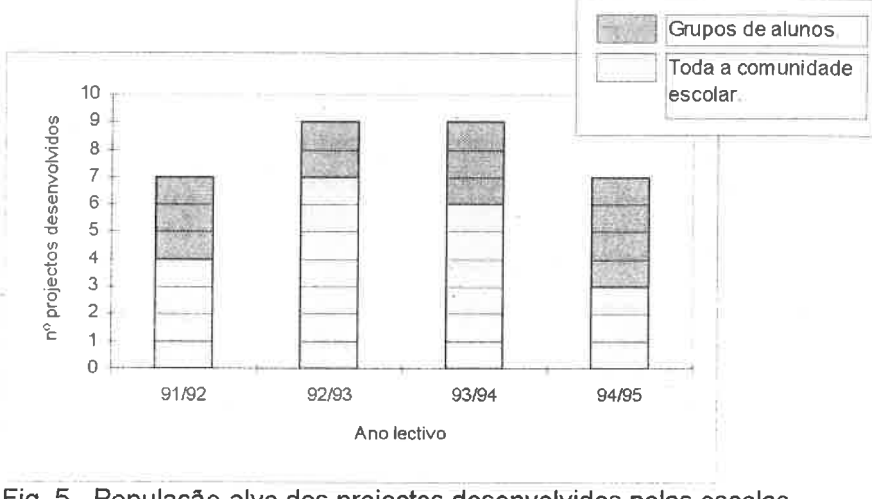


Fig. 5 - População-alvo dos projectos desenvolvidos pelas escolas seleccionadas, nos anos lectivos em estudo.

Tabela I - Quantitativos de papel recolhidos em percentagem.
Fonte: Dados de base D.A./C.M.A.

	91/92	92/93	93/94	94/95
Recolha selectiva incentivada pelos projectos				
Concursos inter-turmas	60,9%	74,6%	81,9%	25,7%
Grupos de alunos procuram sensibilizar toda a comunidade escolar	20,8%	14,7%	4,7%	13,0%
Sensibilização apenas ao nível de grupos de alunos	5,6%	3,4%	1,7%	1,2%
Recolha efectuada pelos funcionários sem a intervenção de projectos				
Funcionários	12,7%	7,3%	11,7%	60,1%

Em relação aos valores apresentados na tabela I, apenas no ano lectivo 1994/95 se denota uma discrepância em relação à evolução constatada nos três anos lectivos anteriores. Desta forma, neste último ano, a recolha selectiva de papel em escolas que não desenvolveram projectos compreende cerca de 60% do total da recolha efectuada.

Uma explicação possível pode estar relacionada com a desmotivação em relação às escolas que apostaram na realização de concursos inter-turmas, uma vez que muitos, por não estarem devidamente projectados, deram alguns problemas. Também o facto do preço de venda de papel velho ter baixado bastante nos últimos anos (tendência que apenas se alterou à relativamente pouco tempo) veio contribuir para o decréscimo da recolha de papel, essencialmente por parte de algumas escolas.

Um outro factor a ter em consideração é o percurso de cada escola, que raramente segue um planeamento prévio (tabela II), estando dependente de diversos condicionalismos, como a estrutura, motivação e conhecimentos do corpo docente, o interesse pelos projectos por parte do Conselho Directivo e a sensibilização e motivação dos funcionários e alunos.

Um facto curioso, também no ano lectivo de 1994/95, deve-se aos grandes quantitativos recolhidos pelos funcionários em escolas com um certo historial em projectos de recolha selectiva de papel, pelo que se pode argumentar que, de alguma forma, o trabalho desenvolvido foi efectivo, uma vez que mesmo

quando os projectos não se realizam os quantitativos recolhidos permanecem elevados.

Tabela II - Percurso das 12 escolas estudadas ao longo dos anos.

	91/92	92/93	93/94	94/95
Recolha selectiva incentivada pelos projectos				
Concursos inter-turmas	2 11	2 11 5 12	11 5 *12 3 9	3 9
Grupos de alunos pro-curam sensibilizar toda a comunidade escolar	1 3 9	1 3 6	8	6
Sensibilização apenas ao nível de grupos de alunos	5 7 8	7 8	7 1 2 *12	7 1 2 4
Recolha efectuada pelos funcionários sem a intervenção de projectos				
Funcionários	4 6 10 12	4 10 9	4 10 6	**4 10 8 11
Não efectuaram recolha selectiva de papel				
				5 12

* desenvolveram-se os dois projectos simultaneamente

** a recolha selectiva foi efectuada pelos funcionários, sem a intervenção do projecto

Nota: a numeração corresponde respectivamente às 12 escolas seleccionadas

2.2. Breve comentário

Como se pode constatar pelos dados apresentados a sensibilização é um factor crucial no sucesso da recolha selectiva de papel nas escolas. Contudo, a sensibilização pode ser efectuada de forma muito variada e imaginativa, possuindo um carácter mais ou menos duradouro e abrangendo toda a comunidade escolar ou apenas um grupo de alunos. Pode ser avaliada tanto

em termos de quantitativos recolhidos como em relação a alteração de comportamentos futuros.

De qualquer forma parece não existir nenhum método recomendado, qualquer opção é eficiente desde de que devidamente planeada e que tenha como objectivo, último, uma efectiva mudança de comportamentos da população envolvida. No entanto, é por vezes necessário um maior grau de informação, tanto técnica como psicossocial, por parte dos dinamizadores dos projectos, bem como um maior apoio institucional.

Além disso, a carência de trabalhos de investigação comparativos sobre estas experiências nacionais não possibilita um planeamento fundamentado de projectos deste género. Assim, o presente caso de estudo enquadra-se num trabalho mais vasto que tem como objectivo estudar os factores sociais, atitudinais e cognitivos determinantes para os comportamentos de recolha selectiva na população escolar.

Contudo, pode-se referir que iniciativas deste género são sempre muito positivas, contribuindo tanto para uma mudança progressiva de mentalidades, por parte quer dos alunos, funcionários e professores, quer da própria comunidade envolvente, como também incrementando os quantitativos de papel recolhidos.

AGRADECIMENTOS

- Departamento de Ambiente da Câmara Municipal de Almada.
- A todos os professores entrevistados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Torrão, A. P. 1993. Escola Básica Integrada, modalidades organizacionais para a escola básica de nove anos. Colecção Educação Básica. Porto Editora. Porto.

GESTÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DE ESCÓRIAS DE ÓXIDO DE ZINCO

E. MENDONÇA[1], A.M. PICADO[1], C. SILVA SANTOS[2] & J. SEABRA e BARROS[1]

RESUMO

A avaliação das implicações ambientais da deposição em aterro de resíduos sólidos industriais, tendo em vista o cumprimento de directivas comunitárias neste domínio, destinadas a prever medidas que evitem ou reduzam efeitos negativos sobre o ambiente, implica a realização de uma gama de ensaios químicos e biológicos de modo a determinar a perigosidade dos resíduos em causa. Neste trabalho, caracterizaram-se eluatos de amostras de escórias de óxido de zinco provenientes da produção deste óxido por processos metalúrgicos, do ponto de vista da sua composição química e da sua toxicidade ambiental, recorrendo neste caso aos testes Dáfnia e Microtox®. Acompanhou-se a lixiviação do zinco e a variação de pH dos eluatos ao longo do tempo de contacto, nos ensaios de lixiviação. Discute-se a influência do teor em cálcio das escórias no pH dos eluatos e na sua toxicidade face aos organismos testados. Conclui-se que o pH elevado dos eluatos, devido a uma excessiva solubilização do cálcio presente nas escórias, pode ser o responsável pela ecotoxicidade das escórias analisadas.

Palavras-Chave: escórias, resíduos sólidos, deposição em aterro, Dáfnia, Microtox®

1. INTRODUÇÃO

A questão da deposição de resíduos sólidos industriais em aterros deve considerar a vertente de protecção ambiental, nomeadamente no que se refere à potencial contaminação de águas subterrâneas pela infiltração de lixiviados no solo.

Para além da análise química dos resíduos sólidos e dos seus eluatos, e de modo a dispôr de informação que permita avaliar os seus efeitos, é prática corrente a utilização de ensaios ecotoxicológicos, como por exemplo o teste Microtox ou o teste Dáfnia. No entanto, a legislação europeia não estabelece

[1] ITA/INETI, Est. Paço do Lumiar, 1699 Lisboa Codex
[2] FERRO-Indústrias Químicas (Portugal) SA, Ap. 10 Castanheira do Ribatejo, 2600 V.F. Xira

limites para a classificação dos resíduos sólidos, com base nos resultados relativos à ecotoxicidade.

Neste âmbito, o destino a dar às escórias de óxido de zinco provenientes da produção deste óxido por processos pirometalúrgicos, constitui um problema de índole ambiental que se põe às empresas deste sector bem como às entidades responsáveis. Com vista ao licenciamento para deposição em aterro, realizou-se, neste trabalho, a caracterização química e ecotoxicológica de eluatos de amostras de escórias de óxido de zinco.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostragem

As escórias ensaiadas correspondem a dois períodos distintos de amostragem. Uma campanha de uma semana de produção em Abril de 1994 e outra de cerca de semana e meia em Fevereiro de 1995.

A amostragem das escórias resultantes do forno rotativo do processo de zinco directo ou americano, é a seguinte :
- a descarga (cerca de 800 a 1000 Kg) forma uma pilha de material ao rubro, que depois de arrefecido se secciona em zonas
- em cada uma das secções recolhem-se, a diversas profundidades, amostras que são misturadas, perfazendo cerca de 5 Kg.
- estas amostras são reduzidas, no laboratório, por quarteio, até cerca de 500 g. (amostra para análise).

Seguidamente, sobre a amostra para a análise, efectua-se uma redução de granulometria dos pedaços de dimensões superiores a 15 mm e divide-se amostrador de Jones.

2.2. Ensaios de lixiviação

As soluções de lixiviação foram preparadas de acordo com a norma DIN 38414-S4 por contacto de amostra tal qual, equivalente a cerca de 100 g de amostra seca, com 1000 ml de água ultrapura, recente, de resistividade >18 MΩ. cm (pH=5,5), correspondente a uma razão sólido-líquido de 1/10, durante um período de 24 horas à temperatura de laboratório, e com uma agitação lenta, em agitador orbital, de modo a evitar qualquer redução da granulometria da amostra. Após 24 horas de contacto, as soluções de lixiviação foram filtradas por papel de filtro de poros médios, obtendo-se os respectivos eluatos.

Em todas as amostras foi realizada uma 2ª lixiviação por contacto da mesma amostra com mais 1000 ml de água ultrapura, sob as mesmas condições. A fim de avaliar a estabilidade das escórias, na amostra 7 repetiram-se estes ensaios até à 7ª lixiviação.

2.3. Análise química

Nos eluatos resultantes da 1ª e 2ª lixiviações foram determinadas as concentrações de cálcio, cobre, ferro, chumbo e zinco, por espectrometria de absorção atómica com chama. Nos restantes eluatos foi determinada apenas a concentração de zinco, utilizando o mesmo método. Em todos os eluatos obtidos foi determinado o pH a 20 °C por potenciometria.

2.4. Ensaios de ecotoxicidade

Os ensaios utilizados foram o teste Microtox, em que se quantifica a inibição da luminescência da bactéria marinha *Photobacterium phosphoreum* e o teste Dáfnia que tem como critério a inibição da mobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna*. Realizaram-se ensaios nos eluatos tal qual e nos eluatos após ajuste de pH a 7,0 ± 0,2, para o teste Microtox e a 8,2 ± 0,2, para o teste Dáfnia.

2.4.1. Teste Microtox

O teste Microtox visa a determinação da percentagem de inibição de actividade bioluminescente duma suspensão da bactéria marinha *Photobacterium phosphoreum* após 15 minutos de contacto a 15 °C com a solução a analisar e permite calcular a concentração responsável pela inibição de 50% da bioluminescência (CE 50-15 min). O teste é realizado segundo as condições descritas em Microbics (1988).

2.4.2. Teste Dáfnia

Utilizaram-se juvenis da espécie *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea) - clone IRCHA 5. As progenitoras destes juvenis foram mantidas em cultura de acordo com a metodologia descrita no Anexo A do projecto de Norma Portuguesa 4175 (1991).

O teste é realizado segundo o método descrito no pr NP 4175 (1991), calculando-se a concentração imobilizadora, designada por CI 50-48h, que se define como a concentração que, em 48 horas, imobiliza 50% das dáfnias. A estimativa do valor de CI 50-48h fez-se recorrendo a um programa

para computador pessoal baseado na regressão linear do logarítmo da concentração em função das unidades Gaussianas padrão cumulativas (Amaral Afonso *et al.*, 1988).

3. RESULTADOS

Nas Tabelas I, II e III apresentam-se os resultados relativos aos dois períodos de amostragem, num total de 8 amostras.

Os parâmetros químicos que se julgaram mais relevantes em termos ecotoxicológicos na caracterização das amostras ensaiadas são apresentados na Tabela I.

Tabela I - Parâmetros químicos analisados nos eluatos resultantes da 1ª e 2ª lixiviações das amostras de escórias de óxido de zinco.

Amostra	Eluato	pH	Ca (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
1	1º	11,9	267	<0,25	0,02	<0,2	0,5
	2º	11,5	n.a.	<0,25	n.a.	<0,2	0,2
2	1º	9,4	28	<0,25	0,21	<0,2	0,06
	2º	8,0	n.a.	<0,25	n.a.	<0,2	0,03
3	1º	11,8	159	<0,25	0,04	<0,2	0,8
	2º	11,6	n.a.	<0,25	n.a.	<0,2	0,8
4	1º	10,3	13	<0,25	0,25	<0,2	0,56
	2º	10,0	4	<0,25	0,37	<0,2	0,84
5	1º	11,7	102	<0,25	0,13	<0,2	0,54
	2º	11,7	108	<0,25	0,18	<0,2	0,69
6	1º	11,4	37	<0,25	0,32	<0,2	0,51
	2º	11,1	27	<0,25	0,57	<0,2	0,96
7	1º	11,7	95	<0,25	0,08	<0,2	0,31
	2º	11,7	114	<0,25	0,22	<0,2	0,75
8	1º	12,2	356	<0,25	0,13	<0,2	2,6
	2º	11,7	118	<0,25	0,88	<0,2	6,0

Pode constatar-se que as concentrações de cobre e chumbo, são inferiores ao limite de detecção do método. Quanto à concentração em zinco nos eluatos, apenas a amostra 8 apresenta valores superiores a 2 mg/l. De acordo com a experiência da FERRO Portugal, valores da ordem indicada muito raramente aparecem, significando uma escoriação incompleta na

produção de óxido de zinco pelo processo directo ou americano. Trata-se de valores referentes a uma escória atípica.

Os valores de pH dos eluatos analisados situam-se entre 8,0 e 12,2. De notar que só as amostras 2 e 4 apresentam pH inferior a 11,0.

Na figura 1 representam-se os valores de cálcio, ferro e zinco obtidos para os eluatos resultantes da 1ª lixiviação das amostras.

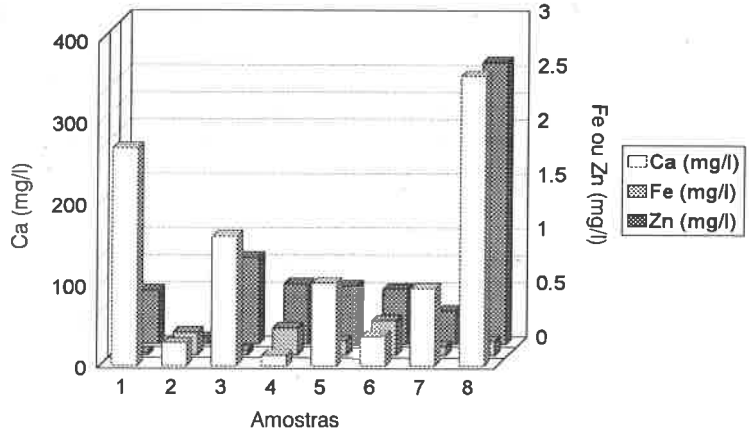


Fig. 1 - Concentrações de cálcio,ferro e zinco nos eluatos da 1ª lixiviação das amostras de escórias de óxido de zinco.

De notar que as amostras 1,3 e 8 apresentam teores elevados em cálcio. A amostra 8 apresenta, como referido, um elevado teor em zinco.

Na tabela II apresentam-se os valores de pH e as concentrações em zinco nos eluatos resultantes dos ensaios de lixiviações consecutivas da amostra 7.

As análises das lixiviações sucessivas, sobre uma mesma amostra, dão-nos uma ideia da cinética da operação de lixiviação. Assim, verifica-se que, em cada lixiviação, o valor de zinco no eluato é sempre da mesma ordem de grandeza e vestigial, indicando que o processo de lixiviação é extremamente lento, e que não existem compostos de zinco muito solúveis, o que poderia conferir um carácter de perigosidade à escória (Fig.2).

Tabela II - pH e teores em zinco nos sete eluatos resultantes das lixiviações consecutivas da amostra 7.

Eluato	pH 20 °C	Zn (mg/l)
1º	11,7	0,19
2º	11,7	0,21
3º	11,5	0,28
4º	11,3	0,19
5º	11,2	0,32
6º	10,9	0,21
7º	10,8	0,17

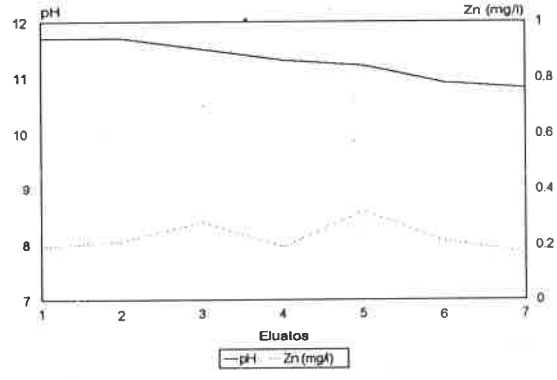


Fig. 2 - Evolução do valor de pH e da concentração em zinco ao longo de sete lixiviações consecutivas.

Para os dois testes, Microtox e Dáfnia, realizaram-se ensaios de controlo da sensibilidade dos indivíduos face a compostos de referência. Os valores de CE 50-5 min para o fenol e de CI 50-24h para o dicromato de potássio foram 18,9 mg/l e 1,2 mg/l, respectivamente.

Na tabela III apresentam-se os valores de CE 50-15 min e CI 50-48h obtidos nas oito amostras, respectivamente, no teste Microtox e no teste Dáfnia.

Tabela III - Valores de C 50 obtidos para a bactéria *Photobacterium phosphoreum* e para o microcrustáceo *Daphnia magna*.

Amostra	Microtox		Dáfnia	
	CE50-15min (%) sem ajuste de pH	CE50-15min (%) após ajuste de pH	CI50-48h (%) sem ajuste de pH	CI50-48h (%) após ajuste de pH
1	<1*	n.d.*	9,0	--
2	37*	--	82,0	--
3	<1*	n.d.*	8,5	--
4	n.d.	n.d.	67,3	93,8
5	4,8	n.d.	17,0	66,1
6	16,4	n.d.	38,2	n.d.
7	3,8	n.d.	14,5	75,3
8	2,3	n.d.	9,8	48,6

n.d. - não determinável * análise efectuada pela DGA

Dos valores da tabela III pode observar-se que, no caso dos eluatos tal qual, as amostras 1,3 e 8 são as que apresentam maior toxicidade.

Para os ensaios realizados após ajuste de pH, os valores obtidos indicam menor toxicidade que os correspondentes ensaios antes do ajuste:
- no teste Microtox as amostras não revelaram toxicidade;
- no teste Dáfnia os valores de CI 50 situaram-se acima dos 45 %.

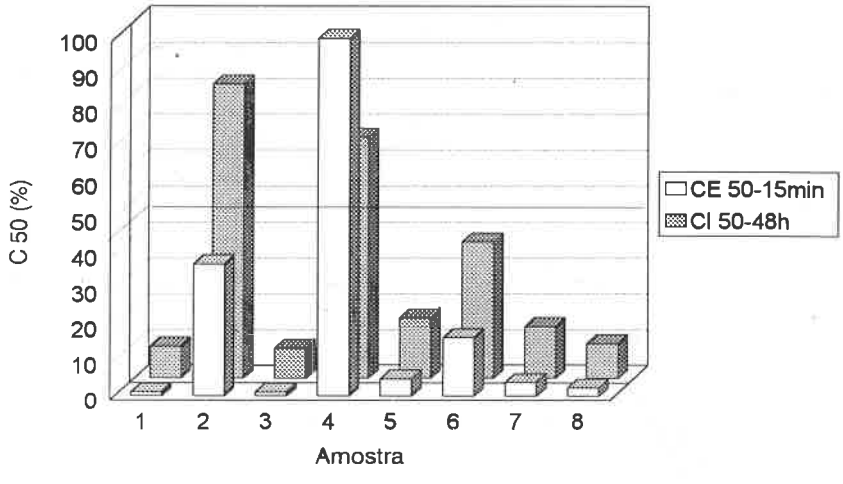


Fig. 3 - C 50 obtidas nos testes Microtox e Dáfnia dos eluatos da 1ª lixiviação das amostras de escórias de óxido de zinco (___ limiar de toxicidade).

Da figura 3 evidenciam-se as amostras 2 e 4 com valores elevados de C 50 em ambos os ensaios realizados, o que revela menor toxicidade

Realizou-se a análise estatística dos dados obtidos através dos coeficientes de correlação de Pearson entre os logarítmos da CE 50-15 min e da CI 50-48 h e o pH, tendo-se obtido correlações negativas (r=-0,79 e r=-0,91, n=8) com $p<0,05$. De igual modo os coeficientes de correlação entre os logarítmos dos resultados destes testes e o logarítmo da concentração em cálcio, apresentaram correlações negativas (r=-0,90 e r=-0,94, n=8) com $p<0,05$. A correlação do logarítmo da concentração em cálcio com o pH é positiva com r=0,82 com $p<0,05$, n=8.

Utilizou-se também o coeficiente de correlação de Pearson na comparação das respostas obtidas em cada um dos testes, obtendo-se correlação positiva entre a CE 50-15 min e a CI 50-48 h (r=0,96 com p=0,0002, n=8).

Com o objectivo de melhor compreender a estrutura da variabilidade determinou-se as componentes principais da matriz de covariâncias das variáveis químicas. As correlações entre os resultados dos testes (CE 50-15 min e CI 50-48 h) e a 1ª componente principal são muito elevadas, r=-0,90, p=0,0028 e r=-0,97, $p<0,0001$, respectivamente.

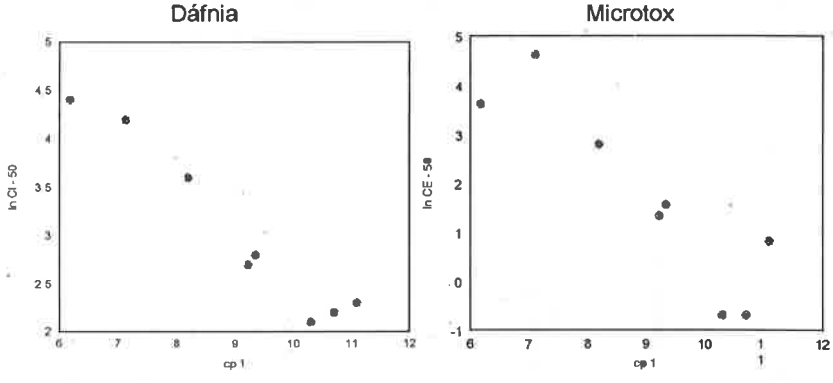


Fig. 4 - Representação gráfica das correlações entre os resultados dos testes de toxicidade e a 1ª componente principal da matriz de covariâncias das variáveis químicas.

4. DISCUSSÃO

A deposição em aterro de resíduos sólidos industriais, representa um grave problema ambiental, dadas as tonelagens envolvidas. As escórias provenientes do processo de produção industrial de óxido de zinco,

analisadas neste trabalho, apresentam uma composição média em óxidos de cálcio, ferro e zinco de 14,5%, 15,5% e 4,5%, respectivamente.
As concentrações vestigiais em zinco, e eventualmente em cobre e chumbo presentes nos eluatos das amostras de escórias de óxido de zinco analisadas, são inferiores aos respectivos valores-limite fixados na proposta alterada de Directiva Comunitária (CE 93/C 212/02), relativa à deposição de resíduos em aterros controlados. Apenas a amostra 8, considerada, pela FERRO Portugal, uma escória atípica, apresenta valores que implicariam a classificação como resíduo perigoso.

A análise estatística do conjunto dos dados químicos e ecotoxicológicos permite afirmar que quanto maior for o valor do pH e dos teores em cálcio e zinco, maior é a toxicidade, sendo no entanto mais forte o efeito do pH e do cálcio. Dado que se recorreu a dois ensaios biológicos de avaliação da toxicidade salienta-se o facto de conduzirem ao mesmo tipo de informação. Sugere-se, no entanto que para análises deste tipo se priviligie o teste Microtox por se ter revelado mais sensível e constituir um meio de diagnóstico mais rápido.

A análise em termos ecotoxicológicos, afigura-se importante e menos onerosa, evitando efectuar análises químicas mais complexas, necessárias apenas nos casos em que seja revelada ecotoxicidade.

Embora a legislação europeia não estabeleça limites que permitam classificar os resíduos sólidos, com base nos resultados dos ensaios de ecotoxicidade, têm sido utilizados vários critérios para avaliar da toxicidade das amostras, nomeadamente, considerando que os valores que revelam toxicidade face aos organismos testados são inferiores a 45% (Vasseur *et al.*, 1984) ou inferiores a 25% (Blaise *et al.*, 1987).

Assim, os eluatos das escórias de óxido de zinco, mereceriam a classificação de ecotóxicos, com excepção das amostras 2 e 4. No entanto, a ecotoxicidade revelada nos ensaios pode atribuir-se ao elevado pH e teor em cálcio dos eluatos e não à presença de metais pesados.

Assim a deposição controlada em aterro das escórias de óxido de zinco, tendo em conta a sua potencial acção correctora do pH dos lixiviados do aterro, pode ser considerada uma solução para este caso, num contexto de gestão ambiental de resíduos sólidos.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amaral Afonso, L., L. Borges, A.M. Picado & P. Salgado 1988. Determinação analítica da concentração do poluente que corresponde a 50% de imobilidade de Daphnia magna. *Recursos Hídricos* 9(1), 51-56.

Blaise, C., R. van Coillie, N. Bermingham & G. Coulombe 1987. Comparaison des réponses toxiques de trois indicateurs biologiques (bactéries, algues, poissons) exposés à des effluents de fabriques de pâtes et papiers. *Revue internationale des sciences de l'eau* 3(1), 9-17.

CE 93/C 212/02 de 1993. Proposta alterada de Directiva do Conselho relativa à deposição de resíduos em aterros controlados.

DIN 38414 - S4 1984. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge. Sludge and sediments (group S). Determination of leachability by water (S4).

pr NP 4175 1991. Qualidade da água. Determinação da ecotoxicidade. Ensaio de inibição da mobilidade de *Daphnia magna* Straus (Crustacea, Cladocera).

Microbics 1988. How to run toxicity tests using the Microtox Model 500. Microbics Instructions 55H 501. Carlsbad, CA 92008 U.S.A.

Vasseur, P., J.F. Férard, J. Vial & G. Larbaigt 1984. Comparaison des tests Microtox e Daphnie pour l'évaluation de la toxicité aigue d'effluents industriels. *Environ. Pollut.* Ser. A 34, 235-255.

Agradecimentos

Agradece-se a A.M. Pires (Dep. Matemática/IST) a colaboração no tratamento matemático.

TRATAMENTO DE PILHAS DOMÉSTICAS ESGOTADAS. SUA INERTIZAÇÃO

MANUEL F. ALMEIDA[1], ISABEL VASCONCELOS[2]

RESUMO

A gestão de pilhas de pilhas domésticas usadas é actualmente um problema de resolução adiada em diversas zonas do planeta, incluindo o nosso País. A recolha selectiva, que é um dos passos essenciais para evitar a contaminação dos resíduos sólidos urbanos com alguns componentes perigosos, nomeadamente o mercúrio e o cádmio, por si só não resolve todo o problema que é complexo. A reciclagem de pilhas, solução socialmente mais sensata, enferma de várias dificuldades e, por isso, é no presente bastante cara. Em sua alternativa surgem os processos de inertização que são mais fáceis de implementar, mas que também não são isentos de dificuldades tecnológicas.
Este quadro é apresentado na presente comunicação a qual resume a situação actual relativa à eliminação de pilhas usadas e conclui pela necessidade de estabelecer um diagrama que melhor resolva esta questão que é objecto de preocupação de diversas Autarquias portuguesas.

PALAVRAS-CHAVE

Pilhas usadas; reciclagem; inertização; solidificação

[1] Doutor em Engª Metalúrgica, Professor Auxiliar, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex
[2] Engenheira Química, aluna de Mestrado, Câmara Municipal de Matosinhos, 4450 Matosinhos

1. INTRODUÇÃO

A introdução de pilhas nos hábitos do cidadão comum veio dar resposta à crescente mobilidade que a alteração de ritmos e estilos de vida tem provocado nos últimos anos. Contudo, as pilhas são indubitavelmente um produto de grande utilidade desde a sua invenção, onde logo garantiram a autonomia de luz e som, através das lanternas e aparelhos de rádio portáteis. Todavia, longe vai a conotação destes acessórios com os objectos simples e de uso limitado, pois a sua utilização tem acompanhado os avanços tecnológicos em áreas tão distintas quanto a informática, as telecomunicações, os electrodomésticos e os brinquedos, sendo hoje de tal modo vasta e corrente, que com dificuldade encararíamos a sua ausência.

Durante anos, porém, as pilhas mantiveram-se nas prateleiras dos supermercados alheadas de quaisquer questões de indole ambiental. Mais cedo ou mais tarde, porém, a eliminação deste produto depois de usado teria de constituir uma preocupação, pelo menos para aqueles que vêm na sua deposição incontrolada em aterro municipal um perigo para o ecossistema. A resolução do problema é, porém, uma questão mais complicada do que de início se antevia, dadas as dificuldades de vária ordem.

Os aditivos e impurezas das matérias-primas usadas nas pilhas complicam o processo metalúrgico de recuperação dos seus metais, encarecendo enormemente a reciclagem. Porém, desde logo a promiscuidade de formas, dimensões, pesos e cores, que não permite a triagem eficaz das diferentes pilhas, teria que originar diagramas metalúrgicos laboriosos e complexos, conduzindo a custos de obtenção de metais difíceis de competir com os da produção primária. Para isso contribuem as oscilações da cotação destes, o que torna controverso aceitar a reciclagem como uma solução economicamente adequada à eliminação deste tipo de resíduo, embora inegavelmente a de maior interesse social.

Deve referir-se, porém, que têm ocorrido iniciativas dos fabricantes tendentes à redução de teores dos elementos tóxicos e à sua substituição por outros que se consideram menos perniciosos. A standardização dos tipos de pilhas, pelo menos apondo-lhes marcas visíveis de modo a auxiliar a triagem, é também aspecto em desenvolvimento de que resultarão benefícios imediatos sob o ponto de vista da simplicidade da reciclagem. As tecnologias de reciclagem estão elas próprias em desenvolvimento, sendo o esforço de investigação manifesto e visível através da literatura da especialidade produzida nos últimos tempos.

Contudo, a realidade actual é ainda negra para esta perspectiva de gestão das pilhas usadas. Na verdade, exceptuando-se as pilhas de botão à base de prata ou mercúrio, as restantes, por vezes mesmo as de níquel-cádmio, dada a variabilidade dos preços destes 2 metais, não reunem condições para a reciclagem.

Por outro lado, são inequívocas as consequências da gestão inadequada deste tipo de resíduos, que são perigosos à luz dos critérios estabelecidos para a classificação de resíduos, embora em muitos países ainda beneficiem de situação de excepção sob esse ponto de vista, provavelmente pela dificuldade de os gerir convenientemente. Porém, é urgente procurar alternati-

vas ainda que possam ser temporárias, para controlar o potencial de contaminação que detêm.
A solidificação de resíduos não é uma solução de gestão definitiva, a menos que seja acompanhada da utilização do produto solidificado. Mesmo assim é uma das alternativas que parecem vir tendo sucesso na resolução do problema das pilhas, sendo por ora economicamente mais atractiva do que a sua reciclagem. Por outro lado, como se apoia em tecnologias e equipamentos bem conhecidos, é por isso mais rápida e facilmente implementável, sendo mais atraente para quem tem o problema entre mãos e a obrigação de lhe dar solução.
O texto aqui apresentado dá conta de alguns dos aspectos inerentes à gestão das pilhas de consumo doméstico e insere-se na perspectiva de levar a cabo um diagrama de solidificação de pilhas de zinco-carvão e alcalinas, que são as que mais se consomem no nosso País. Esta iniciativa conta com o apoio expresso da LIPOR - Serviço Intermunicipalizado de Tratamento de Lixos da Região Porto e cabe no âmbito do projecto DGA PEAM/TAI/269/93.

2. PILHAS DE CONSUMO DOMÉSTICO. SUAS CARACTERÍSTICAS

Estas pilhas são células que convertem energia química em energia eléctrica, as quais, de acordo com a natureza das reacções de eléctrodo, se podem dividir em dois grupos:

- *células primárias - não recarregáveis e por isso descartáveis após uma única utilização;*
- *células secundárias - recarregáveis através do fornecimento de energia eléctrica, podendo deste modo ser usadas repetidamente até cerca de 300 vezes.*

A célula básica que armazena e produz energia através de processos electroquímicos, consiste num eléctrodo positivo (cátodo), num eléctrodo negativo (ânodo) e num electrólito (solução de produtos alcalinos/corrosivos fortemente activa sob o ponto de vista químico ou físico, através do qual se dá a passagem da corrente eléctrica). Além destes elementos activos, a célula tem o envólucro (normalmente em aço inoxidável, mas podendo ser de plástico), o separador (de plástico ou cartão) e aditivos (mercúrio, chumbo ou cádmio).

2. 1. Tipos de pilhas de consumo doméstico

Fundamentalmente são 7 os tipos de pilhas disponíveis no mercado:

- *Alcalinas*
- *Zinco-carvão (Zn-C)*
- *Óxido de mercúrio (HgO)*

- *Óxido de prata (Ag_2 O)*
- *Zinco-ar (Zn-ar)*
- *Lítio (Li)*
- *Níquel-cádmio (Ni-Cd)*

Por razões de ordem ambiental começam a estudar-se, se bem que de modo ainda incipiente, pilhas de níquel-hidreto e de lítio recarregáveis. De entre as 7 apresentadas, apenas as de Ni-Cd são do tipo secundário, isto é, recarregáveis. As formas e tamanhos em que as pilhas são comercializadas variam muito, não havendo uma estreita correlação entre estas características e a sua composição, o que torna a sua separação muito problemática. As de Zn-ar e de AgO existem apenas sob a forma de botão. Porém, todas as restantes podem ter esta configuração, além de ser cilíndricas ou rectangulares. As pilhas Zn-C e as alcalinas, cilíndricas, bem como as de Ni-Cd recarregáveis, são pilhas de aplicação geral, representando a maior parcela do mercado. Destas as de Zn-C são as mais difundidas, dada a sua versatilidade. Na verdade podem encontrar-se:

- *Incorporadas permanentemente em equipamento (equipamentos de comunicação, aspiradores portáteis, etc.)*
- *Ligadas em série ou em paralelo, mas em módulos amovíveis do equipamento*
- *Individualmente, com dimensões e fins idênticos aos das pilhas secundárias*

As aplicações de índole mais restrita, tais como em relógios electrónicos, equipamento fotográfico, micro-computadores e telefones são normalmente preenchidas por um dos restantes tipos de pilhas, normalmente referidas como "especiais", isto é, alcalinas de botão, Ag_2O, Zn-ar, HgO e Li. As de Zn-ar são exclusivamente utilizadas em próteses auditivas.
As pilhas têm substâncias potencialmente perigosas, entre as quais alguns metais pesados, tais como cádmio, crómio, chumbo, manganésio, mercúrio, níquel, prata e zinco (o níquel e o zinco nem sempre são considerados metais pesados. A USEPA, por exemplo, exclui-os desta designação). Se não são elementos activos, foram propositadamente adicionados para aumentar o rendimento da reacção e proteger os eléctrodos da corrosão provocada pelo electrólito (nos eléctrodos de zinco adiciona-se mercúrio e/ou chumbo) ou são impurezas, encontrando-se normalmente em quantidades vestigiais.

2. 2. Perigosidade

As pilhas usadas são consideradas um resíduo, ao abrigo de legislação dispersa contida em vários documentos, tanto nacionais como da União Europeia (UE). A classificação de certos tipos de pilhas usadas como resíduo perigoso decorre da análise da sua composição e advém de alguma da legislação que a seguir se refere. Da UE destacam-se os seguintes diplomas:

• *Directiva do Conselho 75/442/CEE de 15 de Julho de 1975 - relativa aos resíduos, alterada pela Directiva do Conselho 91/156/CEE de 18 de Março de 1991;*
• *Directiva 91/689/CEE do Conselho de 12 de Dezembro de 1991 - relativa aos resíduos perigosos;*
• *Directiva do Conselho 91/157/CEE de 18 de Março de 1991 relativa às pilhas e acumuladores contendo determinadas matérias perigosas - actualizada pela Directiva 93/86/CEE;*
• *Decisão da Comissão 94/721/CEE de 21 de Outubro de 1994 - relativa à fiscalização e ao controlo das transferências de resíduos no interior, à entrada e à saída da Comunidade;*
• *Decisão da Comissão 94/3/CE de 20 de Dezembro de 1993 - que estabelece uma lista de resíduos (Catálogo Europeu de Resíduos);*
• *Decisão do Conselho 94/904 /CE de 22 de Dezembro de 1994 - que estabelece uma lista de resíduos perigosos*

Em Portugal são de referir os documentos seguintes:

• *Decreto-lei 488/85 de 25 de Novembro - que estabelece normas sobre os resíduos sólidos;*
• *Decreto-lei 280-A/87 de 17 de Julho - relativo à notificação de substâncias químicas e a classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas;*
• *Decreto-lei 121/90 de 9 de Abril - que estabelece normas relativas ao tráfego de resíduos perigosos;*
• *Decreto-lei 219/94 de 20 de Agosto - que controla a poluição provocada pelas pilhas contendo determinadas substâncias perigosas;*
• *Portaria 281/95 de 7 de Abril e Declaração de Rectificação 83/95 de 30 de Junho - que regulamenta o Decreto-lei 219/94*

A existência de uma quantidade razoavelmente extensa de diplomas, versando muitos deles o conceito de perigosidade dos resíduos, não tem sido por si só suficiente para clarificar o problema da classificação das pilhas usadas como resíduo perigoso. Uma análise um pouco mais cuidada permite mesmo concluir algumas contradições quando se estudam em paralelo os documentos específicos e os de carácter mais geral.
Assim, enquanto a Portaria 281/95, bem como a respectiva Directiva Comunitária, excluem da sua aplicação as pilhas de lítio, uma vez que estas não contêm mercúrio, cádmio ou chumbo, a sua classificação como produto perigoso não será descabida à luz do Decreto-lei 280-A/87, artigo 4º, com base na "explosividade" que apresentam. De facto, a reacção do lítio com a água produz hidrogénio, e torna este tipo de pilhas susceptível de provocar explosão quando manuseadas em condições inadequadas. A sua deposição em aterro ou queima em incinerador, não completamente descarregadas, é também um factor de risco importante [20].
Outras características também a considerar na análise da sua perigosidade e que constam dos critérios de classificação de perigosidade que o referido

decreto indica são: (i) Inflamabilidade; (ii) Corrosividade; (iii) Toxicidade; e (iii) Perigosidade para o ambiente.

Por vezes difíceis de traduzir na prática, estas propriedades suscitam alguma preocupação relativamente a todo o universo de pilhas que, por diversas razões parece dever excluir-se do que normalmente se considera um "resíduo sólido urbano" (RSU). É, aliás, uma mistura de conceitos com que nos deparamos num mesmo documento (Directiva do Conselho 91/689/CEE), quando por um lado estão excluídos de aplicação (por não serem considerados perigosos) os RSU e por outro são listados como perigosos alguns componentes das pilhas, os quais na maior parte das vezes vão incorporar esses resíduos.

A toxicidade (ecotoxicidade seria a noção mais correcta, de modo a incluir os efeitos a nível ecofisiológico - no indivíduo - demoecológico - na população - e sinecológico - no ecossistema) é uma característica de particular importância quando se pretende determinar a influência da deposição de pilhas em aterros sanitários ou da sua incineração, sobre o ambiente. Em caso de deposição a geração de lixiviados contendo metais pesados ou a formação de novos compostos por reacção com substâncias existentes no aterro, são factores a ponderar quando se pensa em optar por esta forma de eliminação dos resíduos. Também o arrastamento de metais pesados nos gases da combustão provenientes dos incineradores poderá levar a considerar não ser esta solução a mais vantajosa sob o ponto de vista ambiental, dado que estes poluentes se mantêm prolongadamente no ecossistema devido à sua baixa biodegradabilidade.

A legislação portuguesa é ainda omissa no que se refere à análise da toxicidade por via dos lixiviados. Já o mesmo não acontece em outros países da UE e nos EUA, onde se encontram instituídos procedimentos normalizados de lixiviação de resíduos sóidos, nos quais se procede à análise das soluções obtidas. A USEPA, através dos testes EPtox e TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure, define concentrações máximas admissíveis para cerca de 40 substâncias.

Estes procedimentos foram aplicados por laboratórios independentes a diversas amostras de pilhas e revelaram geralmente uma manifesta ultrapassagem dos valores-limite estabelecidos, isto é, as pilhas comportam-se na realidade como resíduos perigosos [20]. Os metais mobilizados em excesso, nos diferentes tipos de pilhas testados são os seguintes: níquel, mercúrio, zinco nas alcalinas; cobre, mercúrio e zinco nas de Zn-C; crómio nas de Li; mercúrio nas de HgO; zinco, prata nas de Ag_2O; níquel, cádmio nas de Zn-ar; níquel e cádmio nas Ni-Cd.

Este facto causa grande apreensão, se se pensar que muitas vezes o destino das pilhas não é sequer o aterro sanitário municipal com controlo de lixiviados. É que estes têm valores máximos admissíveis estabelecidos no Decreto-lei 74/90 de 7 de Março, relativamente a águas residuais, eventualmente complementado por imposições camarárias, caso o destino dos lixiviados seja o colector de saneamento. E diversos dos metais que constituem as pilhas são considerados micropoluentes, pois causam danos ao ambiente, mesmo em baixas concentrações, sendo tóxicos, pouco degradáveis e bioacumuláveis [20].

Embora as consequências ecológicas da poluição da água e dos sedimentos com os metais pesados sejam limitadas, pois em geral os níveis de toxicidade são circunscritos a uma zona restricta, actualmente são objecto de maior preocupação no plano da saúde pública, dada a sua transferência nas cadeias tróficas, via consumo de vegetais contaminados ou peixes, nos quais se registou bioacumulação (os teores mais elevados de metais pesados encontram-se nos peixes de maiores dimensões que os vão acumulando. Por isso, em águas com concentrações elevadas de algum dos metais tóxicos limita-se a pesca a tamanhos para os quais se julga inócuo o teor que apresentam).

3. ELIMINAÇÃO DE PILHAS USADAS

Ninguém ignora que uma larga maioria das pilhas usadas se incorporam nos RSU, nos quais representam uma pequeníssima fracção do fluxo total, mas para os quais contribuem com alguns metais pesados, principalmente o Cd e o Hg, em proporção muito mais elevada que a sua percentagem de ocorrência.
A percepção deste facto, já data de meados dos anos 80, e tem levado à procura de soluções adequadas do ponto de vista ambiental, se possível valorizando as pilhas através da recuperação de alguns dos seus componentes.

3. 1. Reciclagem

A reciclagem é uma solução ambientalmente e socialmente correcta, porém infelizmente pouco viável, devido a alguns dos aspectos já anteriormente referidos. A título de exemplo, o custo de reciclagem das pilhas Ni-Cd que ronda 27$00/kg em circunstâncias favoráveis, pode decuplicar em períodos de baixa cotação dos metais [17]. A reciclagem de pilhas alcalinas e de Zn-C orça 450$00/kg, principalmente por razões processuais. Contrariamente ao que seria de pensar, os gastos energéticos necessários para reciclar uma pilha são 6-10 vezes superiores aos exigidos na obtenção de zinco e manganês com base em recursos primários [20].
A maior parte dos recicladores de pilhas na Europa e no Japão visam a recuperação de mercúrio, prata e cádmio, a partir de pilhas recolhidas separadamente e sujeitas ainda a triagem posterior, uma vez que os diagramas de tratamento se diferenciam consoante o material a tratar. Contudo, decorrem diversas investigações no sentido de aperfeiçoar os métodos de reciclagem de pilhas de Zn-C e alcalinas, e de misturas de pilhas.
Na actualidade, dada a heterogeneidade dos materiais que compõem as pilhas, apenas algumas têm viabilidade económica de reciclagem. Nessa perspectiva, na qual a ausência de mercúrio como contaminante muito influi, podem classificar-se as pilhas do modo seguinte [20]:

- *as que podem ser recicladas por processos actualmente em uso;*
- *as cuja reciclagem depende do aperfeiçoamento de processos tecnológicos existentes;*

• *aquelas cuja reciclagem depende do desenvolvimento de processos de tecnologia sofisticada ou inovadora.*

Os processos de reciclagem de pilhas Ni-Cd, HgO e Ag_2O incluem-se no 1º grupo. As pilhas alcalinas e Zn-C, pela recuperação obrigatória e cara do mercúrio contaminante, cabem certamente na última categoria citada. O mesmo se verifica para as pilhas não triadas previamente (processos Swiss Recytec e Voest-Alpine) que requerem tecnologia sofisticada ou inovadora, de modo a resolver mais economicamente alguns problemas complicados: (i) o mercúrio e zinco obtêm-se contaminados com cádmio, factor limitativo na sua comercialização; (ii) há problemas de escoamento de alguns dos materiais recuperados [20]. As pilhas de lítio não contêm materiais cujo valor justifique a sua recuperação, daí só serem recicladas se alimentarem um diagrama de tratamento de pilhas não triadas, por mistura ocasional. Assim, não será despropositado acrescentar uma categoria às três acima propostas:

• *pilhas para as quais a reciclagem aparece correntemente como uma solução inviável*

3. 2. Inertização

A leitura da repartição das pilhas comercializadas em Portugal e na Europa, através da Figura 1, sustenta a necessidade de recurso a processos alternativos à reciclagem, pois verifica-se a preponderância dos tipos nos quais esta via não é ainda uma solução capaz, isto é, pilhas alcalinas, Zn-C e Li (em Portugal o volume total de pilhas em 1991 foi de 77 495 339 unidades, sendo insignificante a percentagem de pilhas recarregáveis de níquel-cádmio).
Nos países da Europa Ocidental é muito mais equilibrada a proporção de pilhas Zn-C e alcalinas, tendo as recarregáveis uma contribuição que praticamente iguala as "restantes" em Portugal.
Os cenários traçados pela ADEME, associação que reune produtores de pilhas europeus, em 1991, sugeriram o acréscimo do consumo de pilhas alcalinas (cilíndricas), de Li, de Ag_2O, de Ni-Cd e de Zn-ar e a diminuição de todas as restantes (a partir de Janeiro de 1993 a legislação impôs menos de 0,025% de Hg nas pilhas alcalinas, cilíndricas).
A inertização tem nas pilhas 2 possibilidades essenciais: o recurso a agentes cimentíticos tradicionais de modo a gerar uma estrutura sólida estável e coesa que impeça a mobilização dos metais; a adopção de uma estratégia do tipo da sinterização, através da qual os metais fiquem encapsulados em matrizes estáveis, de modo semelhante ao de algumas espécies minerais naturais. Ambas as vias têm as suas vantagens e inconvenientes, sendo a 1ª a que usualmente é usada no tratamento de resíduos sólidos antes de deposição controlada. A 2ª, consoante se pode ver pela termogravimetria da Figura 2, pode beneficiar com a lavagem prévia da massa das pilhas. Um dos aspectos essenciais a preencher pela solidificação, que se avalia pelos testes de lixiviação, é impedir a dissolução de metais contidos na massa solidificada. Esta perspectiva é obviamente prejudicada pela existência de

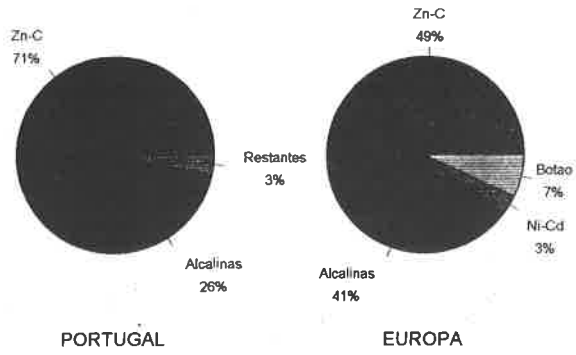


Figura 1 - Distribuição das pilhas em Portugal e na Europa Ocidental (Fontes,1991: Plano Nacional da Política de Ambiente e ADEME -Sofres Conseil)

elevada quantidade de sais solúveis no resíduo a solidificar, alguns dos quais têm a possibilidade de dissolver, pelo menos parcialmente, metais que se pretendem encapsular, consoante se pode ver nas Figura 3 e 4 que apresentam termogravimetrias da massa por lavar e lavada. Assim, o bom senso parece indicar a supressão prévia dos constituintes solúveis, pelo menos até um nível não conflituoso com a eficácia da solidificação. Tal exige boa acessibilidade do solvente à massa que contém os sais solúveis, pelo que há que abrir, tanto quanto baste, todas as pilhas, fragmentando-as.

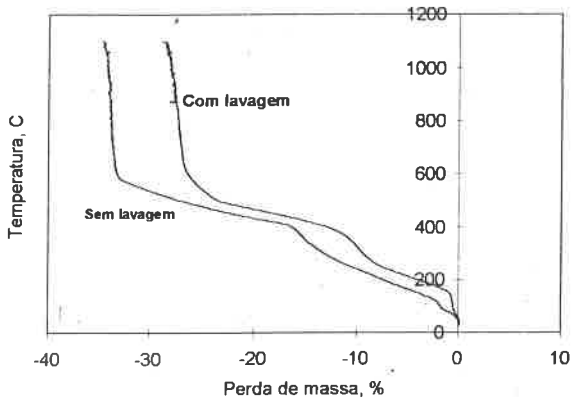


Figura 2 - Termogravimetria da massa de pilhas Zn-C com e sem lavagem usando água

Assim procedendo, contudo, ter-se-á que resolver a contento pelo menos um novo problema de gestão de resíduos, desta vez dum efluente líquido. Por isso é objecto da investigação experimental determinar os meios e a extensão do pré-tratamento que antecede a solidificação, bem como encontrar soluções satisfatórias para todos os efluentes resultantes. Assim, e em resumo, na perspectiva de estabelecimento dum diagrama de solidifi-

cação para as pilhas Zn-C e alcalinas, desenhar-se-ão as seguintes fases do processo:

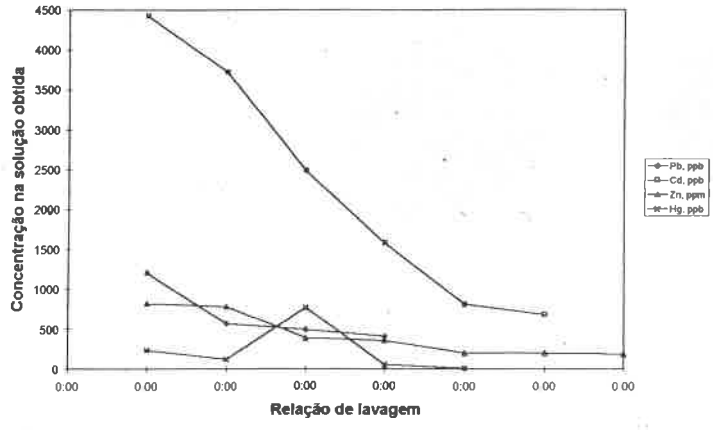


Figura 3 - Solubilidade de alguns metais na água de lavagem da massa das pilhas Zn-C segundo diversas relações líquido/sólido.

(i) a fragmentação das pilhas e o controlo de efluentes, provavelmente também gasosos;
(ii) as condições de lavagem: solventes, relações sólido/líquido, tempo, temperatura e etapas de lixiviação;
(iii) os aditivos e as proporções na mistura dos agentes de solidificação e resíduo a solidificar;
(iv) as condições de mistura, isto é, tempo, equipamento e enformação do produto solidificado;
(v) o destino dos produtos solidificados e dos efluentes do processo.

Esta perspectiva não inclui a solidificação das pilhas de botão e Ni-Cd para as quais se deverá realizar a respectiva reciclagem numa instalação apropriada, eventualmente também a implementar no nosso País.

4. CONCLUSÕES

A reciclagem de pilhas usadas parece justificar-se principalmente para as pilhas de botão, em particular as de mercúrio e de óxido de prata, e para as pilhas de níquel-cádmio. Estas, contudo, pelas flutuações de preços dos respectivos metais, estão no limiar da viabilidade económica ou, mais usualmente, na zona de prejuízo. Porém, como se trata de metais com elevada toxicidade, parece por isso ser também indicado recuperá-los.
No que respeita às pilhas de zinco-carvão e alcalinas, no estado actual de conhecimentos e domínio de tecnologias, a melhor solução é a inertização. Contudo, na perspectiva do desenvolvimento sustentado que todos desejamos, espera-se que a investigação metalúrgica dê uma resposta com viabilidade económica a este problema tão complexo.

5. REFERÊNCIAS

1-BARTOLOZZI, M., 1994; "The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature"; Resource, Conservation and Recycling, 4 , Elsevier Science B.V./Pergamon Press plc
2-BRICKA, R.; ed. al., 1992; "A Comparative evaluation of two extraction procedures: the TCLP and the EP"; EPA, Cincinnati- USA,
3-BRICKA, R.; ed. al., 1992; "An evaluation of factors affecting the stabilization/solidification of heavy metal sludge"; EPA, Cincinnati- USA,
4-Decisão da Comissão 94/721/CEE de 21 de Outubro de 1994
5-Decisão da Comissão 94/3/CE de 20 de Dezembro de 1993
6-Decisão do Conselho 94/904 /CE de 22 de Dezembro de 1994
7-Declaração de Rectificação 83/95 de 30 de Junho
8-Decreto-lei 488/85 de 25 de Novembro
9-Decreto-lei 280-A/87 de 17 de Julho
10-Decreto-lei 121/90 de 9 de Abril
11-Decreto-lei 219/94 de 20 de Agosto
12-Directiva do Conselho 75/442/CEE de 15 de Julho de 1975
13-Directiva do Conselho 91/156/CEE de 18 de Março de 1991
14-Directiva 91/689/CEE do Conselho de 12 de Dezembro de 1991
15-Directiva do Conselho 91/157/CEE de 18 de Março de 1991
16-Directiva 93/86/CEE
17-Directoraat - Generaal voor het Milleubeheer, 1991; "Informative document - Used batteries"; Bilthoven - The Netherlands
18-EPA,1992; "Solidification/stabilization of organic/inorganic contaminants"; Cincinnati- USA
19-FRENAY, J.; FERON, S., 1990, "Domestic Battery Recycling in Western Europe"; Second International Symposium - Recycling of Metals and Engineered Materials, Jan H.L. van Linden, Liège
20-HURD, D.; MUCHNICK, D.; ed. al., 1993; " Recycling og consumer dry cell battreies"; Noyes Data Corporation; New Jersey - USA
21-LIPOR, 1995, "Remoção, tratamento e valorização dos resíduos sólidos urbanos", Porto
22-Ministério do Ambiente,1994, "Plano Nacional da Política de Ambiente", Lisboa
23-Office Fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, 1992, "Prévenir et valoriser pour diminuer les déchets spéciaux", Cahier de l'environnement nº 161, Berne
24-Portaria 281/95 de 7 de Abril
25-RAMADE, F., 1979, "Écotoxicologie"; Editorial Masson, Paris
26-RAMADE, F. , 1992; "Précis d'écotoxicologie"; Editorial Masson, Paris
27-SOFRES Conseil,1992; "Overview of the primary and rechargeable batteries consumption in Europe - Project of final report", Montrouge
28-VOSSER, J. L., 1991, "Dangerous for the environment"; Chemistry & Industry

COMPORTAMENTO DE DIFERENTES TIPOS DE BIOMASSA E SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE COMPOSTAGEM

A.C. CUNHA QUEDA[1]; E. ALMEIDA DUARTE[2] & L.S. CAMPOS[3]

RESUMO

A degradação biológica de resíduos através da compostagem permite a sua transformação em matéria orgânica humificada. A maturação dos "compostos" é fundamental, dado que durante a fase de decomposição - fase termofílica - da matéria orgânica são produzidas substâncias tóxicas para as plantas - fitotoxinas - e só após esta fase ocorre a metabolização das mesmas e um decréscimo da fitotoxicidade. Neste trabalho procedeu-se à compostagem de resíduos de várias origens, tendo por objectivo estudar o seu comportamento ao longo do processo e a sua influência no mesmo, no que diz respeito à obtenção de produtos estáveis e maturados.

PALAVRAS-CHAVE

Compostagem; resíduos; estabilidade dos compostos; fitotoxicidade

INTRODUÇÃO

A quantidade de substratos potencialmente destinados a compostagem é muito grande, contudo a sua composição é diversa.

Em geral estes materiais apresentam-se prejudiciais para o ambiente, necessitando tratamento adequado. Por outro lado, é raro um dado resíduo, tal qual se apresenta disponível, possuir características óptimas

[1]Assistente
[2]Prof. Associada
[3]Prof. Catedrático

Instituto Superior de Agronomia - Departamento de Química Agrícola e Ambiental, Tapada da Ajuda 1399 LISBOA CODEX Tel. e Fax 3637970

para ser compostado - daí a necessidade de ser misturado com outros resíduos, em proporções ideais para o processo de compostagem.

Assim, ao resíduo base podem ser adicionados outros materiais, que têm um papel condicionador ou de suporte ("bulking agent"). Estes materiais podem ser ricos em azoto, carbono, correctores do teor em humidade e/ou ainda, como já foi referido, serem agentes de suporte, de forma a promoverem a existência de espaços intersticiais indispensáveis às trocas gasosas.

Neste trabalho procedeu-se à compostagem de misturas com diferentes resíduos: fracção sólida de efluente suinícola (FSES), macroalgas marinhas desidratadas (AD) e palha (PM), tendo por objectivo estudar o comportamento destes materiais ao longo do processo e a sua influência no mesmo.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de compostagem decorreu numa estação piloto do tipo pilha estática, com arejamento forçado e controlo de temperatura, situada no Horto de Química Agrícola (I.S.A.).

Foram realizados os ensaios seguintes:

Ensaio I: 87,5% fracção sólida de efluente suinícola (FSES)
+
12,5% palha moída(PM).

Ensaio II: 75% fracção sólida de efluente suinícola (FSES)
+
12,5% palha moída(PM)
+
12,5% macroalgas marinhas desidratadas (AD)

A dimensão das pilhas foi de 2,5x0,65m de base e 0,60m de altura.

O registo da temperatura (sonda) foi efectuado diariamente a diferentes alturas das pilhas (0, 15 e 35 cm).

Para o acompanhamento do processo fez-se a recolha de amostras a três alturas das pilhas (base, meio e topo).

Para a caracterização dos compostos obtidos procedeu-se à homogeneização das pilhas e em seguida à respectiva amostragem.

Foram analisados os seguintes parâmetros: % humidade (secagem e gravimetria), % matéria orgânica (perda por calcinação), % azoto total (Kjeldahl), pH (eléctrodo), elementos minerais (espectrofotometria de absorção atómica) e Índice de germinação (IG) - avaliado através de ensaios de germinação com *Lepidium sativum* segundo Zucconi *et al.* (1981a, 1981b).

RESULTADOS E CONCLUSÕES

A evolução da temperatura para os dois ensaios é apresentada nas Figuras 1 e 2.

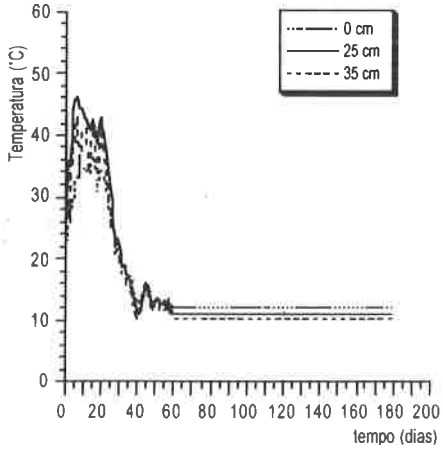


Figura 1 - Evolução da temperatura no Ensaio I

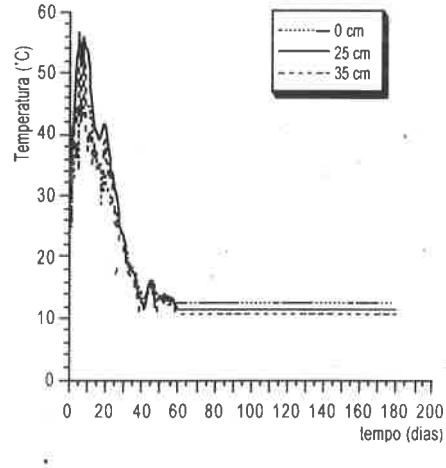


Figura 2 - Evolução da temperatura no Ensaio II

Da observação destas figuras podemos concluir que é a pilha do Ensaio II a que apresenta um perfil de temperaturas mais adequado ao processo.

Nas Figuras 3 e 4 é apresentada a evolução da % Humidade.

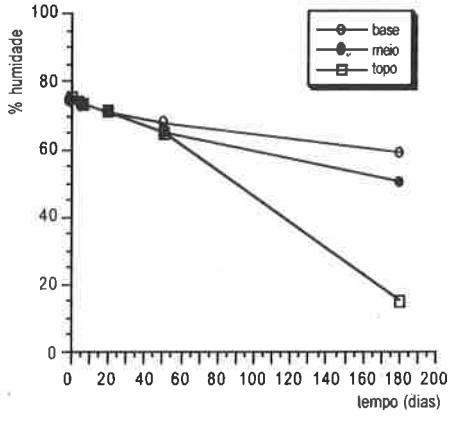


Figura 3 - Evolução da % Humidade no Ensaio I

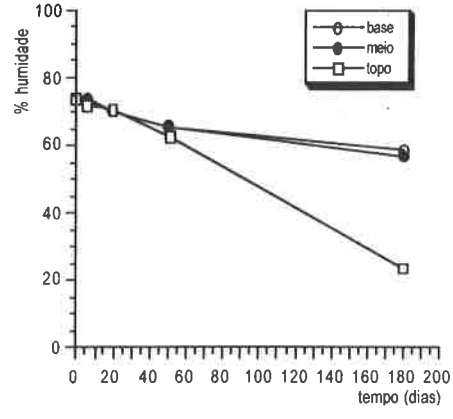


Figura 4 - Evolução da % Humidade no Ensaio II

Das Figuras 3 e 4 podemos concluir que só se verificou um significativo abaixamento do teor em humidade no topo de ambas as pilhas, e a partir do 50º dia, tendo no entanto esta redução sido menor no Ensaio II, o que se poderá atribuir à presença das algas. Contudo, da observação da Tabela I podemos concluir que os compostos apresentam um teor em humidade elevado, o que se atribuir ao facto da altura das pilhas ser reduzida bem como a humidade inicial ser superior ao recomendado.

As Figuras 5 e 6 ilustram a evolução do pH e do Azoto total ao longo do processo de compostagem. No Ensaio II verifica-se um ligeiro aumento do pH e do teor em azoto total, coincidente com a fase termofílica; esta subida poderá estar relacionada com a actividade da microflora amonificante (Vallini,1995). Seguidamente, por acção das bactérias nitrificantes, que transformam sequencialmente o NH_4^+ em NO_2^- e este em NO_3^-, o pH tende a baixar.

No Ensaio I verificou-se uma perda de azoto maior que no Ensaio II (ver também Tabelas I e II), o que estará relacionado com o facto do valor de pH

inicial (8,4) ser maior do que no Ensaio II (8,0), ocorrendo uma rápida conversão dos compostos azotados em amoníaco, que se volatiliza.

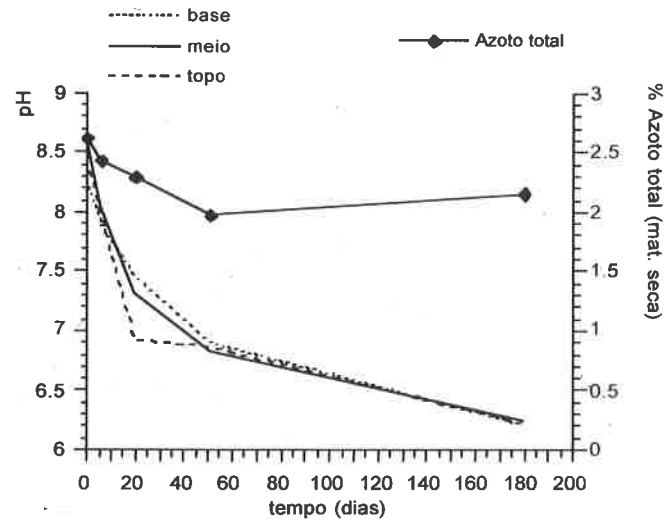


Figura 5 - Evolução do pH e do Azoto total no Ensaio I

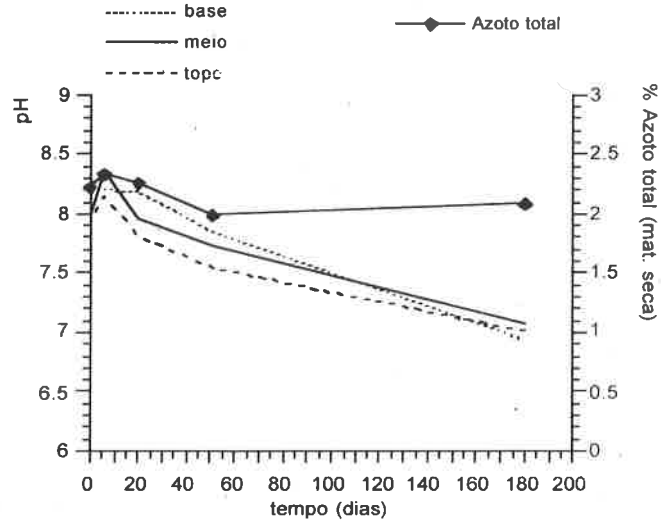


Figura 6 - Evolução do pH e do Azoto total no Ensaio II

Na Tabela I é apresentada a composição dos materiais utilizados e respectivas misturas usadas nos ensaios. Na Tabela II é apresentada a caracterização físico-química dos compostos obtidos; também nesta tabela são apresentados os resultados relativos ao indicador utilizado para a avaliação do grau de maturação do produto final, em termos de fitotoxicidade - índice de germinação (IG). Na Tabela III são apresentados limites de aceitabilidade e de qualidade para compostos (Collana Ambienti Regione Piemonte, 1992).

Tabela I - Caracterização analítica dos materiais utilizados e das Misturas I e II

Parâmetros	FSES	PM	AD	Mistura I	Mistura II
Humidade (%)	77,32	12,74	14,97	74,68	73,41
Matéria orgânica (% m.s.)	69,42	91,11	49,22	67,94	63,01
Carbono orgânico (% m.s.)	40,27	52,85	28,55	39,41	36,55
Azoto total (% m.s.)	3,63	0,66	0,93	2,62	2,22
Razão C/N	11,09	80,08	30,70	15,04	16,46
pH	8,30	6,18	6,01	8,42	8,00
Cinza (% m.s.)	30,58	8,89	50,78	32,06	36,99
Na (% m.s.)	0,07	0,04	3,03	0,12	1,10
K (% m.s.)	0,57	0,83	9,33	0,65	3,84
Ca (% m.s.)	3,21	0,97	2,32	2,87	2,82
Mg (% m.s.)	1,67	0,12	0,65	1,38	1,20
Zn (mg/kg m.s.)	1402,18	30,00	55,00	933,46	613,95
Mn (mg/kg m.s.)	487,44	26,50	67,50	420,49	302,14
Cu (mg/kg m.s.)	464,87	10,00	8,75	324,05	238,77
Fe (mg/kg m.s.)	5961,82	1262,00	1504,99	10376,07	9537,79
P_2O_5 (% m.s.)	5,79	0,26	0,23	4,26	3,10
IG (%)	11,50	---	---	---	---

Em ambos os ensaios a razão C/N das misturas a compostar é baixa, o que propicia perdas de azoto por volatilização. No entanto, na Mistura II a substituição de 12,5% da fracção sólida de efluente suinícola por macroalgas desidratadas, apesar de a razão C/N só ter aumentado em cerca de 9,5%, conduziu a uma menor perda de azoto (cerca de 1/3) do que no Ensaio I, como pode ser observado nas Figuras 5 e 6 e nas Tabelas I e II.

No que concerne aos valores do Índice de germinação apresentados na Tabela II, verificamos ausência de fitotoxicidade dos compostos obtidos já que o Índice de germinação é superior a 60% para a diluição a 30% do extracto aquoso (Vallini *et al.*, 1993), o que nos leva a concluir que através deste processo conseguimos eliminar a fitotoxicidade apresentada pela fracção sólida do efluente suinícola, constituinte maioritário das misturas utilizadas.

Tabela II - Caracterização analítica dos compostos obtidos

Parâmetros	Composto I	Composto II
Humidade (%)	51,92	54,45
Matéria orgânica (% m.s.)	58,04	51,55
Carbono orgânico (% m.s.)	33,67	29,90
Azoto total (% m.s.)	2,15	2,08
Razão C/N	15,66	14,38
pH	6,49	7,08
Cinza (% m.s.)	41,96	48,45
Na (% m.s.)	0,150	1,265
K (% m.s.)	0,871	4,411
Ca (% m.s.)	3,542	3,442
Mg (% m.s.)	1,669	1,416
Zn (mg/kg m.s.)	1359,18	959,13
Mn (mg/kg m.s.)	543,41	414,49
Cu (mg/kg m.s.)	438,19	308,91
Fe (mg/kg m.s.)	19082,32	16124,82
P_2O_5 (% m.s.)	5,358	3,826
IG (%)	117,3	111,0

Comparando os resultados apresentados na Tabela II com os valores recomendados na Tabela III podemos concluir que ambos os compostos obtidos se encontram dentro dos limites de qualidade no que respeita aos parâmetros avaliados.

Relativamente aos diferentes materiais utilizados podemos concluir que foi a Mistura II a que apresentou, durante a compostagem, um comportamento mais adequado ao processo.

Tabela III - Alguns parâmetros analíticos de qualidade para compostos (Extraído de Collana Ambienti Regione Piemonte, 1992)

Parâmetros	Limites de aceitabilidade	Limites de qualidade
Humidade (%)	40	40
Matéria orgânica (%)	>40	>40
Carbono orgânico (%)	>20	>20
Azoto total mínimo (%)	0,8	1,7
Azoto total máximo (%)	2	3
Razão C/N	30	20
pH	5,5-8	5,5-8
Fósforo total (%)	>0,5	>1,0
Potássio total (%)	>0,4	>0,7
Cobre (mg/kg)	1000	500
Zinco (mg/kg)	3000	1500

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLLANA AMBIENTI REGIONE PIEMONTE 1992. Metodi di Analisi dei Compost, Torino, Itália.

VALLINI, G. 1995. Il compostaggio, in *La Protezione dell'Ambiente in Italia*, Ed. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Itália, pp 83-134.

VALLINI, G.; PERA, A.; VALDRIGHI, M. & CECCHI, F. 1993. Process constraints in source-collected vegetable waste composting. *Wat.Sci.Tech.*,**28**(2), 229-236.

ZUCCONI, F.; FORTE, M.; MONACO, A. & BERTOLDI, M. 1981b. Biological evaluation of compost maturity. *BioCycle*, **22**(4), 27-29.

ZUCCONI, F.; PERA, A.; FORTE, M. & BERTOLDI, M. 1981a. Evaluation toxicity of immature compost maturity. *BioCycle*, **22**(2), 54-57.

A INVENTARIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS - UM INSTRUMENTO DO PLANEAMENTO ESPACIAL

U. CASER DE SANTA-RITA[1]

RESUMO

Falta praticamente por completo uma inventariação sistemática de lixeiras, aterros sanitários e áreas industriais abandonadas, sob a perspectiva de estes sítios serem potencialmente contaminados. Na situação actual muitas destas áreas entram no planeamento regional, sem consideração da poluição dos solos e das águas subterrâneas pelo uso anterior. Uma inventariação geral, elaborada convenientemente ao nível de Concelho, deve, por razões financeiras, basear-se em métodos "não-in-situ". Os métodos apropriados são a interpretação de mapas e fotografias aéreas, a análise de materiais de arquivo, e entrevistas com a população residente, entre outros. Obtém-se assim a localização de todas as áreas susceptíveis de estarem contaminados no Concelho em estudo. Podem seguir-se a avaliação do perigo potencial, que cada uma das áreas definidas apresenta, a investigação detalhada do actual perigo através de análises químicas e físicas, e, caso for necessário, uma recuperação ambiental do terreno. A possibilidade de valorização da informação no futuro depende muito da actualização continua do cadastro.

PALAVRAS CHAVE:

Solos Contaminados, Inventariação, Cadastro, Ordenamento do Território

1. INTRODUÇÃO

Um cadastro de lixeiras ou aterros sanitários antigos e de áreas industriais abandonadas seria um instrumento-base nos processos de decisão, tanto para o ordenamento do território como para a elaboração de planos de pormenor . Atendendo que estes sítios apresentam um potencial perigo de contaminação, cadastros deste tipo constituem uma das bases de planeamento impriscindiveis em muitos países da EU. Em Portugal a inventariação sistemática destes sítios falta praticamente por completo.

[1] Dipl. Geogr., MURALHA CONSULTORES Lda., Rua Nery Delgado 9-1°, 2775 Parede. Tel./Fax: 01-4561100

Os organismos públicos portugueses estão conscientes do problema, mas medidas sistemáticas ainda não estão previstas, nem existe legislação-base. Na população a ameaça à saúde pública, provocada pelos solos e águas subterrâneas contaminados por usos antigos, ainda não está devidamente reconhecida.

2. A SITUAÇÂO ACTUAL

Na situação actual o procedimento é o seguinte:

- Depois de uma lixeira ou um aterro sanitário ficar cheio, é habitual proceder à cobertura. Poucos anos depois deste processo estar concluido, a respectiva área passa a fazer parte do planeamento regional, geralmente sem se entrar em linha de conta com os eventuais perigos provenientes do seu uso anterior. Ficando o terreno por vezes destinado a outros tipos de utilização do solo (tais como: projectos industriais, habitação, reflorestação, etc.).

- Áreas industriais abandonadas são, também, incluídas nos planos de ordenamento do território. Os respectivos terrenos destinam-se com frequência à construção de estruturas urbanísticas.

Reconhecendo que estes locais oferecem riscos ambientais significantes e por vezes imprevisíveis ao longo prazo, existe uma necessidade forte de tomar medidas de inventariação e avaliação do perigo existente, antes de surgirem problemas de remedeio dificil.

3. O MÉTODO DE INVENTARIAÇÂO

A inventariação é executada ao nível de Concelho, sendo os respectivos resultados guardados numa base de dados e incluidos nos PDM. A metodologia pode, num primeiro passo e por razões financeiras, basear-se em métodos "não-in-situ" como por exemplo a análise e interpretação multi-temporal de mapas e fotografias aéreas de escalas grandes. Para além disso devem ser investigados materiais de arquivo e conduzidos entrevistas com a população residente.

Seguidamente é feita a compilação de todos os dados elaborados para a área em estudo e obtém-se, desta maneira, um cadastro com a localização de todas as áreas susceptíveis de estarem contaminados no Concelho investigado.

Os Municípios deviam proceder ao aproveitamento do "know-how" existente na EU, adaptando à situação portuguesa uma combinação conveniente dos métodos já elaborados e testados, que provaram ter como resultado uma inventariação bastante rápida, muito eficaz e viável a um custo relativamente baixo. Seria útil a elaboração de um método-base a aplicar sistematicamente em todo o território nacional.

Figura 1 mostra um fluxograma do método aplicado em vários estados da República Federal da Alemanha, entretanto um dos países mais desenvolvidos neste assunto.

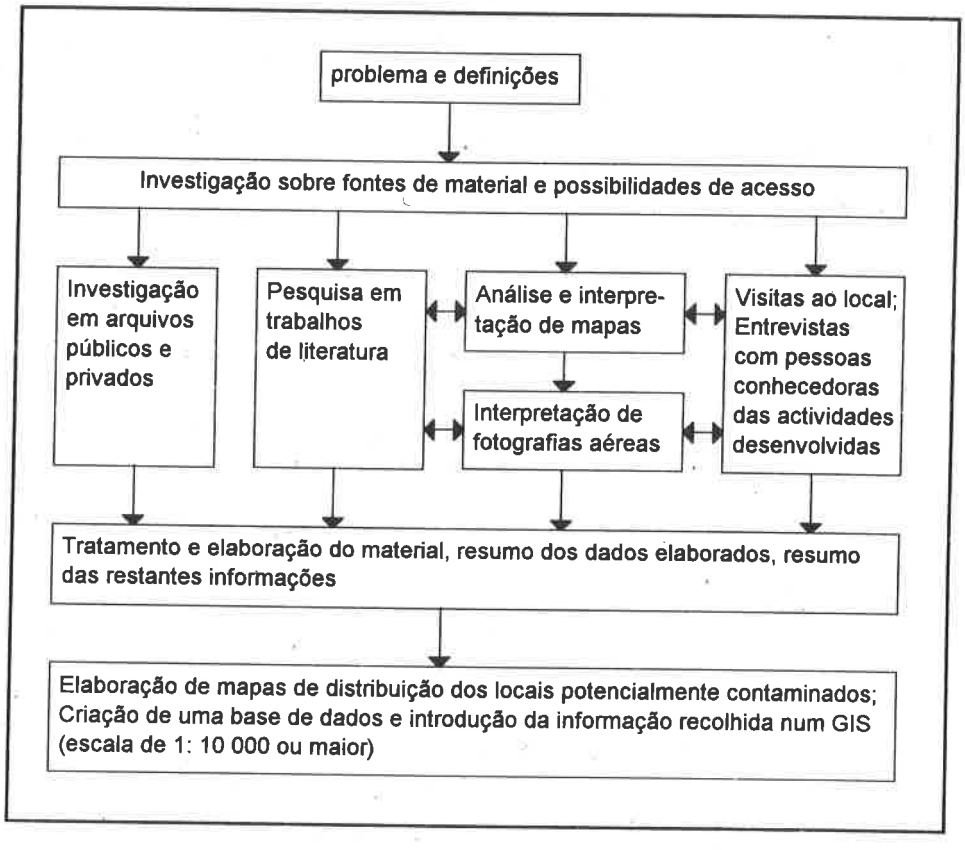


Fig. 1: Fluxograma do método-base de inventariação, aplicado na R. F. A. (BARKOWSKY et al. 1990)

Podem seguir-se a esta fase uma avaliação do perigo potencial que cada uma das respectivas áreas oferece, a investigação detalhada do actual perigo através de análises físicas e químicas, e, caso seja necessário, a

recuperação ambiental do terreno. O processo completo em todos os níveis de acção encontra-se reproduzido esquemáticamente na Figura 2.

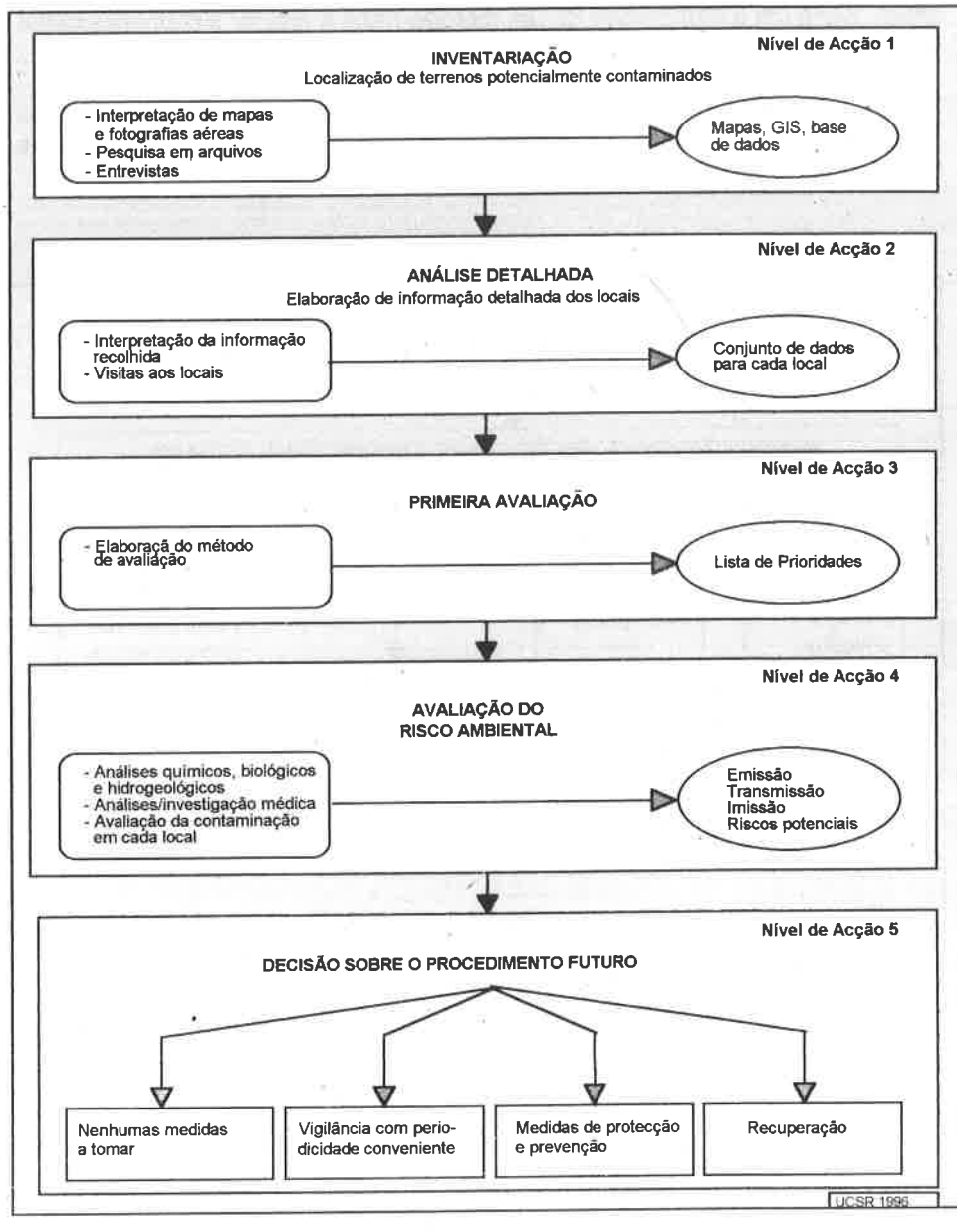


Fig. 2 - Esquema do processo de inventariação e recuperação de sítios potencialmente contaminados por usos anteriores

Especial atenção merece, neste contexto, o factor da manutenção do cadastro. As possibilidades de valorização da informação dependem muito da sua actualização continua. É, portanto, desejável de se incluir, desde já, os aterros e sítios industriais e comerciais suspeitos de produzirem contaminação dos solos e actualmente ainda em uso, atendendo ao facto de tornarem-se abandonados ao médio e longo prazo

Por razões óbvias, será necessário aplicar o metodo aquí proposto de uma maneira flexível através de uma adaptação estreita às condições espaciais, administrativas, financeiras, e legislativas de Portugal.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O proveito primordial da implementação de um cadastro de sítios potencialmente contaminados por usos anteriores será a disponibilização da respectiva informação às autarquias. A criação de uma base de dados tanto completo como possível relacionada com o risco ambiental inerente a cada sítio levantado, contribuirá para uma mais estreita articulação entre o planeamento do uso do solo e os aspectos de carácter ambiental, o que sem dúvida vai ser indispensável nos processos de ordenamento do território futurmente conduzidos.

5. BIBLIOGRAFIA

BARKOWSKY, G. et al. 1990. *Altlasten, Handbuch zur Ermittlung und Abwehr von Gefahren durch kontaminierte Standorte*, Karlsruhe. 384 pp

LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL 1991. *Informationsschrift Altablagerungen und Altlasten*, Berlin. 176 pp

SELKE, W. + HOFFMANN, B. 1992. *Kommunales Altlastenmanagement - Regionale Inventur kontaminationsverdächtiger Flächen, Vorsorgekonsequenzen, Nachsorgeprioritäten, Untersuchungskonzepte am Einzelstandort*, Bonn. 269 pp

SIMMMLEIT, N + ERNST, A. 1994. *Handbuch: Kommunales Altlastenmanagement - Ein praktischer Leitfaden*, Berlin. 685 pp

GESTÃO DE EQUIPAMENTOS DE TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

OCTÁVIO R.S. ALMEIDA *

Resumo:

A gestão dos Sistemas de Saneamento Básico, onde se incluíu a gestão de todos os meios humanos, infraestruturas, equipamentos, e meios financeiros, para a recolha, tratamento e valorização dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), é um tema que merece uma análise ampla e urgente. Na Península de Setúbal, importantes investimentos estão em curso nesta área, e será necessário ponderar, e eventualmente alterar, as actuais formas de gestão dos Sistemas, aproveitando a evolução legislativa surgida a partir de 1993, que ainda sem permitir que as autarquias se organizem livremente, coloca já possibilidades de gestão, até agora vedadas. A criação de um Sistema Multimunicipal para a gestão dos RSU é a proposta avançada, bem como a urgente criação de um enquadramento nacional para o lançamento de Tarifas de Tratamento e Valorização dos RSU.

Palavras Chaves: Gestão, Resíduos, Valorização, Sistema Multimunicipal

1. INTRODUÇÃO

As Câmaras integrantes da Península de Setúbal estão, neste início de 1996, a discutir entre si, e com o Governo, qual a mais adequada forma institucional, financeira, organizativa e de gestão para a Recolha e Tratamento dos seus Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), pois que é legalmente uma competência das autarquias a Limpeza Urbana, a Recolha, Transporte, Tratamento e Valorização dos RSU.

Nos RSU, e apesar do relativamente elevado índice de Recolha, encontramos-nos hoje, mais de dez anos após a adesão de Portugal à União Europeia,numa situação de grande atraso relativamente à média comunitária, e relativamente à Península de Setúbal e talvez no conjunto do País, mais distantes do que estavamos há uma década, se considerarmos o Tratamento e Valorização, como um dos objectivos principais da gestão dos Sistemas de RSU.

Mesmo em termos de "deposição" de RSU, salvo casos muito pontuais, ela é feita em Lixeiras, e só muito recentemente se avançou para a construção de Aterros Controlados, com o mínimo de condições admissíveis. Há evidentemente algumas excepções, mas ou não situam na zona geográfica que elegemos, ou não têm ainda expressão quantitativa no conjunto da Península.

* Economista, Assessor da Associação de Municípios do Distrito de Setúbal

2. OBJECTIVOS

O Objectivo da presente Comunicação é o de apoiar ou suscitar a discussão sobre a situação actual, e propôr, um quadro institucional, organizativo, financeiro e de gestão, a médio e longo prazo, que integre os equipamentos já existentes (Aterro e Estação de Compostagem de Setúbal), em fase final de construção e já a ser utilizado (Aterro Intermunicipal do Seixal, Almada e Sesimbra) ou a aguardar o arranque das obras, mas já decidido (Aterro Intermunicipal da Moita, Barreiro, Palmela, Montijo e Alcochete), bem como as diferentes estruturas organizativas já criadas - Associação de Municipios de Fins Específicos para o caso dos cinco concelhos agrupados na LIMARSUL, os serviços da C.M. de Setúbal, para o caso deste Concelho, e os serviços das Câmaras de Almada, Seixal e Sesimbra.

Oito das Câmaras da Península de Setúbal (todas excepto a C.M. de Setúbal), decidiram assentar as suas decisões futuras num Plano Estratégico para o Desenvolvimento de um Sistema Integrado de Residuos Sólidos Urbanos na Margem Sul, designado de PEDSIRS, elaborado por uma empresa de consultadoria, após concurso público e com apoio financeiro do MARN.

A presente comunicação refere-se à totalidade da Península de Setúbal (inclui-se o Municipio de Setúbal, apesar de não fazer parte do PEDSIRS, pelo facto de já ter uma solução própria), por se considerar que as estruturas já existentes neste Concelho deverão ser tomadas em consideração na proposta final.

Incluem-se pois, todos os Concelhos da Península de Setúbal, e que são:

- Alcochete, Almada, Barreiro, Moita, Montijo, Palmela, Seixal, Sesimbra, Setúbal

3. ANÁLISE E DIAGNÓSTICO DA SITUAÇÃO ACTUAL

Estes nove Concelhos abrangem 58 Freguesias e têm uma área de 1 519 Km2, destacando-se os Concelhos de Palmela com 30,4% da área total e o do Montijo com 22,8% da área total, tendo este último Concelho a particularidade de ser dos poucos Municipios do País divididos em duas zonas distintas.

A temperatura do ar é bastantre uniforme, quanto aos valores médios anuais, que se situam entre 15 e 17,5º C, com excepção da Serra da Arrábida que apresenta valores ligeiramente mais baixos (cerca de 12,5º C). A precipitação apresenta dos valores médios mais baixos do País, entre os 600 e 700 mm, sendo mesmo inferiores a 600 mm nos Concelhos de Alcochete, Montijo e Moita.

A humidade do ar é também bastante homogénea e relativamente elevada, situando-se entre os 70% e 80%.

3.1 População

Na Península de Setúbal residem mais de 650.000 Habitantes, com uma distribuição muito heterogenea, conforme pode ser visto no Quadro I.

Quadro I

POPULAÇÃO, ÁREA, Nº DE FREGUESIAS E DENSIDADE POPULACIONAL

CONCELHOS	População Residente		Área Total Km2	Número de Freguesias	Densidade Populacional Hab/Km2
	Total	Homens			
Península de Setúbal	**654 460**	**318 560**	**1 519**	**58**	**430,8**
Alcochete	10.050	4.900	94	3	106,9
Almada	152.650	73.530	70	11	2180,7
Barreiro	84.250	41.070	31	8	2717,7
Moita	67.630	33.050	55	6	1227,8
Montijo	36.140	17.320	347	8	104,1
Palmela	45.890	22.360	462	5	99,3
Seixal	125.270	61.480	94	6	1332,7
Sesimbra	28.400	14.160	195	3	145,6
Setúbal	104.280	50.690	171	8	609,8

Fonte: INE, Anuário Estatístico - 1994, Região de Lisboa e Vale do Tejo

A Variação de População Residente no período dos últimos Censos (entre 1981 e 1991) é de cerca de 10%, com grande heterogeneidade nessa variação. A construção da futura Ponte Vasco da Gama, decerto irá alterar o quadro da evolução da população, em particular nos Concelhos de Alcochete e Montijo.

A densidade populacional média é de 430,8 hab./Km2, valor muito superior à média nacional (108 hab./km2) e mesmo à da Região de Lisboa e Vale do Tejo (RLVT), com 277 hab./km2.

Para o estudo em causa, pensamos ser interessante constatar que os dez lugares mais populosos (sequencialmente Barreiro, Cova da Piedade, Montijo, Laranjeiro, Baixa da Banheira, Almada, Vale da Amoreira, Feijó, Lavradio e Moita) representam cerca de 40% da população residente na área em estudo. É ainda interessante ter em conta localização geográfica destes lugares, todos eles na zona ribeirinha do Tejo ou muito proximo, e numa área de menos de 10% da área total da Península.

3.2 Caracterização Sócio-Económica

A caracterização da Península de Setúbal, nos seus aspectos sócio-económicos, é bastante similar da verificada na RLVT, onde se insere, se

considerada em conjunto, mas há diferenças significativas entre os vários Concelhos da Península. O conjunto da Península tem já um peso significativo nos sectores secundário e terciário, ultrapassando até, ainda que ligeiramente, os valores da RLVT.

Este factor é importante na caracterização dos Resíduos Sólidos Urbanos, pois que traduz a existência de uma população de características mais urbanas, com a composição que lhe está associada.

O sector primário tem alguma expressão em Palmela (em fase de grande trnasformação, nos anos de 1994 e 1995) e ainda nos Concelhos de Sesimbra, Montijo e Alcochete. Das 5934 empresas da indústria tranformadora sediadas na Península, em 1993, cerca de 50% localizam-se em Almada e Seixal, o que é significativo da concentração de pequenas e médias empresas industriais nestes dois Concelhos. No Barreiro e em Setúbal é onde se concentram algumas das maiores empresas industriais da Península e do País, mas o seu número é bastante reduzido e os resíduos produzidos, em regra, não são equiparados a RSU, como acontece em bastantes empresas de pequena e média dimensão.

3.3 Recolha de Resíduos Sólidos Urbanos

A Península de Setúbal tem níveis de cobertura com serviço de recolha de Resíduos Sólidos bastante elevados. A população servida com recolha, aproxima-se dos 100%, no conjunto da Península. Ainda que o número real possa ser ligeiramente inferior ao divulgado nos levantamentos das Câmaras, é um valor muito elevado, e não é na recolha que se situam os problemas no capítulo dos RSU.

A quase totalidade dos lugares dos diversos Concelhos da Península têm contentores herméticos e as zonas urbanas, com estradas pavimentadas, têm limpeza urbana regular.

3.4 Caracterização dos Resíduos

Dos nove Municipios considerados, cinco efectuam pesagens há alguns anos (Almada, Barreiro, Moita, Seixal e Sesimbra), e actualmente Almada, Seixal e Setúbal efectuam pesagens diárias. No Quadro II, apresenta-se os quantitativos anuais de Resíduos Sólidos recolhidos, por Concelho, com a indicação a partir do ano em que as Câmaras iniciaram a respectiva pesagem regular.

As Câmaras de Almada e do Seixal, têm pesagens desde, pelo menos 1985, mas não consideramos importante a referência aos únicos dois valores conhecidos, num conjunto de nove Concelhos.

Quadro II

QUANTIDADES ANUAIS DE RESÍDUOS SÓLIDOS RECOLHIDOS

Un:Ton

CONCELHO	1994	1993	1992	1991	1990	EVOLUÇÃO 1991/1994
ALCOCHETE		3.000				
ALMADA	70.466	63.920	60.057	55.978	54.086	25,88%
BARREIRO	26.468		27.352	31.720		-16,56%
MOITA	24.029	22.932	20.557	17.394		38,15%
MONTIJO						
PALMELA	16.587	86.000				
SEIXAL	44.364	38.672	36.122	35.095	34.407	26,41%
SESIMBRA	14.564	15.695				
SETÚBAL		42.000				

Fonte:PEDSIRS, excepto Alcochete, Palmela e Setúbal, de 1993
Restantes dados - INE, "Anuário Estatístico", RLVT, 1994
Nota: Valores não incluem os materiais recuperados com Selecção na Origem

Nos dados do INE ("Anuário Estatístico" e "Estatísticas do Ambiente"), e referente a 1993, últimos dados conhecidos e publicados, o valor total de RSU produzidos na Península de Setúbal é de 249.000 toneladas, sendo o seu destino final de 93%, para Aterro Sanitário e os restantes 7% para Lixeira.

Estes valores parecem-nos "lisonjeiros" da real situação vivida em 1993 e resulta de três factores conjugados:

- falta de informação, em especial dos Municipios com maiores problemas e onde toda a Deposição é efectuada em Lixeiras;
- só os Concelhos mais organizados e com melhores condições nesta área, tinham em 1993, pesagens instituídas dos seus RSU;
- considerar parte dos RSU depositados, de facto, em Lixeira, como sendo em Aterro Sanitário, por uma certa indefenição terminológica resultante do facto de se considerar Aterro uma Lixeira onde os RSU são regularmente cobertos e deixam de estar a "céu aberto".

Quanto à composição física, apenas Almada, e Seixal dispõem de valores regulares desde 1990. Desde a entrada em funcionamento da Central de Compostagem, também a C.M. de Setúbal passou a ter valores quanto à composição física e química dos RSU do Concelho, com análises elaboradas no Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial e no Laboratório Químico-Agrícola Rebelo da Silva. Nos restantes Concelhos não há qualquer caracterização da composição química dos RSU.

A recuperação de materiais, com recolha selectiva na origem (só Setúbal tem condições para uma selecção na Central de Compostagem), é muito baixa, apesar de ter tendências para aumentos substanciais, mais pelos baixos valores actuais do que por fortes investimentos nesta matéria (campanhas de sensibilização e colocação de recipientes apropriados).

No Quadro III, podemos ver dados referentes a 1993, com os materiais recolhidos, em especial Vidro e Papel/Cartão, merecendo um destaque o Concelho de Almada, pois que apesar do seu valor ser ainda baixo, representa mais de 50% do material recolhido para reciclagem, do total da Península.

Quadro III

RECOLHA DE MATERIAIS PARA RECICLAR (1993)

Un:Ton/ano

CONCELHO	TOTAL	VIDRO	PAPEL E CARTÃO	OUTROS	% SOBRE RSU
ALCOCHETE	70	35	35		2,33
ALMADA	1213	644	397	172	vd
BARREIRO					0
MOITA	164	164			vd
MONTIJO	200	200			vd
PALMELA					0
SEIXAL	375	350	25		0,36
SESIMBRA	80	80			0,57
SETUBAL	244	244			0,58
PENIN. SETUBAL	2346	1717	457	172	0,94

Fonte: INE, "Anuário Estatístico", RLVT, 1994

Nota: vd - Valores Desconhecidos, para não se utilizarem diferentes fontes

No Quadro IV, podemos ver dados mais recentes (referentes a Julho de 1995), recolhidos do PEDSIRS, onde se nota já uma evolução da recolha selectiva, alargada a todos os Concelhos da Península, no caso do Vidro, e a três Concelhos no caso do Papel e Cartão.

Na Península existe ainda um conjunto significativo de produtores de Resíduos Sólidos equiparados a Urbanos. Estão nestas condições os Hospitais de Almada, Barreiro e Montijo, sendo que os dois primeiros registam quantidades muito significativas.

Quanto aos resíduos provenientes de entidades industriais e das grandes superfices comerciais, foram feitos levantamentos, pelas Câmaras, junto das seguintes entidades: MAKRO - Palmela, Siderurgia Nacional - Seixal, MCH - Modelo, Continente, Hipermercados - Seixal, SPCC - Sociedade Portuguesa de Centros Comerciais, SA - Seixal, Docapesca - Sesimbra.

Na AutoEuropa, Administração dos Portos de Setúbal e Sesimbra, foram calculadas estimativas baseadas na utilização dos contentores fornecidos.

Quadro IV

RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS - VIDRO/PAPEL E CARTÃO - JULHO 1995

CONCELHOS	QUANTIDADE (Ton/ano) 1990	1991	1992	1993	1994	ENTIDADES Recolha/ Recepção	PREÇO UNITÁRIO (Esc/Kg)	RECEITA 1994 (contos/ano)
ALCOCHETE - V				35	60	(d)/(d)	1,4	84
P/C					(i)			
ALMADA - V	409	457	513	638	935	(d)/(d)	1,4	1309
P/C			188	357	353	CMAlmada (j)	(k)	3695
BARREIRO - V	146	184	180	129	200	(e)/(f)	4,75	950
P/C								
MOITA - V	146	142	243 (a)	164 (a)	265 (a)	(g)/(e)	4,75	1259 (a)
P/C								
MONTIJO - V					32(b)	(d)/(d)	1,4	45
P/C								
PALMELA - V					96	(d)/(d)	1,4	Ver (a)
P/C					(i)	CMPalmela (j)	(l)	
SEIXAL - V	409	289	287	313	347	(d)/(d)	1,4	550
P/C	25	40	55	96	177	CMSeixal	8	663
SESIMBRA - V				60(c)	131	(h)/(e)	4,75	622
P/C								

Fonte:Adapatado do PEDSIRS V - VIDRO P/C - PAPEL E CARTÃO
Notas: (a) Inclui vidro de Palmela (b) Quantidade relativa ao período de Agosto a Dezembro
(c) Quantidade relativa ao período de Junho a Dezembro (d) Soc. Electrotécnica da Figueira da Foz
(e) Associação Industrial do Vidro de Embalagem (f) Santos Barosa, SA (g) C.M. Moita
(h) C.M. Sesimbra (i) Iniciativa recente (j) Baluartre (k) Entre 15 e 40 (l) Entre 9 e 16

No Quadro V, podemos ver a Quantidade de Resíduos recolhidos, que, nos termos da lei, são equiparados a urbanos, de acordo com as fontes já referenciadas.

Quadro V

RESÍDUOS ESPECIAIS EQUIPARADOS A URBANOS'- JULHO DE 1995

CONCELHO	QUANTIDADE RECOLHIDA (ton/ano) Unidades de Saúde	Indústria e Comércio Process. de Peixe	Outras Unidades
ALCOCHETE			
ALMADA	1.000		437 (a)
BARREIRO	1.500	475 (b)	
MOITA			
MONTIJO	60		1.927 (c)
PALMELA			569 (d)
SEIXAL			1.833 (e)
SESIMBRA		1.248 (f)	
SETUBAL			

Fonte: Adapatado do PEDSIRS Notas: (a) Inclui Lisnave e JAE (b) Inclui Comp. Geral de Pescas
(c) Inclui Hipermercado Modelo, Base Aérea nº6 e Carnes Isidoro
(d) Inclui Makro e AutoEuropa, a última por estimativa (e) Inclui Hiperm Continente e Siderurgia Nac.
(f) Inclui Docapesca e Porto, este por estimativa

3.5 Tratamento e Destino final

Dos nove Concelhos da Península de Setúbal, seis utilizam ainda lixeiras, sendo que uma delas é de características intermunicipais (Barreiro, Moita, Palmela), na generalidade com cobertura diária de resíduos. Almada, Seixal e Sesimbra, como já referimos, iniciaram a utilização, já em 1995, de um Aterro Intermunicipal controlado, que substitui o antigo Aterro de Almada e Seixal. Setúbal, tem em funcionamento, desde os finais de 1994, uma moderna Central de Compostagem, onde são tratados (por separação de materiais e Compostagem) cerca de 50% dos RSU do Concelho, e os restantes 50% são depositados no Aterro Sanitário existente, apesar de ainda não ter resolvido a selagem da antiga Lixeira, junto da Auto-Estrada A12, vendo-se ainda muitos resíduos a "céu aberto".

Os restantes cinco Concelhos (Barreiro, Moita, Montijo, Alcochete, Palmela), utilizam ainda lixeiras municipais ou intermunicipais, mas a lixeira intermunicipal está em vias de encerramento para dar lugar a um Aterro Sanitário, gerido pela LIMARSUL, já com localização definida e com algumas obras preliminares efectuadas, todas as autorizações, financiamento garantido, construção adjudicada, e que será utilizado pelos cinco Concelhos referidos, alterando, para melhor, a grave situação vivida ainda hoje.

No Quadro VI podemos ver o ponto de situação actual do tratamento e destino final dos RSU da Península de Setúbal, e a sua evolução previsivel.

Quadro VI

TRATAMENTO E DESTINO FINAL DOS RESIDUOS - JULHO DE 1995

CONCELHO	TIPO DE SOLUÇÃO	AREA OCUPADA m2	QUANTIDADE DEPOSITADA t/dia	DATA DE ENCERRAMENTO PREVISTA	OBSERVAÇÕES
ALCOCHETE	Lixeira Controlada			1996	Integra a LIMARSUL (c)
ALMADA	Aterro Controlado (a)	40.000	302 (e)	Julho 1995	Julho de 1995 - Nota (d)
BARREIRO	Lixeira Controlada (b)	100.000		1996	(c)
MOITA	Lixeira Controlada (b)				(c)
MONTIJO	Lixeira	58.500		1996	(c)
PALMELA	Lixeira Controlada (b)				(c)
SEIXAL	Aterro Controlado (a)				(d)
SESIMBRA	Lixeira Controlada	100.000			(d)
SETUBAL	Compostagem e Aterro		120		

Fonte: PEDSIRS, excepto Setúbal

Notas: (a) Solução conjunta Almada/Seixal (b) Solução conjunta Barreiro/Moita/Palmela
(c) Novo Aterro da Limarsul servirá Alcochete/Barreiro/Moita/Montijo/Palmela
(d) Este Aterro servirá Almada/Seixal e Sesimbra (e) Inclui Seixal

3.6 Instrumentos Financeiros

A Recolha, Tratamento e Valorização dos RSU, para cumprirem as Directivas Comunitárias, a legislação vigente e os programas do Governo e das autarquias, atinge já hoje verbas incomportáveis para os Orçamentos Municipais. A actual aplicação de Taxas (justamente consideradas um "quase-imposto") é constestada, e as Câmaras que as praticam ou que já a aprovaram mas ainda não a praticam, são acusadas pelos munícipes de prática de

irregularidades, que têm como base a ausência de instrumentos legais para a gestão financeira dos RSU.

A produção de RSU, deverá ser acompanhada da prestação de um serviço de qualidade por parte das entidades responsáveis pela sua recolha e tratamento, e deverá ser sujeita à cobrança de uma Tarifa (um "quase-preço").

Para a aplicação desta Tarifa são necessárias duas condições. A primeira prende-se com a Regulamentação da sua aplicação, com âmbito nacional e da responsabilidade do Governo. A segunda, de responsabilidade das Câmaras ou das entidades em quem delegarem esta competência, prende-se com os quantitativos a cobrar pelo serviço prestado e com a criação de condições para medir a quantidade de serviço prestado, retirando-lhe deste modo a ligação às Taxas. Aconcretização deste objectivo demora vários anos e pressupõe iniciar um longo trabalho de sensibilização, educação ambiental e cívica.

A criação de condições para a medição do serviço prestado é essencial para retirar a cobrança da Tarifa (ou Taxa, na prática actual) da sua relação com a Factura da Água, que tanta polémica tem, justamente, causado.

Admite-se que numa primeira fase, que poderá ainda demorar vários anos, a Tarifa a praticar não cubra todos os custos inerentes ao serviço prestado, sendo co-financiado pelos Orçamentos Municipais e por fortes apoios do Governo. A médio prazo, e dado que a produção de RSU (como os consumos de água e produção de águas residuais) acompanha a evolução do poder de compra, não faz sentido que os custos respectivos deste serviço não sejam equilibrados com as Tarifas praticadas. Há mesmo países onde este equilibrio financeiros da gestão dos RSU é um imperativo legal.

4. PROPOSTAS DE ACTUAÇÃO

Com base na Legislação actualmente em vigor, as principais propostas para a gestão dos RSU na Península de Setúbal assentam em:

- Empresarialização da gestão do Sistema ou Sistemas a constituir, com base no Decreto-Lei nº 294/94 de 16 de Novembro, que cria os Sistema Multimunicipais, propondo-se que o capital público seja maioriamente autarquico;
- Considerar a Península como um território não divisivel do ponto de vista Concelhio, apontando para soluções de características Multimunicipais, e que mesmo que venham a existir várias soluções assentes em mais do que um Sistema, a sua implantação no terreno não deverá ter que ver com a actual divisão concelhia, mas com a efectiva localização dos agregados populacionais, com a consequente produção de Resíduos;
- Neste sentido, a participação autárquica no Sistema, deverá ser efectuada através de uma Associação de Municipios de Fins Especificos (eventualmente alargando o âmbito geográfico da LIMARSUL);

- Considerar a área dos Resíduos Sólidos Urbanos (e equiparados), em duas grandes vertentes, interligadas, mas separadas do ponto de vista de competências e organização funcional: 1) a Limpeza Urbana; 2) a Recolha, Transporte, Tratamento e Deposição. A primeira tarefa, que se desdobra depois em múltiplas actividades e funções, deverá, em nossa opinião ser descentralizada para as Juntas de Freguesia, com os consequentes meios humanos, materiais e financeiros. O segundo conjunto de actividades relacionadas com os Resíduos Sólidos Urbanos, deverá em nossa opinião, ser um Sistema Integrado gerido por uma só entidade, ou então por entidades várias em regime de grupo com uma empresa holding.
- Manter o actual quadro genérico de competências, nomeadamente o que confere às Câmaras a responsabilidade pela recolha e tratamento dos RSU, mas paralelamente conceder às Câmaras a possibilidade legal e material de encontrarem a melhor forma de organização que entendam conveniente, para a prossecução das suas Atribuições e Competências nesta matéria;
- Integrar na solução a adoptar as estruturas existentes no Concelho de Setúbal (em especial a Central de Compostagem), sem deixar de considerar como um erro construir uma Central de Compostagem com capacidade para mais do que um Concelho, não tendo préviamente negociado com as várias Câmaras que desejava envolver no Projecto, em especial a questão delicada da localização da Central (que agora não pode ser alterada) e a questão também importante da forma de gestão e dos custos associados à sua exploração, aspectos que apesar de complexos nos parecem possíveis de negociar. Estas considerações críticas relativamente à forma de actuação da Câmara de Setúbal neste processo não podem levar a ignorar a existência de uma Central de Compostagem moderna, que existe, e que tem capacidade actual para cerca de 180 toneladas/dia, (com a introdução de turnos na separação) e que com um investimento adicional marginal, poderá duplicar a sua capacidade, que passaria então para as 360 toneladas/dia, baixando significativamente os custos de exploração, por tonelada, e tornando a sua actividade mais rentável, do ponto de vista financeiro e ambiental.

Agradecimentos

O autor expressa os seus agradecimentos ao Sr. Vereador José Peixoto, da C. M. Seixal, ao Dr. Valdemar Quaresma, da LIMARSUL, e à Professora Maria do Rosário Partidário, pela disponibilização de parte significativa da informação utilizada e pelo incentivo à elaboração deste trabalho.

Referências Bibliográficas

INE, 1994. *Anuário Estatístico - Região de Lisboa e Vale do Tejo*
INE, 1981, 1991. *Censos*
INE, 1993. *Estatísticas do Ambiente*
PROCESL, 1995. *Plano Estratégico para o Desenvolvimento de um Sistema Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos na Margem Sul (PEDSIRS)*

AGREGADOS LEVES OBTIDOS COM CINZAS DE CARVÃO E OUTROS RESÍDUOS INDUSTRIAIS. CARACTERÍSTICAS E ENSAIOS DE APLICAÇÃO

MANUEL F. ALMEIDA[1], ANA M. S. T. BASTOS[2], JOAQUIM A. FIGUEIRAS[3]

RESUMO

Uma das hipóteses de resolver o problema ambiental das cinzas volantes produzidas nas centrais termoeléctricas a carvão é a produção de agregados. Como este resíduo é complementar de outros sob o ponto de vista físico-químico, nomeadamente das lamas produzidas na produção de acetileno, constitui também um bom suporte ao seu tratamento.

Por outro lado, dada a cada vez maior escassez de inertes naturais e tendo em linha de conta algumas das características dos agregados obtidos, estes revelam-se interessantes na perspectiva da sua utilização na construcção civil.

O texto apresentado refere-se a algumas das características dos resíduos utilizados e das suas misturas, aos processos de obtenção dos agregados leves, à sua caracterização, ao seu uso no fabrico de betão e às propriedades mecânicas obtidas. A sua potencial utilização industrial é também passada em revista.

PALAVRAS-CHAVE

Agregados, cinzas, carvão, lamas, acetileno

[1] Doutor em Engª Metalúrgica, Professor Auxiliar, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex

[2] Engenheira Civil, Assistente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex

[3] Doutor em Engª Civil, Professor Catedrático, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex

1. INTRODUÇÃO

Inúmeras têm sido as investigações na procura de soluções para o problema ambiental que resulta das cinzas volantes obtidas nas centrais termoeléctricas a carvão, existindo uma bibliografia muito vasta sobre este assunto. No melhor dos casos, quando demonstram pozolanicidade, as cinzas substituem parcelas importantes de cimento, tornando-se então numa fonte de receita não desprezável das empresas de produção de electricidade. Contudo, olhando para a actual percentagem de utilização das cinzas, a maior parte destas é armazenada, imobilizando assim vastas áreas de terreno que noutro caso poderiam ter utilizações alternativas bem mais rentáveis. Como, por outro lado, é elevada a mobilidade dos metais fixados na superfície das pequenas partículas enquanto são aerotransportadas nos gases de combustão, a maior parte das legislações considera as cinzas um resíduo perigoso impondo por isso um controlo rigoroso das lixívias geradas no decurso do armazenamento, ou seja, aumentando os custos inerentes à sua gestão controlada.

De entre as hipóteses para resolver o problema das cinzas de carvão, sem deposição, a da produção de agregados para utilização na construcção civil reune algumas potencialidades. Na verdade: (i) grande parte das centrais termoeléctricas não se situam longe dos grandes centros consumidores de materiais para construcção civil, reduzindo drasticamente os custos de transporte que materiais de baixo valor unitário, como são os inertes, dificilmente diluem; (ii) sendo mais escassos os inertes graúdos do que os de baixa granulometria, há, por isso, grande apetência para agregados artificiais de maior calibre; (iii) a já baixa densidade das cinzas de carvão facilita bastante a produção de agregados leves, os quais têm motivos suplementares de interesse, nomeadamente melhor resistência térmica e acústica que os inertes naturais.

Contudo, na produção de agregados há factores de custo muito influentes, os quais obviamente interessa minimizar, tais como os dos aditivos e da energia, esta especialmente importante quando se utilizam temperaturas elevadas.

A aplicação de resíduos industriais que evidenciem complementariedades físico-químicas ou energéticas pode assim constituir um enorme atractivo, dado que se trata de materiais de valor nulo ou negativo, de cuja inclusão podem resultar drásticas reduções no custo de produção dos inertes. Simultaneamente, o procedimento é vantajoso sob o ponto de vista ambiental, pois além de solucionar mais do que um problema de resíduos ao mesmo tempo, evita a utilização de recursos naturais, beneficiando o desenvolvimento sustentado.

Porém, implementar esta filosofia exige que se resolvam adequadamente todos os problemas técnicos que daí decorrem, em especial garantindo que da aplicação de resíduos não se geram maiores problemas ambientais do que os que resultariam da sua deposição controlada.

O caso aqui apresentado constitui um exemplo desta filosofia de gestão e percorre as etapas essenciais para demonstrar a sua aplicabilidade a dois resíduos industriais - cinzas de carvão e lamas de produção de acetileno - já objecto de vários estudos [1-12].

2. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

2. 1. Caracterização dos produtos

2. 1. 1. Cinzas de carvão (CC) [1-9]

Em 1989 consumiram-se em Portugal cerca de 2.7 milhões de toneladas de carvão das quais cerca de $2.4x10^6$ foram importadas de E.U.A., Reino Unido, Polónia, África do Sul e Colômbia. O restante, ou seja, perto de 320000 toneladas foi carvão de origem nacional. No mesmo ano produziram-se cerca de 340000 toneladas de cinzas volantes das quais 53% foram utilizadas, quase na sua totalidade por empresas cimenteiras.
As cinzas de carvão são um produto finamente dividido cuja granulometria média e mediana da distribuição são respectivamente de 259.4 μm e de 51.6 μm. Dada a presença de esférolas geralmente ôcas, a densidade real não atinge 2 g/cm^3 e a granel nem chega a 1 g/cm^3. Esta frequente morfologia das partículas vítreas, à base de sílica e alumina, decorre das altas temperaturas a que foi efectuada a queima do carvão, e não origina uma porosidade aberta elevada. Partículas com elevado teor em C e as espécies mineralógicas quartzo (a-SiO_2), corundum (a-Al_2O_3), mulite (j-Al_2O_3 com ~1% de SiO_2), hematite (a-Fe_2O_3), ferrocordierite (~$2FeO.2Al_2O_3.5SiO_2$) e rútilo (TiO_2) são os componentes de CC. A Tabela 1 sintetiza os resultados obtidos para os componentes principais apresentados na forma de óxidos.

Tabela 1 - Composição química das cinzas de carvão, %

Componentes	X	$X-t_{95\%}s_X$	$X+t_{95\%}s_X$
SiO_2	46.83	45.76	47.90
Al_2O_3	19.49	19.10	19.88
Fe_2O_3	6.39	6.18	6.59
CaO	0.16	0.14	0.17
TiO_2	0.91	0.88	0.94
MgO	0.87	0.83	0.90

O poder calorífico de 257.5 cal/g indicia uma razoável quantidade de carbono não queimado cuja média por combustão e titulação do CO_2 é de 10.0%. O enxofre é 0.03%, e ambos variam com a granulometria das partículas das cinzas.
Nos testes de lixiviação, mesmo no EPAtox, não se atingem os valores limites nos metais pesados. Provavelmente devido à longa exposição atmosférica estas cinzas parecem não trazer agora implicações ambientais relevantes.

2. 1. 2. Lamas de acetileno (LPA) [2,4,7-11]

Estima-se que se obtenham anualmente em Portugal cerca de 20000 toneladas de lamas resultantes da produção de acetileno (LPA) com 37% de sólidos, em resultado da reacção $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$. Estas após serem libertas de todo o sobrenadante ainda contêm cerca de 82% de humidade (em base seca, estufa a 105 °C até peso estável). Depois de secas e destorroadas têm densidade a granel de 0.56 e de 1.53 quando determinada por picnometria. São partículas em geral muito finas as que constituem as LPA, um número significativo das quais ocorre na faixa de 64-96 μm, sendo a granulometria média de 66.2 μm e a mediana da distribuição de 56.6 μm.
Os componentes mais importantes nas LPA são a portlandite ($Ca(OH)_2$) e menores quantidades de calcite ($CaCO_3$), cianamida ($CaCN_2$) e grafite (C). A Tabela 2 apresenta os valores estimados através de diferentes métodos analíticos (FRX, E.A.A., ASTM Part 13, ataque com HCl e calcinação).

Tabela 2 - Componentes das lamas de produção de acetileno, % e ppm

SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$			CaO		MgO	C
4.0-7.1	2.24-3.65			40.6-68.4		~0.1	5.6
Pb	**Ba**	**Cd**	**Ni**	**Cr**	**Hg**	**As**	**Sb**
<l.d.	31	<l.d.	<l.d.	15	1.1	<l.d	571

l.d.= limite de detecção

As perdas de massa globais acima da temperatura de secagem têm valores de 27-40%, com média de 36.6%. As 3 principais decomposições que ocorrem nas lamas durante o aquecimento são: (1) $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$, que termina à volta de 430 C; (2) $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$, que se desenrola entre 400 e 600 C; e (3) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, entre 580 e 900 C. Cálculos efectuados com base nas perdas de massa verificadas e na estequiometria das reacções indiciam existir nas lamas cerca de 6.7% de $Al(OH)_3$, 28.2% de $Ca(OH)_2$ e 37.8% de $CaCO_3$. Ao valor de carbono determinado correspondem cerca de 470 Kcal/kg de lamas.

A análise do sobrenadante, transportado conjuntamente com as lamas da amostra fornecida e os resultados de testes de lixiviação segundo NF X31-210-92 e EPAtox, segundo U.S.E.P.A., não fazem de LPA um resíduo perigoso. Contudo, deve assinalar-se o característico cheiro aliáceo que apresenta este resíduo em resultado do prosseguimento da reacção de formação de acetileno, bem como a notória libertação de ácido sulfídrico quando da acidificação decorrente do ensaio EPAtox.

2. 2. Misturas CC + LPA em verde

Em investigações anteriores foi já tipificado o comportamento destas misturas, desde 90% CC + 10% LPA até 100% LPA, através de ensaios com amostras cilíndricas cujas alterações de massa e resistência à compressão não confinada foram seguidas ao longo do tempo [2,4,8,12].
As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os aspectos essenciais destas misturas: (i) a sua resistência em verde cresce ao longo do tempo; (ii) as mais ricas em LPA adquirem maior resistência do que as de elevada percentagem em CC; (iii) as amostras depois de compactadas perdem peso até ao 1º dia e de seguida incrementam-no a uma velocidade que depende da percentagem de lamas e do teor inicial de humidade. Um outro aspecto não visível nestas figuras é o de que às humidades de máxima compactação correspondem geralmente os processos de ganho de presa mais lentos e as resistências à compressão mais baixas, o que se coaduna com a menor permeabilidade dessas amostras, portanto à maior dificuldade de hidratação e carbonatação. Embora com baixa resistência, as amostras de mistura de 10% LPA sustentam bem a forma e o manuseamento.

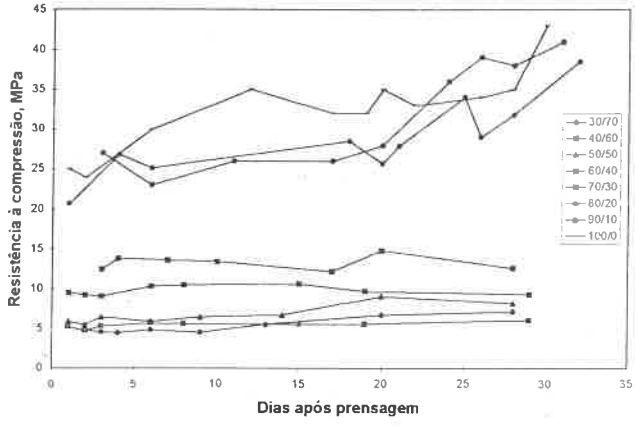


Figura 1 - Resistência à compressão de diversas misturas com 10% de H_2O

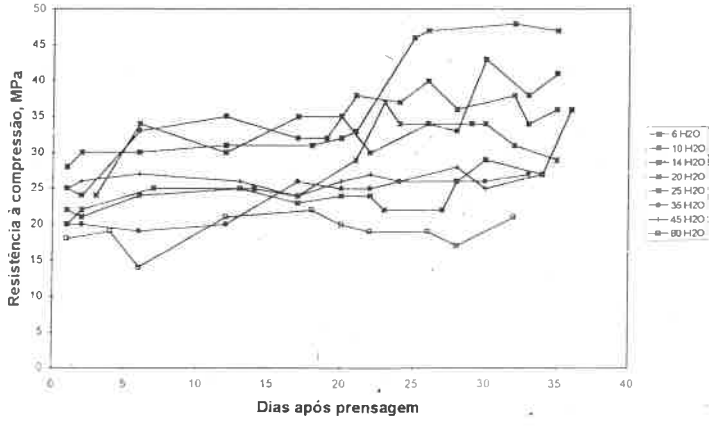


Figura 2 - Resistência à compressão de LPA com diferentes percentagens de H_2O

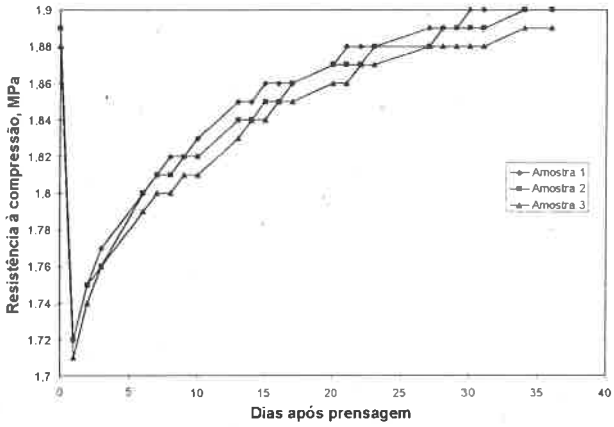


Figura 3 - Variação da densidade de amostras com 80% LPA + 20% CC + 14% H_2O ao longo do tempo

Perante a capacidade de ganho de presa com cinzas de carvão detendo pozolanicidade foi já sugerida a aplicação de materiais produzidos com estas misturas em quebra-mares, dado que também se constatou uma maior resistência final quando o processo de cura é realizado em água, especialmente em água do mar [13].
Aplicações deste tipo também podem ser testadas no caso destas misturas, apesar do índice de pozolanicidade quase nulo das CC. Contudo, o fabrico de materiais exigirá sempre uma mistura íntima dos ingredientes e uma sua compactação, eventualmente por prensagem em blocos, por extrusão ou por compressão entre rolos, dado que por simples moldagem manual a resistência atingida é muito baixa.

2. 3. Misturas CC + LPA cozidas

Alguns ensaios prévios conduziram à conclusão de que a cozedura é mais fácil, exigindo menores temperaturas e tempos de permanência, nas misturas de maior proporção de CC. A Tabela 3 ilustra essa constatação para 3 misturas [4].

Tabela 3 - Resistência à ruptura por compressão de diversas amostras após cozedura[1], MPa

$T_{máx.}$, t (min)	30/70/10	40/60/10	50/50/10
1100 °C, 0	57.9	32.0	22.0
1150 °C, 0	153.9	82.0	47.9
1150 °C, 30	115.9	---	---
1170 °C, 0	125.9	101.9	69.9
1170 ° C, 30	201.9	---	---
1190 °C, 0	---	fundiram	88.0

[1] amostras originalmente cilíndricas de 25 mm ϕ x 25 mm h

Além da resistência a porosidade das amostras é obviamente afectada pelo grau de compactação que as amostras têm em verde, pela temperatura de cozedura e tempo de permanência a esta temperatura. Por outro lado, como se verifica através da Figura 4, às amostras de maior proporção de LPA corresponde no geral maior tendência a aumentar de peso posteriormente à cozedura, isso podendo significar maior quantidade de CaO por reagir na fase de sinterização.

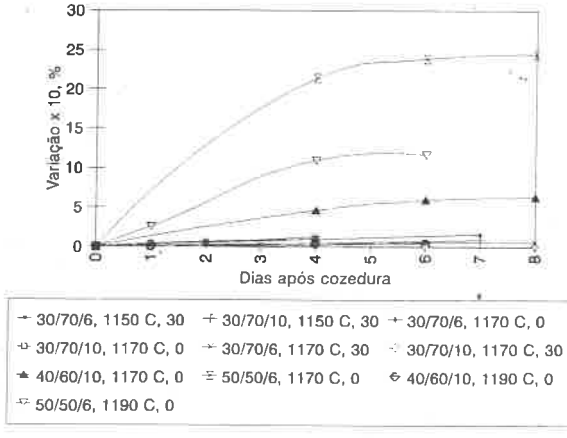


Figura 4 - Ganho de peso de diversas amostras LPA + CC + H_2O cozidas a T,t e seguidas durante alguns dias

2. 3. 1. Mistura 10% LPA + 90% CC

Estas misturas embora exibam baixa resistência mecânica em verde têm grande facilidade de peletização, muito superior às de maior proporção de LPA. Por outro lado, cozem em melhores condições e não alteram significativamente a sua condição após cozedura.

Assim, dadas estas qualidades, esta mistura foi granulada em peletizador e seguidamente cozida por 2 processos: (i) em forno rotativo experimental, sob ciclo de cozedura muito reduzido - produto A; (ii) em cuba de sinterização com aspiração inferior à grelha - produto B.

O produto A tem densidade a granel de 0.77 kg/m^3, mas elevada porosidade aberta, consoante indica os 25.3% de absorção de água por imersão e fervura de 2 horas.

A perspectiva de caracterizar os componentes libertados nos gases durante a cozedura conduziu à realização de ensaios em tubo aberto nas 2 extremidades, com captação dos gases a jusante por condensação, filtração e borbulhamento em solução nítrica. O ciclo térmico utilizado avalia o máximo de libertação, uma vez que a cada temperatura correspondeu um estágio de 20 minutos. Na Tabela 4 nota-se a elevada percentagem de cloretos num total de perda de massa de 16.8%. As quantidades de Pb e Zn são, porém, significativas.

Contudo, perante os ciclos bem mais rápidos usados na produção dos produtos A e B são de esperar quantidades bem inferiores. Mesmo assim a estabilidade

Tabela 4 - Libertações até diversas temperaturas no aquecimento de peletes 10% LPA + 90% CC + 20% H_2O, %

Temperatura, C	Zn x 10^2	Pb x 10^2	Cd x 10^{-5}	Cl
600	6.244	20.022	75	0.559
700	6.125	7.523	42	0.354
800	5.739	7.121	25	0.458
900	4.255	7.400	vest.	0.509
1000	3.050	7.700	vest.	0.399
1100	3.118	6.300	vest.	0.329
Total	28.5	56.1	142	2.608

dos produtos é muito elevada, como indica a muito pequena aquisição de massa de A após 23 dias da sinterização, somente 0.11% mais que a inicial. Por outro lado o produto é inerte perante os testes de lixiviação EPAtox e NF X31-210-92, dado que os valores encontrados para Zn, Pb, Cd, Cu, Cr estão abaixo dos respectivos limites de detecção, excepto os vestígios assinalados para Zn, Pb e Cu no caso do EPAtox. As perdas de massa durante estes testes foram de 15.2 e 3.2%, respectivamente para EPAtox e NF X31, tendo havido dissolução de cloretos <0.001%, no 1º caso, e não detectável, no 2º caso.

3. TESTES DE APLICAÇÃO DOS AGREGADOS LEVES

Os agregados produzidos foram aplicados conjuntamente com outros materiais no fabrico de betões leves, os quais se testaram em ordem a definir alternativas de utilização. Aos produtos A e B já referidos, foi acrescentado o produto C, constituído pela fracção mais grosseira de CC. Destes 3 produtos a Figura 5 apresenta as respectivas curvas granulométricas.

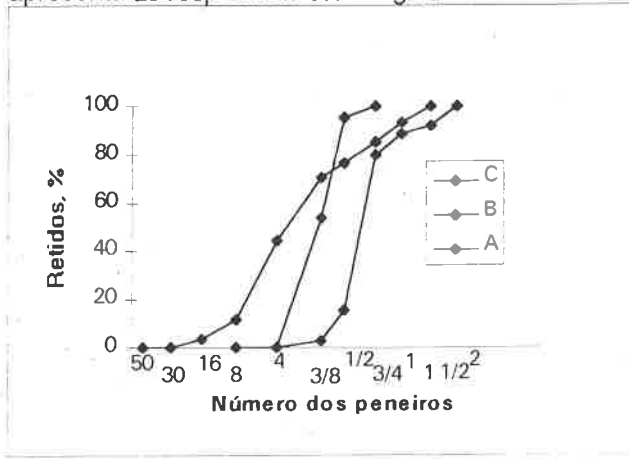


Figura 5 - Distribuição granulométrica dos inertes artificiais usados nos betões leves, segundo NP 1379

Na Tabela 5 apresentam-se algumas das suas características de acordo com a norma NP-581. A actividade pozolânica dos inertes A e C, depois de finamente moídos e misturados com cal apagada na relação 3:1, revelou-se inexistente.

Tabela 5 - Algumas características dos inertes artificiais

Designação	Baridade, kg/m^3	Massa volúmica, kg/m^3	Absorção de água, %
A	800	1826	22.60
B	527	1571	21.36
C	592	1706	15.70

As 2 perspectivas que orientaram a utilização destes inertes nos betões ensaiados descritos na Tabela 6 foram as seguintes: (i) usar A para substituir o inerte convencional de dimensão mais grosseira; (ii) usar B e C para suprir as necessidades de inertes de dimensões elevada e média.
Os valores de resistência obtidos, entre 10.28 e 17.84 Mpa, são sensivelmente superiores aos normalmente obtidos na generalidade dos betões realizados com inertes leves.

Tabela 6 - Características dos betões leves ensaiados[1)]

Inerte no betão	Cimento	Areia fina	Godo	A	B	C	Densidade, kg/m^3	Resistência aos 28 dias, MPa
Godo	1	2	2	---	---	---	2243	18.21
A	1	2	---	2	---	---	1987	16.13
A	1	1.9	---	3.39	---	---	1840	10.78
B e C	1	1.5	---	---	5.5		1720	17.84

[1)] Composição em proporções volumétricas

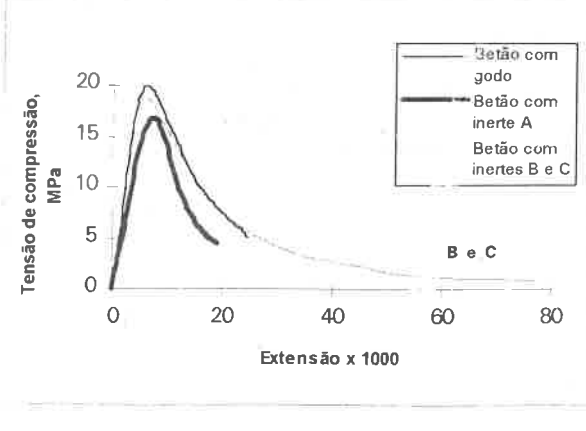


Figura 6 - Ensaio de compressão dos betões testados

A Figura 6 apresenta um exemplo de diagrama tensão-extensão destes betões. A evolução da resistência ao longo do tempo foi seguida para o betão usando os inertes B e C: 12.35 MPa aos 7 dias, 15.10 MPa aos 14 dias e 16.13 MPa aos 28 dias.
A Figura 7 ilustra as absorções por capilaridade e por imersão dos betões que usaram o agregado A, por um lado, e B e C, por outro lado. De modo similar aos agregados artificiais, os betões que os utilizam apresentam elevada capacidade de absorção.

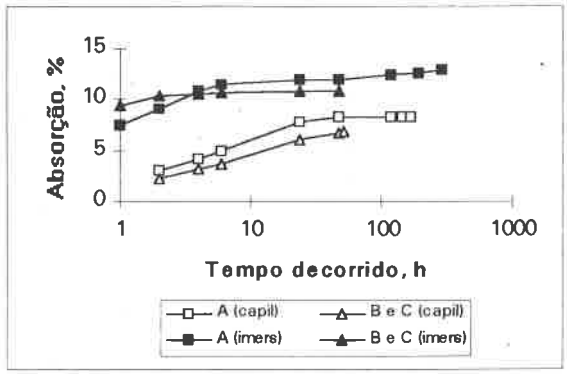


Figura 7 - Absorção por capilaridade e imersão nos betões que usaram os inertes artificiais produzidos (escala de tempo logarítmica)

4. CONCLUSÕES

Os resultados alcançados indicam claramente a utilidade das misturas de LPA + CC sob 2 perspectivas distintas: (i) como produtos obtidos da compactação sob pressão de misturas muito ricas em LPA, os quais sendo susceptíveis de desenvolver alguma presa em verde poderão ser aplicados como materiais de enchimento, sem grandes exigências de resistência; (ii) como agregados leves, aplicáveis na execução de enchimentos leves em pavimentos e na fabricação de blocos para a realização de paredes de enchimento e coberturas leves.
O segundo caso, mais convincente, requer a peletização de misturas pobres em LPA, e a seguir um de 2 processos alternativos de cozedura dos granulados anteriormente obtidos, de que se podem obter inertes de dimensão e irregularidade muito distintas. Estes produtos parecem reunir facilmente as características mecânicas e de inocuidade que tornam possível a sua utilização.
No processo de cozedura, contudo, há condições para a formação de alguns componentes voláteis, principalmente cloretos, chumbo e zinco, pelo que se deverão depurar os respectivos gases.
Os ensaios vão prosseguir de modo a caracterizar melhor os gases produzidos, principalmente nas condições de sinterização muito rápida já adoptadas, bem como na realização de betões mais leves que, embora de menor resistência, a possam manter dentro dos limites aceitáveis para as aplicações a que se destinam.

4. REFERÊNCIAS

[1] ALMEIDA, M. F., 1993, Selection of wastes, *Recbuild task 1 report,* Catánia, Itália

[2] ALMEIDA, M. F., 1993, *1º Relatório anual do projecto JNICT PEAM/C/TAI/271/93*

[3] ALMEIDA, M. F. et al., 1994, Caracterização e tratamento de lamas de águas de abastecimento, *Encontro Nacional de Engª Municipal*, Porto

[4] ALMEIDA, M. F. et al. 1995. Obtenção de materiais de construcção a partir de lamas de acetileno, *Anais de Materiais'95*, Aveiro

[5] ALMEIDA, M. F., DINIS, A., 1995, Transformações durante a cozedura de dois resíduos não inócuos, *Anais de Materiais'95*, Aveiro

[6] ALMEIDA, M. F. et al. 1995. Inertização de cinzas de incineração de resíduos urbanos e sua utilização na construcção civil, *Anais de Materiais'95*, Aveiro

[7] ALMEIDA, M. F., BOAVENTURA, R. A., 1995, Groundwater protection by using industrial residues to treat wastewater and other residues, *NATO Advanced Study Institute Course, "Recent Advances in Ground-Water Pollution Control & Remediation",* Antalya, Turquia

[8] ALMEIDA et al., 1996, Produção de agregados leves a partir de lamas de acetileno e do resíduo da sua utilização no tratamento de efluentes da indústria dos curtumes, *5ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente,* Aveiro

[9] BOAVENTURA, R. A., ALMEIDA, M. F. 1995, Aplicação de resíduos industriais ao tratamento de efluentes da indústria de curtumes: extracção do crómio e inertização das lamas, *Anais de Materiais'95*, Aveiro

[10] ALMEIDA, M. F., BOAVENTURA, R. A. 1996, Chromium precipitation from tanning spent liquors with industrial alkaline residues: a comparative study, submetido a *Water Research*

[11] BELEZA, V. M. 1995. *Eliminação de crómio de efluentes da indústria de curtumes com resíduos sólidos industriais,* Universidade do Minho, 153 pp.

[12] RIBEIRO, L. F., 1996, Estudo das condições de solidificação e cozedura de misturas de lamas de produção de acetileno e de um produto seu derivado com cinzas de carvão, *Relatório de estágio no âmbito do PRODEP II*, FEUP, Porto

[13] SHU, T. K. et al., 1985, Solidification of fly ash with other industrial waste material, *Proceedings of the Seventh International Ash Utilization Symposium and Exposition, Volume I*, Florida, USA

PRODUÇÃO DE AGREGADOS LEVES A PARTIR DE LAMAS DE ACETILENO E DO RESÍDUO DA SUA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DOS CURTUMES

M. F. ALMEIDA[1)], R. A. BOAVENTURA[2)], V. M. BELEZA[3)]

RESUMO

A elevada basicidade das lamas decorrentes da produção de acetileno permitem duas vias de aplicação deste resíduo para resolver o problema de outros resíduos industriais. Na primeira delas as lamas são misturadas com cinzas de carvão duma central termoeléctrica e o produto uma vez solidificado é usado no fabrico de agregados leves. Na outra as lamas são primeiramente empregues na precipitação de crómio dum banho esgotado de curtimenta, este metal é recuperado por dissolução com ácido sulfúrico e o resíduo final é usado também para a obtenção de agregados leves.

PALAVRAS-CHAVE

Agregados; resíduos; curtumes; efluentes; tratamento

[1)] Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor Auxiliar, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex
[2)] Doutor em Engenharia Química, Investigador Principal, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex
[3)] Engenheiro Químico, Equiparado a Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia, Rua de S. Tomé, 4200 Porto

1. INTRODUÇÃO

A noção de desenvolvimento sustentado exige a máxima utilização de todos os recursos disponíveis, incluindo os sub-produtos e resíduos resultantes das actividades industriais, disso podendo também resultar um considerável aligeiramento das despesas devidas à gestão de resíduos. Esta é da responsabilidade de quem os produz que só deve lançar mão da última solução da hierarquia - a sua deposição controlada - se outras alternativas viáveis de reutilização ou reciclagem não se lhe depararem.
O cruzamento [1] de resíduos visa utilizar as suas complementariedades, com isso amenizando os encargos decorrentes da sua correcta gestão, podendo mesmo ser uma forma de lhes conferir um valor positivo, em consequência da substituição de matérias-primas. É, por isso, um objectivo que convém não perder de vista, pois disso resulta no mínimo a eliminação de fluxos importantes de agentes poluidores facilitando-se o processo global de salvaguarda do Ambiente. O exemplo aqui apresentado pretende ilustrar este conceito.

O acetileno obtém-se a partir do carboneto de cálcio, CaC_2, com base na reacção $CaC_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$, que deveria originar um resíduo perfeitamente inócuo. Contudo, como o carboneto de cálcio se produz em forno eléctrico com base no coque e calcário, ambos naturalmente impuros, não pode por isso ser um reagente muito puro. Assim, além de restos dos dois reagentes, o CaC_2 utilizado comporta compostos de cianogéneo, sulfuretos e outros, que exigem a depuração do acetileno obtido e algumas cautelas com a polpa resultante da reacção. Esta contém um sólido finamente dividido, de cor preponderantemente branca, com frequentes ocorrências de partículas cinzentas e negras, e exala o cheiro aliáceo característico, sintoma de reacção incompleta. Não pode, por isso, este produto ser deposto sem tratamento prévio, representando uma preocupação e um encargo para os seus produtores [2].

A curtimenta ao crómio é ainda o meio mais eficaz de obter couros de elevada qualidade. Em sua consequência descarregam-se banhos esgotados com cerca de 40% do crómio que representam o desperdício dum recurso escasso e uma carga poluidora. A legislação portuguesa, através do Decreto-Lei 74/90 de 7 de Março (Anexo XXV) e a Portaria 512/92 de 22 de Junho, limita a concentração de crómio na descarga de águas residuais a 2.0 mg/L e o máximo de 0.1 mg/L para o crómio hexavalente. Perante estes cenários, justifica-se a segregação e o tratamento do banho esgotado e a recuperação do crómio nele contido, reduzindo-se assim a produção global de lamas e satisfazendo-se os requisitos da legislação [1,3]. Diversos produtos têm sido utilizados para realizar esse tratamento, a eficiência dos quais depende do seu tipo e das condições da sua utilização. Em sua substituição podem também usar-se com vantagem alguns resíduos industriais de carácter alcalino, um dos quais é o que advém da produção de acetileno [1,3,4]. O precipitado que resulta do seu emprego contém

teores elevados de hidróxido de crómio e sulfato de cálcio, e a sua reacção com ácido sulfúrico permite reutilizar o crómio na curtimenta. O resíduo final deste ataque ainda contém algum crómio, grande quantidade de sulfato de cálcio e é de granulometria muito fina e elevado teor em água.

As cinzas que resultam da utilização de carvões no fabrico de energia eléctrica nas centrais térmicas representam normalmente nunca menos de 13% da massa daqueles, podendo mesmo atingir percentagens da ordem de 45% no caso de carvões de baixa qualidade. São, portanto, enormes as quantidades de cinzas geradas, atendendo ao muito elevado consumo de carvão. Por se tratar de um produto finamente dividido no qual alguns metais pesados se apresentam em geral facilmente mobilizáveis, sobre ele pesam algumas restricções ambientais, usualmente uma deposição controlada com cuidada gestão dos lixiviados. Exceptuam-se a este destino as cinzas que evidenciam razoável pozolanicidade e baixo teor de inqueimados, as quais podem com vantagem substituir o cimento, sendo por isso um resíduo facilmente valorizável. No entanto, a maior parte das cinzas não detém aquela qualidade, pelo que a sua gestão acarreta na verdade despesas ao produtor desse resíduo. Este como é fundamentalmente constituído por sílica, alumina e sílico-aluminatos é complementar dos produtos cálcicos numa perspectiva de formação de constituintes cimentíticos hidratáveis, à temperatura ambiente, ou na da sinterização, que decorre a temperaturas muito mais elevadas [2,5]

O trabalho experimental aqui referido insere-se no objectivo do projecto JNICT PEAM/C/TAI/271/93 e lança mão da complementariedade destes 3 resíduos para produzir uma solução de gestão que evite a sua deposição.

2. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

2. 1. Caracterização dos produtos

2. 1. 1. Lamas de acetileno (LPA)

As densidades a granel, após secagem, e depois de secagem e destorramento, são 0.54 e 0.56, respectivamente, e por picnometria é de 1.53. A análise granulométrica por difractrometria laser apresentada na Figura 1 revela partículas em geral muito finas, embora um significativo número delas ocorra na faixa de 64-96 μm. A microscopia electrónica de varrimento (SEM), com microanálise, detecta partículas de morfologia geral muito irregular e atribui-lhes uma composição preponderantemente baseada em Ca, O, C, Al e Si, como é previsível

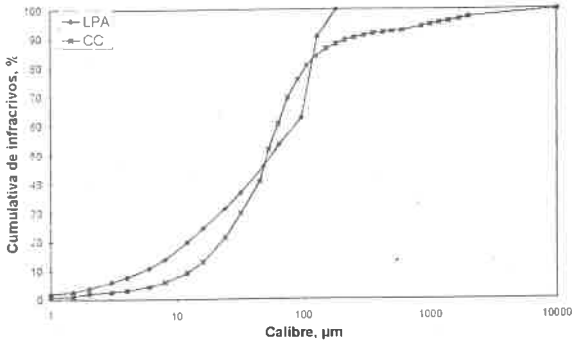


Figura 1 - Granulometria das lamas de produção de acetileno (LPA) e das cinzas de carvão (CC)

dos reagentes usados na produção de CaC_2 e produtos resultantes da reacção deste com a água, fundamentalmente $Ca(OH)_2$ [2,5,6].
A Tabela 1 apresenta resultados de caracterização química, os primeiros por fluorescência de raios X (FRX) e por procedimentos de análise clássica, em %, e os segundos por E.A.A. após digestão ácida das amostras com HCl 1:1, em ppm. Ao carbono determinado correspondem cerca de 470 Kcal/kg de lamas.

Tabela 1 - Componentes das LPA, % e ppm

SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	C
4.0-7.1	2.24-3.65	40.6-68.4	~0.1	5.6

Pb	Ba	Cd	Ni	Cr	Hg	As	Sb
<l.d.	31	<l.d.	<l.d.	15	1.1	<l.d	571

l.d.=limite de detecção

A análise do sobrenadante da amostra fornecida e os resultados dum teste de lixiviação segundo NF X31-210-92 apresentam-se na Tabela 2. Neste os cloretos dissolvidos não excedem 0.05%, a perda de massa é de cerca de 6% e o pH da solução obtida é de 13. Noutro teste segundo NF X31-210 encontraram-se vestígios de Zn, Cd, Cu, Mg, Fe e Mn e valores inferiores ao limite de detecção para Cr, Co, Ni, Ag, Bi, Al, Mo e Sn. Nos testes de acordo com EPAtox as perdas de massa foram de 46.4 e 56.3% e o produto exalou forte cheiro a ácido sulfídrico.

Tabela 2 - Resultados de lixiviação das LPA, ppm

Solução	Pb	Ba	Cd	Ni	Cr	Fe	Hg	As	Sb
Sobrenadante	<l.d.	2.4	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
NF X31-210	0.7	2.4	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	10.6
EPAtox	1-2	---	<0.1	---	<l.d.	---	<l.d.	---	---

l.d.= limite de detecção

2. 1. 2. Efluentes de curtimenta

A Tabela 3 apresenta os 2 banhos de curtimenta de 2 períodos de laboração da empresa de curtumes que se usaram nos ensaios de precipitação de crómio aqui referidos. Na determinação de pH e condutividade eléctrica usaram-se o medidor Metrohm, modelo 654 e o condutivímetro WTW, modelo Cd 78. Os sulfatos e cloretos foram determinados através dos procedimentos clássicos de precipitação com cloreto de bário e com nitrato de prata (Volhard). Na determinação de metais usou-se o espectrofotómetro GBC 902.

Tabela 3 - Caracterização dos banhos de curtimenta[1)]

Parâmetros	Banho 1	Banho 2
pH	3.5	3.8
Condutividade a 20ºC (mS/cm)	123	49.4
CBO_5, mg/L	2911	2372
CQO, mg/L	10537	10434
Cr total, g/L	5.73	4.88
Fe total, mg/L	3.05	5.12
Al total, mg/L	0.75	1.79
Cl^-, g/L	12.2	---
SO_4^{2-}, g/L	11.7	---

[1)] CBO_5 - carência bioquímica de oxigénio, 20 ºC, 5 dias; CQO - carência química de oxigénio

2. 1. 3. Cinzas de carvão (CC)

As cinzas de carvão são um produto finamente dividido, como se vê na Figura 1, cuja densidade real não atinge 2 g/cm^3 e a granel nem chega a 1 g/cm^3. As partículas vítreas, à base de sílica e alumina, advêm das altas temperaturas a que foi efectuada a queima do carvão e não têm uma porosidade aberta elevada. Por difracção de raios X, após oxidação da amostra, definem-se as espécies mineralógicas existentes como sendo fundamentalmente quartzo (a-SiO_2), corundum (a-Al_2O_3), mulite (j-Al_2O_3 com ~1% de SiO_2), hematite (a-Fe_2O_3), ferr cordierite (~$2FeO.2Al_2O_3.5SiO_2$) e rútilo (TiO_2), além de carbono grafítico [2,3,6] O poder calorífico de 257.5 cal/g indicia uma razoável quantidade de carbon não queimado cuja média por combustão e titulação do CO_2 é de 10.0%. O enxofre é 0.03%, e ambos variam com a granulometria das partículas das cinzas. A Tabela 4 resume a composição química média relativa aos componentes mais frequentes e os limites inferior e superior do intervalo que com 95% de confiança contém a verdadeira média. Nos testes de lixiviação EPAtox e TCLP não se atingem os valores limites nos metais pesados. Provavelmente devido à longa

exposição atmosférica e subsquente lavagem estas cinzas parecem não trazer agora implicações ambientais relevantes.

Tabela 4 - Composição química das CC, %

Componentes	X	$X-ts_X$	$X+ts_X$
SiO_2	46.83	45.76	47.90
Al_2O_3	19.49	19.10	19.88
Fe_2O_3	6.39	6.18	6.59
CaO	0.16	0.14	0.17
TiO_2	0.91	0.88	0.94
MgO	0.87	0.83	0.90

2. 2. Ensaios de precipitação e dissolução do crómio

A Figura 2 e a Tabela 5 são um resumo dos resultados alcançados com a utilização das lamas de acetileno para precipitação do crómio dos banhos esgotados de curtimenta.

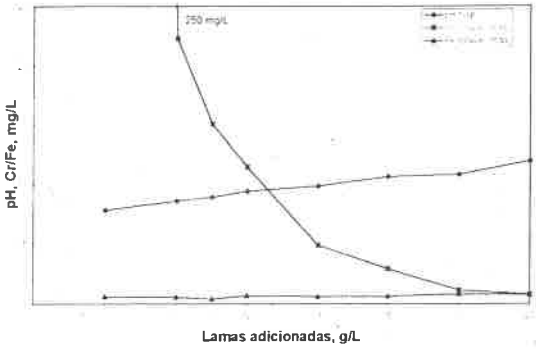


Fig. 2 - Precipitação de crómio de efluentes de curtimenta com lamas de produção de acetileno: 1 hora de agitação, 2 horas de sedimentação.

A elevada eficiência de remoção do Cr torna este produto comparável a outros utilizados industrialmente [1,3,4,5]. Nos sobrenadantes os valores de Ni e As não atingem os limites de detecção da análise por E.A.A. e o precipitado obtido contém entre 12.5-16.7% Ca, 13.0-15.4% Cr e 0.12-0.18% Fe [1]. A dissolução do Cr da polpa s/l = 1:25 com H_2SO_4 é exemplificada na Figura 3 a diversos pH [4]. Para dissolver o Cr precipitado são necessários 60-100 miliequivalentes de H_2SO_4

Tabela 5 - Alguns resultados do tratamento de banhos esgotados com LPA

Lamas, g/L	9.5	10	12	14	16	18
pH						
2 h	7.88	8.77	9.52	10.28	11.26	12.02
4 h	7.96	8.71	9.48	10.18	11.24	12.01
23 h	7.65	8.44	9.18	9.83	10.81	11.60
Crómio no banho, mg/L						
2 h	204.4	67.0	15.4	3.49	1.63	0.78
4 h	190.1	53.4	12.1	3.68	1.53	0.66
23 h	137.9	27.7	9.49	3.40	1.61	0.44
Remoção de crómio, %						
2 h	94.69	98.26	99.60	99.91	99.96	99.98
4 h	95.06	98.61	99.69	99.90	99.96	99.98
23 h	96.42	99.28	99.75	99.91	99.96	99.99
Volume de lama, mL/L						
2 h	80	100	138	168	280	295
4 h	80	100	138	145	263	280
23 h	73	85	108	130	243	263
Massa de lama seca, g						
23 h	11.72	12.55	14.76	16.17	16.77	19.04

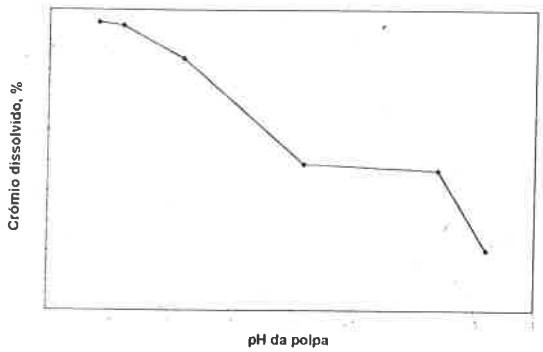


Figura 3 - Crómio dissolvido com a adição de ácido sulfúrico à polpa de precipitação dos banhos esgotados de curtimenta usando lamas de produção de acetileno. Relação sólido/líquido = 1:25.

2.6483 M obtendo-se soluções com 3.44-5.57 g Cr/L que adicionadas a soluções novas se podem usar na curtimenta. Por seu lado, o resíduo resultante contém 21-24% Ca e 0.13-1.52% Cr, certamente elevado teor de $CaSO_4$ [1]. Como os testes de lixiviação, de acordo com a Tabela 6, indicam a mobilização de Cr e também de Pb, o resíduo deve ser pelo menos solidificado antes de ser deposto.

Tabela 6 - Resultados de lixiviação de PPDCr, ppm

Solução	Pb	Zn	Cd	Cu	Cr	Cl
NF X31-210	8.1	5.1	<l.d.	vest.	8000	89
EPAtox	12.0	5.8	vest.	3.7	4600	3300

l.d.= limite de detecção; vest. = [l.d., 5 x l.d.]

2. 3. Ensaios de solidificação

Estes foram realizados com misturas binárias de cinzas de carvão (CC) + lamas da produção de acetileno (LPA) e também de cinzas de carvão + produto resultante da precipitação e dissolução do Cr com ácido sulfúrico (PPDCr).
A Figura 4 apresenta a resistência à compressão não confinada de amostras cilíndricas de 25 mm ϕ x 25 mm de altura contendo as misturas com 10% de humidade referidas na legenda (100/0 corresponde a 100% LPA). Estas amostras enformadas sob compressão de 1.5 toneladas (~30 Mpa), perdem água no 1º dia e depois vão aumentando a sua massa devido aos processos de hidratação e carbonatação das lamas, e porventura de pozolanicidade, embora ela seja muito reduzida neste tipo de CC.
A resistência encontrada é elevada para as misturas ricas em LPA, sendo visível o seu incremento à medida que o tempo decorre. Para as misturas mais pobres, contudo, a resistência alcançada é baixa, porém, mesmo no caso de 10% LPA, suficiente para a manutenção da forma e o manuseamento das amostras.
A Figura 5 apresenta alguns resultados conseguidos em condições idênticas às dos anteriores, mas usando PPDCr + CC. O maior ganho de resistência com o aumento da proporção de PPDCr e à medida que o tempo decorre são também resultados evidentes nestes ensaios. Assim, quer antes quer depois do uso na precipitação do Cr, as lamas contribuem assinalavelmente para a solidificação de misturas com cinzas de carvão. No caso de misturas CC+LPA o incremento da resistência à compressão quando a cura se realiza em água do mar, aliado à sua pressuposta inocuidade, levou já a propôr a utilização de materiais obtidos com estas misturas em barreiras marítimas [7]. O mesmo já não é provável que aconteça com as misturas CC+PPDCr, face aos resultados de lixiviação da Tabela 6, pelo que a solução que melhor se enquadra com a necessidade de tratamento deste resíduo é o encapsulamento dos metais mobilizáveis recorrendo a temperaturas elevadas.

2. 4. Ensaios de cozedura

Diversos ensaios permitiram concluir que: (i) à medida que cresce a proporção de LPA na mistura a temperatura de cozedura aumenta; (ii) a mesma mistura adquire maior resistência e menor porosidade se cozida a temperatura mais elevada; (iii) certas misturas adquirem razoável resistência a 1100 C, mesmo

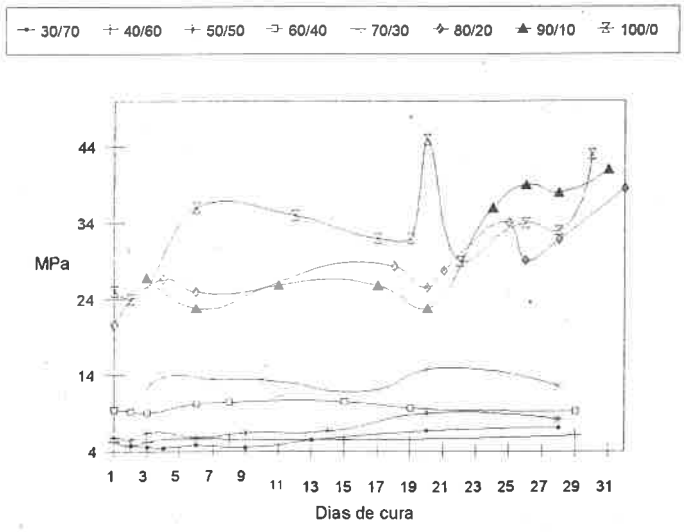


Figura 4 - Resistência à compressão ao longo do tempo em amostras de LPA + CC com 10% de humidade

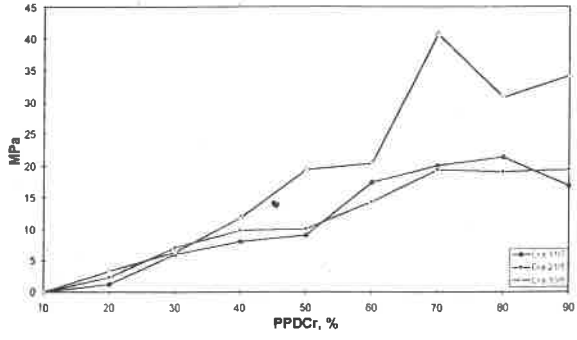


Figura 5 - Influência da humidade e do tempo na resistência à compressão das misturas de CC e PPDCr com 10% de H_2O

sob ciclos muito curtos, obtendo-se facilmente valores superiores a 30 Mpa. Com a mistura 90% CC + 10% LPA obtêm-se agregados leves esféricos cuja resistência confinada se situa acima de 4MPa, embora a porosidade seja da ordem de 26%, quando determinada após fervura de 2 h em água. Este produto revela-se inócuo, de acordo com os testes NF X210 e EPAtox [2].

As condições ensaiadas para misturas de CC+LPA foram transpostas para as misturas CC+PPDCr e as Figuras 6 e 7 ilustram os resultados obtidos na cozedura de amostras cilíndricas em forno rotativo a 1100 C, durante cerca de 1 minuto. Há o mínimo de resistência nas misturas de composição intermédia, cujo peso relativo parece ser o mais variável, contrariamente às de menor pro-

porção de PPDCr que atingem uma razoável resistência. A densidade e porosidade destas misturas é similar à de 90% CC + 10% LPA [8].

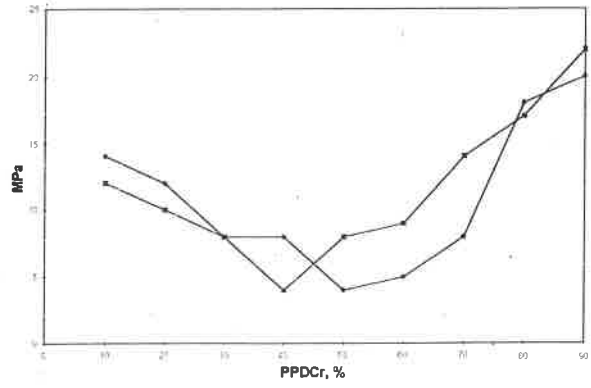


Figura 6 - Resistência à compressão de amostras de CC + PPDCr

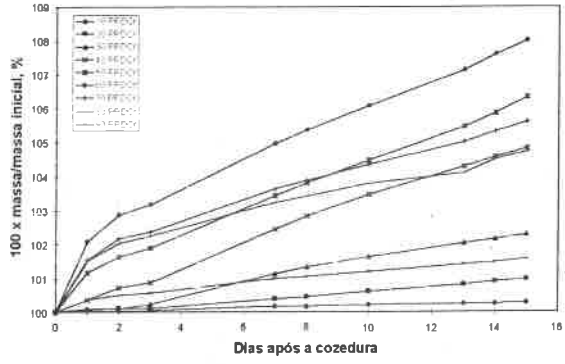


Figura 7 - Variação de massa de amostras de misturas de CC + PPDCr após cozedura a 1100 C durante 1 minuto

3. CONCLUSÕES

A deposição controlada de lamas de produção de acetileno não parece ser uma solução consentânea com as possibilidades de utilização que este resíduo evidencia. Na verdade, podem propôr-se as seguintes aplicações: (i) em materiais prensados com base em misturas verdes de CC+LPA ricas neste último componente, eventualmente utilizáveis em enchimentos ou barreiras marítimas; (ii) em materiais granulados leves, com base em misturas CC+LPA, pobres em LPA, cozidas a 1100 C em tempo muito reduzido; (iii) como reagente de precipitação do crómio de banhos esgotados de curtimenta.

Neste último caso, a inserção do resíduo de precipitação e dissolução do crómio em misturas com elevada proporção de cinzas de carvão e sua cozedura, origina agregados leves com características similares às dos produzidos com as misturas CC+LPA ricas em CC. As quantidades de PPDCr até agora obtidas

não chegaram, porém, para fabricar a quantidade de granulados leves da mistura 90% CC + 10% PPDCr adequada aos testes nas ópticas da resistência e da capacidade de mobilização dos metais contidos em ambos os resíduos. Contudo, a experiência acumulada nesta via de tratamento permite supôr ser esta uma forma de resolver eficientemente o problema do resíduo resultante da precipitação e dissolução do crómio, evitando qualquer deposição e gerando um inerte com utilização garantida.

4. REFERÊNCIAS

[1] BELEZA, V. M. 1995. *Eliminação de crómio de efluentes da indústria de curtumes com resíduos sólidos industriais,* Universidade do Minho, 153 pp.

[2] ALMEIDA, M. F. et al. 1995. Obtenção de materiais de construcção a partir de lamas de acetileno, *Anais de Materiais'95*, Aveiro

[3] ALMEIDA, M. F., BOAVENTURA, R. A. 1996, Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues: a comparative study, submetido a *Water Research*

[4] BOAVENTURA, R. A., ALMEIDA, M. F. 1995, Aplicação de resíduos industriais ao tratamento de efluentes da indústria de curtumes: extracção do crómio e inertização das lamas, *Anais de Materiais'95*, Aveiro

[5] ALMEIDA, M. F., 1993, *1º Relatório anual do projecto JNICT PEAM/C/TAI/271/93*

[6] ALMEIDA et al., 1996, Agregados leves obtidos com cinzas de carvão e outros resíduos industriais. Características e ensaios de aplicação, *5ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente,* Aveiro

[7] SHU, T. K. et al., 1985, Solidification of fly ash with other industrial waste material, *Proceedings of the Seventh International Ash Utilization Symposium and Exposition, Volume I*, Florida, USA

[8] RIBEIRO, L. F., 1996, Estudo das condições de solidificação e cozedura de misturas de lamas de produção de acetileno e de um produto seu derivado com cinzas de carvão, *Relatório de estágio no âmbito do PRODEP II*, FEUP, Porto

O PROJECTO RESÍDUOS CLÍNICOS E EQUIPARADOS NO CONCELHO DE OEIRAS

C. RAIMUNDO [1]; J. FARINHA [2]; U. SANTA-RITA [3]

RESUMO

Existe um conjunto bastante vasto de entidades no sector da prestação de serviços de saúde disseminadas pelo território e que produzem resíduos clínicos ou equiparáveis (RCE). Os dentistas, os centros de enfermagem, os laboratórios de análises e as clínicas veterinárias são alguns exemplos. Os seus resíduos são mais perigosos do que os resíduos sólidos urbanos (RSU) devido à provável presença de substâncias com forte carga patogénica e de elevada agressividade para a saúde pública e para o ambiente em geral. Necessitam por isso de cuidados muito especiais e exigem a adopção de processos seguros para o seu correcto manuseamento, recolha, transporte, tratamento e destino final. A comunicação apresenta o resultado de um projecto recentemente concluído que teve como objectivo caracterizar o problema existente a nível do Concelho de Oeiras e propor uma estratégia integrada para o resolver de modo que a higiene, a saúde pública e o ambiente em geral sejam eficazmente protegidos. Assume importância decisiva a separação completa do circuito de recolha e tratamento dos RCE do circuito reservado aos RSU. Procura-se ainda que os custos financeiros associados à estratégia integrada sejam tão baixos quanto possíveis. Tem-se também como referência básica o princípio do 'poluidor pagador'.

PALAVRAS CHAVES: Resíduos sólidos, clínicos ou equiparados, estratégia integrada.

1 - OBJECTIVOS E ESTRUTURA DO PROJECTO

Numa pré-abordagem da temática dos resíduos clínicos e equiparados realizada pela Câmara Municipal de Oeiras (Divisão de Resíduos Sólidos) verificou-se a enorme importância da resolução do problema, pois uma percentagem muito elevada dos produtores de RCE estava a introduzi-los directamente no circuito destinado aos RSU.

(1) Engenheiro, Chefe da Divisão de Resíduos Sólidos da Câmara Municipal de Oeiras. Tel. 01 - 443 96 56, Fax: 01 - 441 12 25

(2) Prof. Doutor, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, FCT, Universidade Nova de Lisboa, Tel. 01 - 295 44 64, Fax 01 - 294 24 41

(3) Geografa, Empresa Muralha - Consultores, Tel. 01 - 456 11 00.

Os RCE depostos nos contentores destinados aos RSU originam a propagação dos elementos patogénicos e a contaminação dos restantes resíduos com substâncias perigosas. O sistema de recolha, transporte e tratamento é afectado. Verifica-se nomeadamente um aumento dos riscos para a saúde dos trabalhadores nas várias operações de manuseamento dos resíduos e algumas disfunções na eficiência da Central de Tratamento de Trajouce.

Os instrumentos legais são já existentes. Em sintonia com a legislação nacional (DL 488/85 de 25 de Novembro) o Regulamento Municipal de Resíduos Sólidos da CMO refere claramente, no Artigo 22º, que o detentor de RCE é responsável pelo destino adequado dos seus resíduos, e, no ponto 4 do Artigo 31, aponta coimas para o despejo destes resíduos nos contentores destinados à deposição de RSU.

O estudo efectuado teve como principal objectivo a elaboração de uma estratégia integrada para lidar com o problema dos RCE no Concelho de Oeiras e estruturou-se em torno de 5 grandes tarefas

1: **Os Produtores**
Visou o levantamento, caracterização e localização geográfica dos produtores de RCE no Concelho.

2: **Os Resíduos**
Disse respeito à caracterização dos resíduos produzidos, nomeadamente à elaboração da estimativa da sua quantidade por cada uma das 8 classes de resíduos (material de utilização, anatómicos, infecciosos, pontiagudos, químicos, farmacêuticos, citostáticos e radioactivos).

3: **Os Recipientes e os Veículos**
Tratou da caracterização e análise do mercado referente aos recipientes e veículos de recolha dos resíduos.

4: **O Tratamento e o Destino Final**
Procedeu à caracterização, análise e avaliação das possíveis alternativas de tratamento e destino final para os vários tipos de RCE.

5: **A Estratégia Integrada**
Apresentaram-se propostas de solução global para os RCE, por vezes sob a forma de cenários alternativos. A cada cenário foram associadas as respectivas vantagens e desvantagens. Teve-se em especial atenção os objectivos acima indicados de qualidade ambiental, protecção da saúde pública, utilização racional dos recursos financeiros do Município e viabilidade prática de implementação do sistema.

2 - LEVANTAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTORES.

O trabalho de levantamento iniciou-se com a selecção de todos os Códigos de Actividade Económica (CAE's) que pudessem integrar actividades de comércio e serviços produtoras de RCE. Foram seleccionados:

24421 Fabricação de Medicamentos
52310 Comércio a Retalho de Produtos Farmacêuticos
73100 Instituições de Investigação Científica
85110 Estabelecimentos de Saúde com Internamento
85120 Actividades de Prática Clínica em Ambulatório
85130 Actividades de Medicina Dentária e Odontologia
85141 Laboratórios de Análises Clínicas
85143 Actividades de Enfermagem
85145 Outras Actividades de Saúde Humana
85200 Actividades Veterinárias
85313 Acção Social para Pessoas Idosas, com Alojamento

A todas as entidades foi enviado um questionário de levantamento da situação actual. O questionário dividiu-se basicamente em duas partes. A primeira parte visou recolher informação que permita caracterizar a entidade produtora de resíduos. A segunda parte destinou-se a caracterizar os resíduos produzidos por essa entidade. O questionário dividiu os resíduos clínicos em 8 classes distintas:

R1 = Material de Utilização
R2 = Anatómicos
R3 = Infecciosos
R4 = Pontiagudos ou Cortantes
R5 = Químicos
R6 = Farmacêuticos
R7 = Citostáticos
R8 = Radioactivos

Nem todas os potenciais produtores são efectivamente produtores de resíduos clínicos. Das 161 entidades que responderam aos questionários, só 109 (ca. 68%) declararam que produzem algum tipo de resíduos clínicos.

Nos 109 produtores de resíduos sólidos observou-se que a produção se distribuiu pelos 8 tipos de resíduos da forma seguidamente indicada (uma entidade pode produzir mais do que um tipo de resíduo). Sobressaem os produtores de resíduos do tipo **R1** e **R4**.

79 Entidades produzem **R1**
29 Entidades produzem **R2**
27 Entidades produzem **R3**
82 Entidades produzem **R4**
37 Entidades produzem **R5**
42 Entidades produzem **R6**
6 Entidades produzem **R7**
13 Entidades produzem **R8**

3 - CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

O tipo de resíduos produzidos por uma entidade está intrinsecamente associado ao ramo de actividade por ela exercida. Actividades idênticas tendem a produzir resíduos semelhantes. Por outro lado, o leque de actividades incluídas no estudo foi muito amplo.

Desta forma, em vez de trabalhar com valores globais e agregados, julgou-se ser preferível desagregar a caracterização dos resíduos clínicos por grupos de actividades económicas, e atribuir-lhes o 'perfil de resíduos produzidos'. Esta opção possuiu a vantagem adicional de simplificar a inclusão posterior de novas entidades produtoras, depois de o projecto estar em fases de implementação.

Este aspecto foi relevante, pois será muito difícil obter desde o início uma caracterização de 100% das entidades produtoras. À nova entidade produtora que eventualmente se associe ao projecto no futuro será deste modo possível atribuir-lhe um perfil de resíduos típicos do seu ramo de actividade.

Os resíduos clínicos ou equiparáveis apresentam graus de perigosidade para a saúde humana e para o ambiente muito variáveis. De facto, entre os diferentes oito tipos de resíduos (R1 a R8) verificam-se diferenças de agressividade muito importantes.

O grau de precaução e de exigências de segurança associadas a determinado tipo de resíduos deve corresponder ao seu grau de perigosidade. Assim, não se julgou aconselhável adoptar soluções idênticas para todos os tipos de resíduos. Economicamente seria demasiado dispendioso e não se estaria, só por isso, a trabalhar com maior segurança.

As soluções adoptadas para os recipientes, manuseamento de resíduos, recolha, transporte, tratamento e destino final devem estar em perfeita conformidade com o grau de perigosidade e agressividade desses resíduos. Elaboraram-se de seguida algumas considerações sobre exigências associadas aos resíduos produzidos e equacionaram-se pistas de solução.

4 - OS RECIPIENTES

Esta fase do projecto visou a recolha sistemática de informações sobre a disponibilidade no mercado português de recipientes adequados para realizar uma recolha separada dos RCE. Foi efectuado um rastreio por telefone a nível

nacional, tendo-se contactado todos os fornecedores de artigos e equipamentos para hospitais.

Foram contactadas 129 empresas. Por razões de vária ordem somente se mostraram disponíveis 21 empresas para eventualmente fornecerem recipientes para algum dos tipos de resíduos clínicos (R1 a R7). A maioria das empresas comercializam somente contentores para resíduos pontiagudos. Este sector foi bastante dinamizado pelo projecto de troca de seringas usadas nas farmácias.

Os resultados do levantamento mostraram que no mercado português existem recipientes apropriados para a recolha selectiva de resíduos clínicos. O mercado é porém relativamente débil. Segundo a informação recolhida, não se verificou a produção de recipientes em Portugal. Todos os comercializados são provenientes do estrangeiro, maioritariamente da União Europeia.

Existem basicamente quatro tipos de recipientes para receber os resíduos clínicos e equiparados, excluindo os radioactivos. Em regra, todos eles são de uma só utilização.

Recipiente A:
Sacos de plástico resistentes ao rasgamento e com a possibilidade de fecho. São assinalados com o símbolo internacional de perigo de infecção e têm uma cor específica.

Recipiente B:
Caixas de cartão para utilização conjunta com os sacos de plástico acima referidos, para facilitar o seu manuseamento e transporte.

Recipiente C:
Recipiente de plástico duro e resistente com sistema de fecho especifico para as agulhas e pontiagudos. As suas dimensões são também correspondentes ao volume destes objectos cortantes.

Recipiente D:
Contentores de plástico duro e resistente, de volume substancialmente superior ao tipo C e com sistema de fecho apropriados para receber os resíduos do tipo R2, R3, R5, R6 e R7.

É fundamental que o recipiente utilizado seja não só adequado ao tipo de resíduos que recebe, mas que seja também adequado à forma de tratamento a dar aos resíduos que contem.

Existem essencialmente duas alternativas para a aquisição de recipientes. Ou a Câmara adquire os recipientes necessários e procede à posterior venda aos produtores de resíduos clínicos. Ou, os produtores de resíduos clínicos

compram directamente os recipientes no mercado, tendo em conta especificações de qualidade estipuladas pela Câmara.

5 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DOS VEÍCULOS DE RECOLHA

É importante que os veículos a adquirir sejam compostos por uma base de camião e uma caixa isotérmica, estanque e revestida a alumínio, o que é indispensável por razões climáticas. As temperaturas elevadas, especialmente nas estações quentes, dão origem a processos muito rápidos de decomposição dos resíduos orgânicos, que devem ser evitados.

Os veículos devem possuir mecanismos por forma que as operações de carregamento e descarregamento se efectuem sem qualquer tipo de dificuldades. A caixa deve igualmente estar equipada por forma a que os recipientes sejam eficazmente protegidos em caso de eventuais acidentes.

No transporte devem ser evitadas manipulações múltiplas dos resíduos. Uma vez acondicionados nos recipientes, os resíduos serão conduzidos no prazo máximo de 6 horas ao local de armazenamento e a sua eliminação deve ocorrer no prazo máximo de 72 horas após a remoção. O condutor deverá ser portador de documentos indicando os resíduos a transportar e os riscos envolvidos. Ele deverá estar treinado nas medidas a tomar em caso de derramamento.

De acordo com as recomendações da Organização Mundial de Saúde (1994), os resíduos sólidos clínicos não devem ser submetidos a operações de transferência. Quando tal for inevitável, o prazo de armazenamento temporário deve ser o menor possível.

6- O TRATAMENTO E O DESTINO FINAL

Os resíduos Clínicos contaminados podem representar um factor de risco importante para os trabalhadores e utentes das unidades de saúde, para os trabalhadores que lidam com estes resíduos no exterior das unidades de saúde e, ainda, para a população em geral por três vias:

* Risco epidemiológico, relacionado com doenças transmissíveis;
* Risco por acção tóxica (risco de doenças não transmissíveis);
* Risco por traumatismo.

Sobre o ambiente, a incidência destes resíduos pode traduzir-se designadamente em contaminação do solo, do ar e de águas superficiais e subterrâneas, resultante de deficientes condições do seu tratamento e eliminação.

Entendeu-se por tratamento todo o processo tecnológico que modifique o resíduo antes do seu destino final. Os objectivos do tratamento dos RCE são:

* Redução do seu volume, em ordem a reduzir o espaço necessário à sua eliminação;
* Desinfecção ou esterilização, por forma a deixarem de ser fonte de organismos patogénicos e permitir, portanto, a sua manipulação com maior segurança;
* Redução e alteração das grandes peças anatómicas de modo a se tornarem irreconhecíveis e eticamente aceitáveis
* Não reutilização de material de uso único (seringas, etc).

Existem basicamente cinco alternativas distintas para efectuar o tratamento dos RCE: Incineração, Autoclave, Desinfecção Química, Desinfecção por Micro-Ondas, Deposição directa em Aterro Sanitário. No estudo caracterizou-se cada uma destas alternativas e referiu-se as principais vantagens e desvantagens associadas a cada uma delas.

7 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA FUTURO APROFUNDAMENTO

Do conjunto das informações recolhidas durante o decorrer do estudo é inquestionável a necessidade de intervenção para a resolução dos problemas colocados pelos resíduos clínicos e equiparados.

No âmbito do questionário elaborado aos produtores constata-se que cerca de 70% dos produtores são de opinião que os seus resíduos sólidos clínicos ou equiparáveis devem ser objecto de cuidados especiais.

Recentemente vários produtores têm inquirido junto da Divisão de Resíduos Sólidos e junto da equipa que realiza o presente estudo no sentido saberem quando é que a CMO irá implementar o serviço de recolha separat e indicando do seu grande interesse em aderir.

A estratégia integrada de intervenção que se propôs encontra-se, por razões de operacionalidade e eficácia de intervenção, sistematizada por tipos de resíduos (R1 a R8).

Conforme se referiu, os oito tipos diferentes de resíduos sólidos clínicos ou equiparados apresentam diferentes níveis de complexidade e de perigosidade para a saúde pública e ambiente em geral. Em comum apresentam no entanto o facto de serem em regra mais agressivos que os resíduos sólidos urbanos, necessitando por isso de cuidados especiais e de recolha separativa.

As estratégias propostas no estudo para resolver os problemas colocados pelos oito tipo de resíduos reflectiram naturalmente as diferentes características de cada um deles. A complexidade das estratégias varia assim também de modo muito significativo.

Foi possível no entanto apresentar um vasto conjunto de estratégias, para a resolução dos problemas, formuladas de forma concreta e pormenorizada, podendo ser, de um modo geral, implementadas sem dificuldades de maior.

INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DA FRACÇÃO SÓLIDA DE CHORUME DE SUÍNOS NA CULTURA DO TRIGO (*Triticum aestivum* L.)

E. VASCONCELOS[1], F. CABRAL[2], C. MARQUES-DOS-SANTOS[3] e M. SANTOS[4]

RESUMO

Apresentam-se resultados de um ensaio efectuado em lísimetros, em que se procedeu à aplicação de doses crescentes de um corrective orgânico (fracção sólida de chorume de suínos) à cultura do trigo, com o objectivo de estudar a possibilidade de substituir a adubação mineral de fundo por aquele corrective.

Os resultados obtidos permitem concluir, que aplicações superiores a 15 t ha^{-1} de fracção sólida (matéria original) podem substituir, nesta cultura, a adubação mineral de fundo sem que se registe uma quebra da produção. Por outro lado, não se verificaram alterações significativas dos teores de micronutrientes catiões (Cu, Fe, Zn e Mn) no solo, apesar deste corrective apresentar valores relativamente elevados destes elementos. Conclui-se igualmente que a aplicação de fracção sólida conduz a um enriquecimento do solo em fósforo assimilável, o que leva a pensar que aplicações sucessivas deste corrective possam vir a levantar problemas mais tarde.

Palavras chave: Fracção sólida, poluição do solo, trigo.

1. INTRODUÇÃO

A aplicação ao solo de matéria orgânica é importante não só pelos efeitos benéficos que exerce sobre a sua fertilidade física, química e biológica, mas também pela capacidade que apresenta em minimizar os riscos de poluição, causados por uma adubação mineral excessiva ou desequilibrada. Com efeito, a poluição causada pelo uso inadequado de adubos minerais pode conduzir num futuro próximo a uma das seguintes situações:

- necessidade de reduzir a quantidade de adubos aplicada, com as consequências que daí advêm relativamente às produções;
- incremento da taxa de utilização dos nutrientes aplicados sob a forma de adubos utilizando, por exemplo, adubos de libertação lenta;

[1] Professor Associado
[2] Professor Auxiliar
[3] Bolseiro de Investigação
[4] Engenheiro Agrónomo
[1,2,3] Departamento de Química Agrícola e Ambiental
Instituto Superior de Agronomia, Tapada da Ajuda, 1399 Lisboa Codex. (tel. 01-3638161, fax: 01-3635031)

- uso simultâneo de correctivos que apresentem valor fertilizante e de adubos minerais, por forma a haver uma libertação mais lenta de nutrientes, diminuindo os riscos de poluição.

Os processos de erosão e desertificação tendem a acelerar nos solos pobres em matéria orgânica; como tal, e tomando em linha de conta a actual política económica e ambiental, reveste-se de particular importância, a reciclagem no solo de resíduos vegetais e animais provenientes de diversas actividades ligadas à Agricultura. Contudo, há que tomar as devidas precauções aquando da utilização desses resíduos, no que respeita às quantidades aplicadas, métodos e épocas de aplicação, a fim de evitar problemas de natureza ambiental, nomeadamente poluição da atmosfera, do solo e das águas superficiais e subterrâneas [2,3,4,5].

Em Portugal, em que predominam as explorações suinícolas sem terra, o chorume produzido, pelas suas quantidades elevadas bem como pelas suas caracteristícas eventualmente poluentes, assume um significativo impacto ambiental. Com o objectivo de ultrapassar este problema, propõe-se o tratamento do chorume através de uma nova tecnologia que combina os seguintes passos: separação das fracções liquída e sólida do chorume fresco recorrendo a um separador (centrífuga de eixo horizontal - 3000 r.p.m.) e concentração da fracção líquida à saída do separador através de painéis evaporativos antes de ser novamente reinjectada no chorume fresco [1]. A fracção sólida assim obtida pode ser aplicada ao solo directamente ou após ter sido submetida a um processo de compostagem. No entanto e porque a compostagem é um tratamento que acarreta custos elevados, a aplicação directa da fracção sólida reveste-se de maior interesse.

O presente trabalho tem como principal objectivo avaliar sob um ponto de vista económico e ecológico, o valor fertilizante da fracção sólida de chorume de suínos, bem como estudar a resposta do trigo, sob um ponto de vista quantitativo e qualitativo, à aplicação de doses crescentes daquele correctivo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

O ensaio decorreu no Horto de Química Agrícola do Instituto Superior de Agronomia, tendo sido instalado em caixas lisimétricas com capacidade de $1m^3$ e possuindo o fundo perfurado por forma a permitir a recolha de drenados.

O solo utilizado foi um solo Ap da região de Pegões (podzol não hidromórfico sem surraipa de areias), cujas caracteristícas físico-químicas se encontram registadas no Quadro I.

Quadro I - Algumas características físico-químicas do solo original

Determinações	Camada arável	Sub-solo
pH (H_2O)	6,23	6,26
pH (KCl)	5,68	4,87
Mat. Orgânica(%)	0,61	0,37
Fósf.ass.(P_2O_5) ppm	21,08	15,80
Pot. ass. (K_2O) ppm	27,00	20,80
Cu (ppm)	0,81	0,80
Zn (ppm)	6,94	1,20
Mn (ppm)	7,77	2,10
Fe (ppm)	29,62	14,60
NH_4^+ (ppm)	4,67	12,63
NO_3^- (ppm)	0,81	1,25

As seis modalidades ensaiadas em duplicado, de acordo com um delineamento estatístico em blocos casualizados, foram as seguintes: A = NPK + N'; B, C, D, E e F = N' + 5 - 10 - 15 - 20 e 25 t ha^{-1} de fracção sólida. A adubação NPK consistiu na aplicação de 50 kg ha^{-1} de N sob a forma de sulfato de amónio, 75 kg ha^{-1} de K_2O sob a forma de cloreto de potássio e 40 kg ha^{-1} de P_2O_5 sob a forma de superfosfato 18% em pó. A adubação de cobertura (N') consistiu em duas aplicações de N de 25 kg ha^{-1} cada, na forma nitrícoamoniacal (26% de N), a primeira realizada um pouco após o estado de afilhamento e a segunda ao encanamento.

A fracção sólida utilizada no ensaio é proveniente de um núcleo suinícola localizado no Concelho do Montijo. A sua composição físico - química está descrita no Quadro II.

A sementeira do trigo (variedade Lotti), foi realizada manualmente, em linhas, com a ajuda de um marcador de sulcos, tendo-se distribuido homogeneamente as sementes (250 kg de semente/hectare) pelas 5 linhas de cada lisímetro. Em seguida humedeceu-se a camada superficial do so com água desionizada por forma a assegurar uma boa germinação.

No decorrer do ensaio, efectuaram-se observações diárias da cultura, procedendo-se à remoção manual de infestantes, e à aplicação de fitofarmacos, para controlo de pragas e doenças, sempre que foi necessário.

No final do ensaio procedeu -se à pesagem do material vegetal colhido por lisímetro (palha e espigas), o qual foi em seguida submetido a secagem em estufa de ventilação forçada a 35 - 40 °C, para posterior determinação do seu peso seco.

Quadro II - Algumas características físico - químicas da fracção sólida de chorume (matéria original)

Determinações	Valor
Humidade (%)	81,10
Matéria Orgânica (%)	12,53
Fósforo total - P (%)	0,49
Fósforo sol. em água - P (%)	0,10
Potássio total - K (%)	0,11
Potássio sol. em água - K (%)	0,05
Ca (%)	0,62
Mg (%)	0,39
Na (%)	0,02
N - NH_4^+ (%)	0,15
N - NO_3^- ($\mu g\ g^{-1}$)	0,44
Cu ($\mu g\ g^{-1}$)	12,80
Fe ($\mu g\ g^{-1}$)	114,50
Zn ($\mu g\ g^{-1}$)	20,09
Mn ($\mu g\ g^{-1}$)	10,17
Condutividade 1:5 ($dS\ m^{-1}$)	1,41
pH dil. 1:5	8,47

2.2. Métodos analíticos

A matéria orgânica no solo antes e depois do final do ensaio, foi calculada multiplicando por 1,724 a % de carbono orgânico determinada por oxidação por via seca a 1200º C num aparelho de Strohlein.

A matéria orgânica na fracção sólida foi determinada por diferença de peso numa mufla a 350 - 400º C durante 7 - 8 horas.

O fósforo e o potássio assimiláveis do solo foram determinados por colorimetria e fotometria de emissão de chama respectivamente, após extracção com uma solução de lactato de amónio e ácido acético tamponizada a pH 3,5 (método de Egner - Riehm).

O cobre, ferro, manganês e zinco no solo foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica, após extracção com uma solução de acetato de amónio - ácido acético - EDTA a pH 4,65.

O azoto nítrico e amoniacal no solo foram extraídos com uma solução de cloreto de potássio 1N e doseados por análise de fluxo segmentado num aparelho Skalar.

O azoto na fracção sólida bem como nos tecidos vegetais foi dterminado pelo método de Kjeldhal num aparelho Tecator. Todos os outros

elementos minerais foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica após mineralização da cinza com HCl, à excepção do fósforo que foi determinado por colorimetria pelo método do vanadomolibdato de amónio.

2.3. Métodos estatísticos

A análise estatística dos resultados obtidos no ensaio, foi feita recorrendo ao programa "one - way ANOVA", seguido do teste de Scheffe para comparação das médias das modalidades.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Produção

Da observação do Qadro III, e no que se refere à produção de grão, verifica-se que esta foi mais elevada na modalidade A, em que todos os nutrientes foram veiculados ao solo através da adubação de fundo. Quanto à modalidade B, onde foi aplicada a dose mais baixa de fracção sólida (5 t ha^{-1}), ocorreu a produção mais baixa de grão, produção esta significativamente inferior à da modalidade D (15 t ha^{-1} de fracção sólida).

Quanto à produção de palha, não se observam diferenças significativas entre as várias modalidades, à excepção da modalidade B (5 t ha^{-1} de fracção sólida) que difere significativamente da modalidade F (25 t ha^{-1} de fracção sólida).

Quadro III - Produção de trigo g/lisímetro (matéria seca)

Modalidade	grão	palha	grão + palha
A - NPK + N'	322,60a	490,25ab	812,85a
B- N' + 5 t ha^{-1} f. sólida	209,40b	356,90b	566,30b
C- N' + 10 t ha^{-1} f. sólida	245,20ab	446,95ab	692,15b
D- N' + 15 t ha^{-1} f. sólida	319,05a	493,55ab	812,60a
E- N' + 20 t ha^{-1} f. sólida	254,60ab	493,00ab	747,60a
F- N' + 25 t ha^{-1} f. sólida	246,85ab	526,05a	772,90a

Relativamente ao total de produção obtido (grão + palha), verifica-se que existem diferenças significativas apenas entre as modalidades B e C e

as restantes modalidades, o que permite concluir que para o solo e cultura ensaiados, aplicações de fracção sólida iguais ou superiores a 15 t ha^{-1} poderão substituir a adubação mineral de fundo.

3.2. Análise das plantas

3.2.1. Grão

No quadro IV encontram-se registados os valores relativos à análise do grão, verificando-se uma grande homogeneidade dos resultados obtidos. Com efeito, os únicos elementos em relação aos quais é possível observar diferenças significativas, são o azoto, fósforo, cálcio e magnésio.

No caso do azoto, verifica-se que as modalidades B e C (5 t ha^{-1} e 10 t ha^{-1} de fracção sólida, respectivamente), são as que apresentam os teores mais baixos naquele nutriente e significativamente diferentes da modalidade F (25 t ha^{-1} de fracção sólida). Estes resultados estão em conformidade com teor de azoto que foi veiculado ao solo através das diferentes doses de fracção sólida aplicadas. Quanto à modalidade A, embora apresente um teor naquele elemento significativamente inferior ao encontrado para a modalidade F, esse facto deve atribuir-se a um efeito de diluição, já que ao observar-se o quadro V relativo às exportações obtidas para o grão, se verifica que estas são da mesma ordem de grandeza nas duas modalidades referidas.

Quanto ao teor de fósforo, é evidente que o aumento da quantidade de fracção sólida aplicada ao solo, conduziu a um aumento significativo do teor desse elemento no grão o que é confirmado pelo facto das exportações para o fósforo (quadro V), serem sempre superiores nas modalidades onde foram aplicadas as doses mais elevadas de fracção sólida. É de realçar que só a partir de uma aplicação da ordem de 15 t ha^{-1} de fracção sólida, a exportação de fósforo pelo grão é superior à modalidade em que apenas se aplicou a adubação mineral (modalidade A).

Quanto ao teor de cálcio, as diferenças observadas são significativas apenas entre a modalidade B (5 t ha^{-1} de fracção sólida) e as restantes modalidades. Convém realçar, que uma vez que a fracção sólida possui um elevado teor em cálcio, se poderia pensar que ocorreriam diferenças significativas entre a modalidade A e as modalidades D, E, e F. Contudo, tal não se verifica uma vez que na modalidade A o fósforo foi veiculado ao solo através de superfosfato 18% que é um adubo que contém elevados teores daquele nutriente.

No que se refere ao teor de magnésio observa-se que a modalidade A é significativamente diferente das modalidades E e F. Esse facto, não é no entanto confirmado pelos valores encontrados para as exportações deste elemento pelo grão (quadro V), donde se pode concluir que o valor mais baixo registado na modalidade A é, mais uma vez, devido a um efeito de diluição. Por outro lado, os valores obtidos para as exportações de magnésio pelo grão, permitem concluir que os valores mais elevados correspondem às aplicações mais elevadas de fracção sólida.

Do quadro V para além dos aspectos já referidos, é ainda de salientar, por um lado a redução observada nas exportações de manganês nas modalidades em que se aplicou fracção sólida, relativamente à modalidade A, e, por outro, a maior exportação de zinco observada na modalidade A.

Quadro IV - Análise do grão (matéria seca)

Modalidade	N	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Cu	Zn	Mn
	%					mg/100g				
A NPK+ N'	1,60 bc	0,23 c	0,35 a	0,043 ab	0,090 b	14,05 a	7,85 a	2,40 a	3,50 a	1,90 a
B N' + 5t f. sól.	1,33 c	0,25 bc	0,36 a	0,036 b	0,110 ab	14,70 a	5,15 a	3,45 a	3,10 a	1,40 a
C N'+ 10t f. sól.	1,58 bc	0,27 abc	0,36 a	0,043 ab	0,105 ab	15,60 a	9,15 a	4,55 a	3,70 a	1,20 a
D N' +15t f. sól.	1,74 b	0,31 abc	0,39 a	0,040 ab	0,115 ab	15,60 a	5,70 a	4,35 a	4,45 a	1,10 a
E N' +20t f. sól.	1,91 ab	0,32 ab	0,38 ab	0,041 ab	0,120 a	18,55 a	6,50 a	4,60 a	3,30 a	1,20 a
F N'+ 25t f. sól.	2,15 a	0,34 a	0,40 a	0,053 a	0,120 a	14,50 a	7,45 a	4,50 a	3,75 a	1,20 a

Quadro V - Exportação de nutrientes - grão

Modalidade	N	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Zn	Cu	Mn
	g/lis.					mg/lis				
A NPK+N'	5,15 ab	0,73 bc	1,13 a	0,14 a	0,29 ab	45,35 a	25,30 a	11,30 a	7,75 a	6,10 a
B N'+ 5t f. sól.	2,78 c	0,52 c	0,75 a	0,08 a	0,23 b	31,05 a	10,80 b	6,50 d	7,25 a	2,90 b
C N'+ 10t f. sól.	3,88 bc	0,66 bc	0,88 a	0,11 a	0,26 b	37,85 a	22,35 a	9,00 bc	11,15 a	3,30 b
D N'+ 15t f. sól.	5,51 a	0,97 a	1,22 a	0,13 a	0,37 a	49,95 a	18,10 ab	10,90 ab	13,99 a	3,55 b
E N' +20t f. sól.	4,86 ab	0,82 ab	0,96 a	0,10 ab	0,31 ab	47,40 a	16,65 ab	8,40 cd	11,75 a	3,05 b
F N' +25t f. sól.	5,30 a	0,84 ab	0,99 a	0,13 a	0,30 ab	35,85 a	18,35 ab	9,20 bc	11,15 a	3,00 b

3.2.2. Palha

No que se refere aos resultados obtidos na análise da palha (quadro VI), observa-se uma grande homogeneidade, sendo contudo de realçar as diferenças observadas relativamente aos teores de azoto, fósforo e magnésio.

Quanto ao teor de azoto, verifica-se o aumento do teor deste elemento com o aumento das doses de fracção sólida aplicadas, o que se encontra em conformidade com os resultados obtidos para as exportações deste elemento (quadro VII).

No caso particular da modalidade A, ao contrário do que foi observado para o grão, o teor de azoto é significativamente inferior relativamente aos teores encontrados nas modalidades D, E e F, não podendo neste caso justificar-se essa diferença pelo efeito de diluição, já que a exportação de azoto na modalidade A é significativamente inferior à da modalidade F.

Quanto ao teor em fósforo, verifica-se à semelhança do que se observou para o grão, o aumento do teor deste nutriente bem como das suas exportações, com o aumento das doses de fracção sólida aplicadas.

Relativamente ao teor em magnésio, embora a modalidade A apresente um teor significativamente diferente das modalidades C, D, E e F, este facto não é confirmado pelas exportações obtidas para este elemento, o que sugere mais uma vez que tenha ocorrido um efeito de diluição.

Quadro VI - Análise da palha (matéria seca)

Modalidade	N	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Cu	Zn	Mn
			%					mg/100g		
A NPK+ N'	0,42 cd	0,028 b	0,71 a	0,23 a	0,044 b	23,90 a	28,80 a	2,60 a	4,95 ab	3,00 a
B N' + 5t f. sól.	0,39 d	0,052 a	0,59 a	0,20 a	0,50 ab	26,05 a	27,55 a	1,95 a	3,75 ab	2,20 a
C N' +10t f. sól.	0,46 bcd	0,048 a	0,62 a	0,25 a	0,067 a	30,05 a	28,60 a	1,55 a	6,55 a	2,65 a
D N' +15t f. sól.	0,59 abc	0,061 a	0,65 a	0,25 a	0,069 a	22,80 a	29,15 a	1,60 a	3,00 b	2,60 a
E N' +20t f. sól.	0,61 ab	0,070 a	0,54 a	0,25 a	0,071 a	24,55 a	29,20 a	1,95 a	2,90 b	2,15 a
F N'+ 25t f. sól.	0,66 a	0,070 a	0,62 a	0,27 a	0,076 a	28,80 a	31,50 a	1,75 a	3,45 ab	2,10 a

Quadro VII - Exportação de nutrientes - palha

Modalidade	N	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Zn	Cu	Mn
	g/lis.					mg/lis				
A NPK+N'	2,06 bc	0,14 d	3,44 a	1,13 ab	0,22 a	117,55 a	141,50 a	24,45 a	12,80 a	14,65 a
B N'+ 5t f. sól.	1,38 c	0,19 d	2,10 a	0,72 b	0,21 a	93,75 a	97,90 a	13,25 a	7,70 a	7,85 c
C N'+ 10t f. sól.	2,03 bc	0,22 bcd	2,75 a	1,12 ab	0,30 a	133,40 a	129,05 a	29,25 a	6,90 a	11,75 ab
D N'+ 15t f. sól.	2,91 ab	0,30 abc	3,21 a	1,24 ab	0,34 a	112,90 a	144,30 a	14,85 a	7,90 a	12,80 ab
E N' +20t f. sól.	3,01 ab	0,33 ab	2,65 a	1,21 ab	0,35 a	121,05 a	143,45 a	14,30 a	9,55 a	10,65 bc
F N' +25t f. sól.	3,45 a	0,37 a	3,28 a	1,39 a	0,40 a	151,40 a	166,00 a	18,10 a	6,80 a	11,05 bc

3.3 Características fisíco-químicas do solo no final do ensaio

Nos quadros VIII e IX estão registados os resultados obtidos para algumas características físico-químicas do solo no final do ensaio.

É de salientar, que a aplicação ao solo da fracção sólida, não provocou quaisquer alterações nessas características, quer na camada arável quer no sub-solo, com excepção dos valores do fósforo assimilável na camada arável.

Com efeito verifica-se, que o menor teor de fósforo assimilável se obteve na modalidade A aumentando esses valores progressivamente à medida que aumentam as doses aplicadas de fracção sólida, sendo de realçar as diferenças significativas encontradas entre a modalidade A e as modalidades D, E e F.

Quadro VIII - Algumas características físico-químicas da camada arável do solo no final do ensaio

Modalidade	pH H_2O	pH KCl	P assim. $\mu g\ g^{-1}$	K assim. $\mu g\ g^{-1}$	N-NH_4^+ $\mu g\ g^{-1}$	N-NO_3^- $\mu g\ g^{-1}$	M.O. %	Zn $\mu g\ g^{-1}$	Cu $\mu g\ g^{-1}$	Mn $\mu g\ g^{-1}$	Fe $\mu g\ g^{-1}$
A NPK+N'	6,51 a	5,20 a	14,90 c	23,60 a	9,48 a	2,11 a	0,58 a	3,45 a	1,05 a	6,30 a	29,05 a
B N'+ 5t f. sól.	6,71 a	5,28 a	24,15 bc	15,70 a	8,90 a	1,74 a	0,60 a	4,05 a	1,30 a	7,60 a	34,90 a
C N'+ 10t f. sól.	6,63 a	5,43 a	30,20 bc	23,80 a	11,00 a	1,37 a	0,58 a	6,15 a	1,45 a	7,10 a	34,50 a
D N'+ 15t f. sól.	6,72 a	5,58 a	49,20 ab	17,10 a	9,10 a	1,38 a	0,58 a	4,00 a	1,50 a	7,60 a	36,25 a
E N' +20t f. sól.	6,63 a	5,52 a	52,45 ab	14,40 a	9,40 a	1,39 a	0,54 a	3,80 a	1,55 a	8,20 a	39,40 a
F N' +25t f. sól.	6,65 a	5,76 a	67,65 a	19,90 a	10,22 a	0,95 a	0,65 a	5,70 a	1,85 a	7,45 a	37,00 a

Quadro IX - Algumas características físico-químicas do sub-solo no final do ensaio

Modalidade	pH H_2O	pH KCl	P assim. $\mu g\ g^{-1}$	K assim. $\mu g\ g^{-1}$	N-NH_4^+ $\mu g\ g^{-1}$	N-NO_3^- $\mu g\ g^{-1}$	M.O. %	Zn $\mu g\ g^{-1}$	Cu $\mu g\ g^{-1}$	Mn $\mu g\ g^{-1}$	Fe $\mu g\ g^{-1}$
A NPK+N'	6,18 a	4,73 a	15,40 a	12,90 a	9,51 a	1,15 a	0,33 a	1,85 a	1,25 a	4,60 a	23,85 a
B N'+ 5t f. sól.	6,32 a	4,78 a	29,20 a	18,70 a	9,67 a	1,15 a	0,30 a	2,30 a	1,25 a	4,05 a	22,35 a
C N'+ 10t f. sól.	6,35 a	4,97 a	33,75 a	12,40 a	9,52 a	0,98 a	0,31 a	2,30 a	1,25 a	4,20 a	22,25 a
D N'+ 15t f. sól.	6,39 a	4,95 a	29,85 a	11,60 a	9,97 a	0,92 a	0,37 a	2,50 a	1,60 a	4,15 a	23,15 a
E N' +20t f. sól.	6,25 a	4,96 a	39,40 a	12,90 a	10,00 a	1,64 a	0,33 a	1,95 a	1,05 a	3,65 a	21,10 a
F N' +25t f. sól.	6,26 a	4,78 a	33,20 a	14,90 a	9,68 a	1,29 a	0,33 a	1,55 a	0,95 a	2,65 a	17,75 a

4. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos é possível retirar as seguintes conclusões:

- Aplicações de fracção sólida iguais ou superiores a 15t ha^{-1}, poderão para o solo e cultura ensaiados, substituir a adubação mineral de fundo, sem quebra de rendimento da produção obtida.
- Aplicações da ordem das 5t ha^{-1} da fracção sólida conduzem sempre a menores rendimentos quer em termos quantitativos quer em termos qualitativos.
- Aplicações de fracção sólida iguais ou superiores a 15t ha^{-1}, conduzem sempre a um aumento do teor em fósforo assimilável no solo.
- Aplicações ao solo de fracção sólida não conduzem a quaisquer alterações significativas das quantidades de Cu, Fe, Zn e Mn extraíveis, apesar de na sua composição os valores de ferro total e zinco total serem relativamente elevados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA DUARTE, E., NETO, I. B. R. 1994. Optimização do fenómeno evaporativo como meio de tratamento de efluentes suinícolas. *Actas da 4ª Conferência Nacional da Qualidade do Ambiente*, **2**, N95-N102.
2. AMBERGER, A. 1990. Use of organic wastes as fertilizers and its environmental implications. *Fertilization and the Environment,* **1**, 314-329.
3. CABRAL, F., VASCONCELOS, E., PINTO, F. C., SANTOS, J. Q. 1991. Agricultural use of pollutant organic wastes. *Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes*, 425-428.
4. TUNNEY, H., MOLLOY, S., CODD, F. 1980. Effects of cattle slurry, pig slurry and fertilizer on yield and quality of grass silage. *Effluents from livestock*, 327-343.
5. VASCONCELOS, E., CABRAL, F. 1996. Influence of the concentrated pig slurry on soil and corn fodder yield and chemical composition in presence of N top dressing. *Fertilizer Research* (em publicação).

QUALIDADE E TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Ecologia e Indicadores Biológicos

Contribuição para o conhecimento da ecologia da *Phragmites australis* em três povoamentos distintos

J.P. Fernandes[1]; J.F. Santos Oliveira[2]; J. Morais[3]; A. Urbano[4]; C. Alves[5]

Resumo:

No quadro do programa de investigação comunitário EUREED foram estudadas três formações de caniço (*Phragmites australis*): um povoamento recente na parcela de montante da Lagoa Pequena da Lagoa da Albufeira, um povoamento oligo a mesotrófico junto a um afluente da albufeira de Montargil e um povoamento eutrófico no estuário do Sado a montante de Alcácer do Sal. Esse estudo, focado na realização de uma determinação exaustiva dos balanços de nutrientes, das condições físico químicas do substrato e da produtividade da vegetação permitiu uma caracterização preliminar da ecologia destas formações em distintas condições ecológicas e tróficas. Dos resultados importa relevar o interesse das particularidades ecológicas específicas de uma formação recente de caniço, quando comparados os balanços de nutrientes e a produtividade com formações com maior idade. Igualmente importante são as conclusões sobre os factores limitantes do crescimento e a influência de macrofactores ambientais como o pH e o Potencial Redox do solo, assim como o padrão de influência dos ciclos de marés nestes macrofactores.

Palavras Chave: *Phragmites australis*, Macrófitas emergentes, Ciclos de nutrientes, Ecossitemas lagunares, Eutrofização

1.1 Introdução

A caracterização ecológica de alguns povoamentos de caniço (*Phragmites australis*) foi realizada em três localizações distintas no quadro da participação portuguesa no projecto de investigação comunitário EUREED (Effects of interaction between eutrophication and major environmental factors on the ecosystem stability of reed vegetation in european land water ecotones).

O objectivo desse projecto europeu é o estudo das causas da regress observada em numerosos povoamentos de caniço na Europa do Norte Central, regressão que tem ultrapassado a capacidade de recolonizaç normalmente observada nessa espécie, determinando uma preocupação

[1]Prof. Auxiliar, Departamento de Planeamento Biofísico e Paisagístico, Universidade de Évora
[2]Prof. Catedrático, Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
[3]Engº do Ambiente, Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
[4]Engª do Ambiente, Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
[5]Engª Biofísica, Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

crescente com a estabilidade de muitas zonas húmidas centro-europeias. Não se verificando o fenómeno de regressão nos povoamentos mediterrânicos e em alguns povoamentos costeiros do báltico, foi considerado do maior interesse um estudo comparativo dos diferentes povoamentos de modo a permitir uma aproximação às causas desse fenómeno.

As observações até agora realizadas sugerem que os mecanismos subjacentes à regressão dos povoamentos se prendem com fenómenos de stress trófico, eventualmente decorrentes de uma simplificação drástica do diversidade genética dos povoamentos mais antigos determinante de uma menor elasticidade relativamente às referidas situações de stress.

No sentido de contribuir para o esclarecimento destas hipóteses seleccionaram-se três locais de estudo em Portugal focando, essencialmente o nível trófico dos meios e a antiguidade das formações. Foram assim seleccionadas as seguintes localizações:

- A estação eutrófica com influência das marés localiza-se 5 km a montante de Alcácer do Sal junto da confluência da ribeira de Santa Catarina de Sítimos com o Rio Sado no extremo da zona de influência estuarina. Localizado directamente ao lado de campos de cultivo intensivo de arroz sobre solos aluvionares de textura argilosa, tem uma idade entre 20 e 30 anos mostrando uma grande vitalidade e capacidade de colonização e expansão, como é claramente enfatizado pelos agricultores vizinhos que procedem regularmente a desbastes para controle dessa expansão. A estação é influenciada directamente pela actividade agrícola vizinha (fertilização e tratamentos fitosanitários). O clima regional mostra uma transição entre os domínios continental e atlântico, com Invernos frescos e Verões quentes (Daveau et al. 1985). As campanhas de amostragem abrangeram a totalidade do período de estudo (Dezembro 1993 - Janeiro 1995).

- A estação mesotrófica (Montargil) situa-se numa pequena bacia hidrográfica afluente à margem direita da albufeira de Montargil em terrenos podzolisados, em que o uso envolvente é dominantemente a agricultura e a silvicultura extensivos, excepto na vizinhança imediata da estação onde, aproveitando o carácter coluvial ou para-aluvionar dos solos e a maior disponibilidade hídrica, se encontra uma horticultura intensiva. A formação de caniço está em expansão tendendo a ocupar os solos aluvionares encharcados, mostrando uma elevada capacidade de recolonização após ceifas generalizadas e evidenciando uma tendência para uma competição bem sucedida com outras macrófitas emergentes como o *Juncus effusus*. Apesar do uso agrícola dos terrenos envolventes a água afluente à estação provém da ribeira não fluindo directamente dessas superfícies. o clima regional é ligeiramente continental com Invernos frescos e Verões

quentes (Daveau et al. 1985). A amostragem desta estação foi realizada durante todo o período de investigação.

- A estação meso a eutrófica de água doce (Lagoa da Albufeira) localiza-se num plano de água recentemente construído com vista à criação de um biótopo húmido de refúgio, estadia e reprodução para espécies de aves migratórias localizado na zona de montante da Lagoa Pequena da Lagoa da Albufeira, onde até há cerca de oito anos se realizava uma agricultura intensiva focalizada na produção de arroz. O represamento desse troço da lagoa permitiu a criação de um plano de água permanente que foi rapidamente colonizado por uma formação quase pura de caniço. A bacia que aflui a esta estação é diversificada, sendo a sua cabeceira constituída por formações calcárias do Cretácio e do Jurássico (maciço arrábido) e os terrenos onde flúi, incluindo a lagoa constituída por depósitos arenosos e aluvionares do Plioceno. Ainda é realizada alguma agricultura intensiva nas zonas aluvionares localizadas a jusante, apesar do uso dominante da bacia hidrográfica ser hoje a silvicultura, dominada por povoamentos de pinheiro. Esta estação foi seleccionada três meses após o início dos trabalhos de campo, não se dispondo, portanto de dados representativos de um ciclo vegetativo completo. O clima regional é moderadamente atlântico, com Invernos e Verões moderados (Daveau et al. 1985).

2 - Materiais e métodos

Nestas estações foram realizadas campanhas mensais de colheitas de amostras de água intersticial, solo e vegetação, tendo-se realizado as seguintes determinações:

Água	
pH	potenciometria
Condutividade	potenciometria
Oxigénio dissolvido	potenciometria
Potencial Redox	potenciometria
NH3	destilação após filtração e titulação com H2SO4
NO2	espectrofotometria colorimétrica (Palintest)
NO3	espectrofotometria colorimétrica (Palintest) após redução dos nitratos
N orgânico	Kjedahl
Ortofosfates	espectrofotometria colorimétrica
P total	espectrofotometria colorimétrica após digestão ácida
Sulfatos	espectrofotometria de turvação (Palintest)
Alcalinidade	titulação com H2SO4
Cloretos	titulação com nitrato de prata
Ca, K, Na, Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Cu	absorção atómica
Solo	
Potencial Redox	potenciometria
Temperatura	medição directa com um termómetro de Hg
Matéria orgânica	gravimetria após peneira e calcinação a 450º
Carbonatos	gravimetria após calcinação a 900º duma amostra calcinada a 450º
Ortofosfatos	espectrofotometria colorimétrica de um extrato em KCl
P total	espectrofotometria colorimétrica após digestão ácida de um extrato em KCl

NH3	destilação após filtração e titulação com H2SO4 de um extrato em KCl
NO2	espectrofotometria colorimétrica (Palintest) de um extrato em KCl
NO3	espectrofotometria colorimétrica (Palintest) após redução dos nitratos de um extrato em KCl
N orgânico	Kjedahl de um extrato em KCl
C orgânico	Oxidation with potassium dichromate at 105ºC and titration
pH (H2O)	Potenciometria de um extrato em H2O
pH (KCl)	Potenciometria de um extrato em KCl
Ca, K, Na, Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Cu	absorção atómica
Biomassa	
Manta morta	gravimetria após peneira
Plantas	pesagem, medida e contagem
Microbiologia	NMP e métodos standard de identificação

Foram ainda realizadas campanhas específicas para análises de determinados parâmetros, com destaque para o padrão de evolução do Potencial Redox do solo em função do ciclo e da intensidade das marés (estudo realizado na estação Álcácer).

3 - Resultados obtidos

Tendo os principais resultados obtidos sido já publicados em comunicação anterior (Fernandes et al. 1995) é objectivo desta comunicação realçar os aspectos mais significativos no que se refere à ecologia destas formações.

Um estudo sobre a ecologia das zonas húmidas (Santos Oliveira e Fernandes, 1996) realizado paralelamente às campanhas de amostragem e destinado a enquadrar as formações em análise, permitiu identificar preliminarmente os padrões de ocorrência dos povoamentos de *Phragmites australis* constantes das fig. 1 e 2.

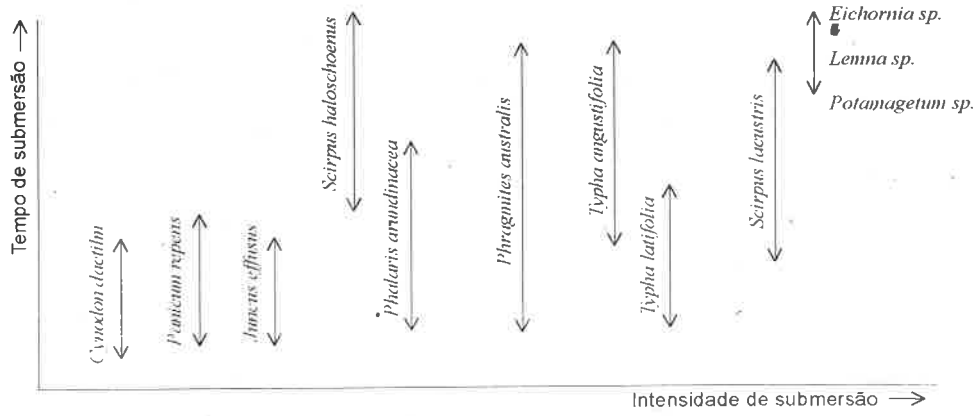


Fig. 1 - Distribuição mais frequente das espécies de macrófitas mais comuns em ambientes lóticos.

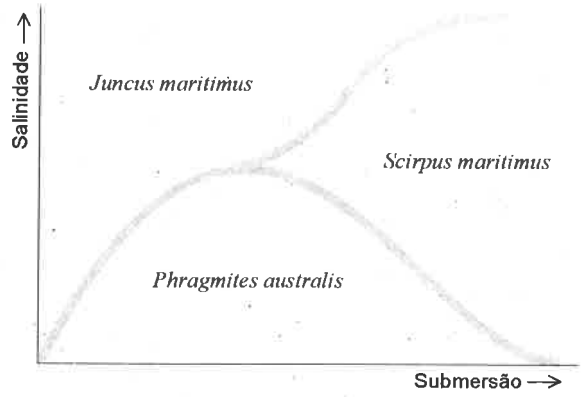


Fig. 2 - Distribuição mais frequente das espécies de macrófitas mais comuns em ambientes halófitos

Os trabalhos de campo permitiram recolher informações acerca do ciclo de vida destas formações, as mais relevantes das quais estão registadas nas Fig. 3 a 6.

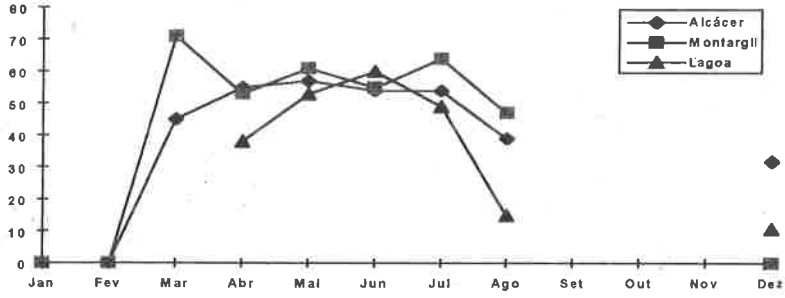


Fig. 3 - Número de pés verdes por metro quadrado registados ao longo do período de amostragem nas três estações

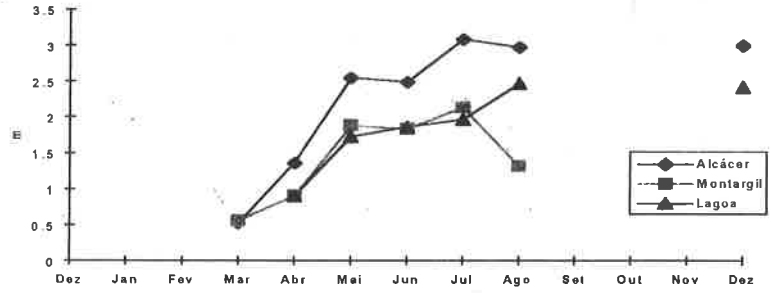


Fig. 4 - Comprimento médio das plantas verdes nas três estações

Verificou-se igualmente, que a densidade das plantas era de 200 pés/m^2 em todas as estações, sendo que cerca de 50 foram plantas novas que cresceram durante o período de amostragem.

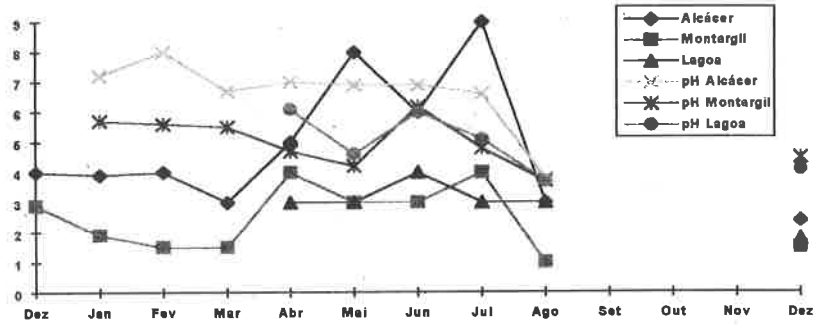


Fig. 5 - Variação do pH do solo e da biomassa nas três estações

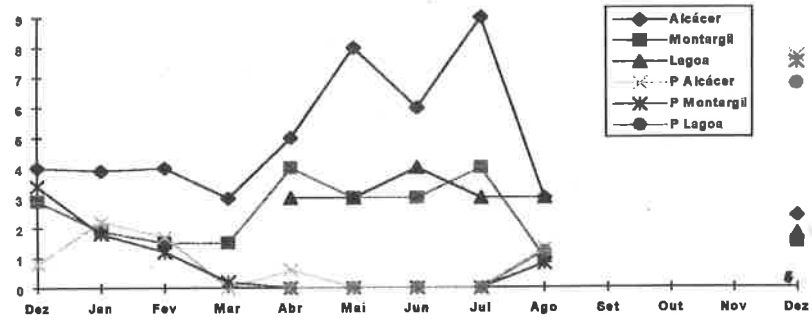


Fig. 6 - Variação do Fósforo do solo e da biomassa nas três estações

As amostragem mensais e a campanha especial de acompanhamento de um ciclo de maré não revelaram a ocorrência de diferenças ou variações significativas nas características químicas do solo em função da variação da maré. Apenas o Potencial Redox mostra uma variação importante em termos da evolução dos valores da profundidade do ponto de equilíbrio (viragem de rH positivo para negativo) relativamente às tendências instantâneas e mensais do ciclo de maré. Não se pode, contudo estabelecer um padrão claro de correspondência entre os resultados registados e o momento da maré em que foram obtidos (Tab. 1). Contudo, durante o ciclo de maré verificou-se que a profundidade do ponto de equilíbrio não variava independentemente de se estar em Preia ou em Baixa mar de uma maré viva.

Tab.1 - Profundidade do ponto de equilíbrio do potencial redox e características das marés no momento da amostragem (BM - Baixa mar, V - vazante, E - enchente, MV - maré viva, mm - maré morta, V-m - marés decrescentes, V-mm -. maré quase morta, VV-m - maré ainda significativa)

Dia	12.1	16.2	18.3	14.4	26.4	31.5	14.6	11.7	31.8	21.12
Prof. de equilibrio	25	20	25	25	30	35	30	45	30	30
Tendência da maré	BM	V	V	V		V	V	BM	E	V
Tendência mensal	MV	V-m	V-m	V-m	MV	V-mm	mm	MV	mm	VV-m

4 - Comentário aos resultados

Os resultados obtidos levantam um conjunto importante de questões sobre a ecologia destas formações:

- O ciclo do Azoto nestas formações denota uma eficiência muito significativa da assimilação e armazenamento dos compostos azotados, associada a uma provável tendência para uma desnitrificação total que produz apenas N_2 como compostos gasosos, verificando-se apenas perdas por lexiviação no final do período vegetativo.
- O Azoto não parece constituir um nutriente limitante, mesmo nas situações de menor trofia, registando-se sempre uma relação C/N estável apontando para um equilíbrio ao longo de todo o período de crescimento entre a Fixação, a Produção, a Decomposição e as perdas por Lexiviação.
- O Fósforo é claramente o factor limitante do crescimento em todos os povoamentos estudados como é demonstrado pela total ou quase total indisponibilidade de fósforo reactivo na solução do solo durante o período de crescimento, verificando-se apenas exportação por lexiviação fora deste período.
- Não se tendo verificado uma relação significativa entre os teores dos diversos nutrientes e a quantidade de manta morta, pode-se inferir que a eficiência de reciclagem das diferentes formações estudadas é elevada, independentemente da sua idade.
- O principal factor de regulação dos ciclos vegetativos parece ser o ciclo climático, já que não se registam diferenças significativas nos períodos vegetativos.
- O padrão de evolução do pH e das concentrações de NO_3 em paralelo com o ciclo vegetativo aponta para a reprodução de padrões observados noutras zonas húmidas (por exemplo de *Spartina sp.* (Bettencourt, 1995, com. pessoal).
- Nenhum rizoma, mesmo em condições ambientais controladas e favoráveis, lançou rebentios viáveis após Junho, apontando para uma depleção muito significativa das reservas de nutrientes no fim do período de crescimento e para um provável período de formação de reservas após Julho-Agosto.

Considerando as diferenças existentes e registadas entre os resultados obtidos nas três formações importa registar que:

- As diferenças tróficas entre as estações (Montargil e Lagoa - mesotróficas e Alcácer - eutrófica) manifestam-se não na densidade da vegetação mas sim na produção primária registada (biomassa e comprimento 30% superior em Alcácer). Estes resultados apontam

para que os factores principais de competição instraespecífica não são os nutrientes mas sim a luz e o espaço.

- As características do solo não parecem influenciar determinantemente a evolução das formações já que a reduzida capacidade de troca catiónica do solo de Alcácer em comparação com o das outras estações não parece influenciar a capacidade vegetativa desta estação, podendo-se inferir que a *pool* de nutrientes se encontra regulada ao nível da solução do solo e não dos nutrientes adsorvidos nas suas partículas.
- A densidade equivalente registada nas três estações aponta para um período total de circulação da biomassa de cerca de 4 anos.
- A resposta a cortes rasos (muito elevada em Alcácer e Montargil e reduzida em Lagoa) aponta para a eventual importância das reservas de nutrientes acumulados no sistema radicular ao longo dos anos na determinação da capacidade de, num mesmo ciclo vegetativo produzir novos rebentos após corte.

5 - Linhas de investigação futura

Este estudo integrado numa caracterização diversificada de formações semelhantes constitui uma contribuição inicial para a caracterização da ecologia de formações naturais de caniço em condições ecológicas de transição mediterrânico-atlânticas, fornecendo importantes dados para a eventual utilização destas formações em actividade de engenharia biológica.

Verificou-se assim, que as formações naturais de *Phragmites australis* mostram uma elevada estabilidade dinâmica em diferentes condições tróficas, se bem que a idade da formação parece ser relevante na determinação da sua capacidade instantânea de resposta a situações de stress mecânico. O facto de a sua actividade biológica se concentrar no período de crescimento (Fevereiro - Agosto), pode limitar o seu potencial como coadjuvente de sistemas de tratamento no que se refere à possibilidade de assimilação de nutrientes pelas plantas. Contudo, a elevada estabilidade dos processos de circulação da biomassa ao nível do solo e da manta morta apontam para uma provável elevada actividade biológica a esse nível ao longo de todo o ano.

Os resultados obtidos com as experiências de corte raso e observação da capacidade de lançamento de novos rebentos e com os estudos de rebentação em laboratório ao longo do período de crescimento apontam para a hipótese de as reservas de nutrientes nos rizomas jogarem um papel crucial no controle destes processos, impondo-se um estudo futuro de acompanhamento sistemático da evolução destas reservas ao longo do ciclo vegetativo.

Igualmente importante, no quadro dos objectivos da investigação europeia parece ser o estudo da diversidade genética das diferentes formações, de

modo a determinar a eventual importância deste factor na capacidade de resposta a situações de stress ambiental.

6 - Bibliografia

Daveau, S. e col., 1985 - *Mapas Climáticos de Portugal, Nevoeiro e Nebulosidade, Contrastes Térmicos* - Memórias do Centro de Estudos Geográficos nº 7, Lisboa

Fernandes, J.P.; Santos Oliveira, J.F.; Alves, C.C.; Urbano, A.P.; Morais, J.C., 1995 - Nutrient balances in tidal and freshwater reed stands in relation to the strophic status of the stand - Sym posium *Eutrophication: causes, consequences and remediation*, Porto, 21-23 Maio

Koncalová, H., 1990 - Anatomical adaptations to waterlogging in roots of wetland graminoids: Limitations and drawbacks - *Aquatic Botany*, 38, pp 127-134

Kühl, H. and Kohl, J.G.-, 1992 - Nitrogen accumulation, productivity and stability of reed stands (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel) at different lakes and sites of the Lake districts of Uckermark and Mark Brandenburg (Germany) - *International Review ges. Hydrobiol.* 77:85-107

Rodrigues, V.J.; Laima, M.C.; Urbano, A.P.; Oliveira, J.S. 1993 - O papel das macrófitas no controle da poluição das zonas húmidas: o caso da zona do estuário do Sado - *Proceedings of the 6º Encontro Nacional de Saneamento básico*, Setúbal, Set. 1993

Santos Oliveira, J.; Fernandes, J.P., 1996 - Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: the situation in Portugal - in Vymazal, J. (ed.) - *Constrcted Wetlands in Europe* - SPB Academic Publishing, Amsterdam, em publicação

Van der Putten, W.H., 1992 - The effect of litter on the growth of *Phragmites australis* - *Proceedings of the Symposium on Lake Bank Protection*, Konstanz, April 1992

PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARBONO ORGÂNICO NA INTERFACE SEDIMENTO-ÁGUA EM ESTUÁRIOS - PRODUTIVIDADE DE BIOMASSA BACTERIANA

S. CAEIRO[1], M. M. MANÃO[2] e F. ALCÂNTARA[3]

RESUMO

No estuário do Sado e na Ria de Aveiro a produtividade de biomassa bacteriana (pBB), determinada pela taxa de incorporação de leucina em proteinas foi, no horizonte sedimentar superficial (até -1 cm) de 0,42 a 43,20 mg $Cl^{-1}h^{-1}$, sendo os valores na água sobrenadante apenas de 0,009 a 1,6% das taxas calculadas nos sedimentos que lhe estavam subjacentes. Em 10 cm de profundidade sedimentar, pBB variou por menos de 1 ordem de grandeza e não se correlacionou com os efectivos de bactérias totais. A produtividade de biomassa por célula bacteriana (pBBe) flutuou de 0,0271 a 148,2926 $fgCcel^{-1}h^{-1}$ na água e, nos sedimentos, de 0,0010 a 23,1666 $fgCcel^{-1}h^{-1}$. Ao contrário de pBB, a produtividade específica foi frequentemente superior na água, até 10 vezes em relação à interface sedimentar e até 480 relativamente aos horizontes mais profundos. Na primavera, pBBe aumentou claramente no estuário do Sado (50 a 7400 vezes) denunciando a intensa actividade renovadora do "pool" de matéria orgânica lábil. Na Ria de Aveiro este processo foi menos notório.

PALAVRAS-CHAVE: produtividade de biomassa, bactérias, estuários, sedimentos.

1- INTRODUÇÃO

A conversão de carbono orgânico dissolvido, mesmo quando em baixas concentrações, em biomassa é uma característica notável das bactérias marinhas (Bianchi e van Wambecke, 1989) e um dos processos de transferência de carbono que importa quantificar no âmbito das cadeias tróficas e do potencial de renovação de "pools" de matéria orgânica. A alta produtividade primária dos sistemas costeiros a par dos "inputs" mais ou menos regulares de matéria orgânica de natureza alóctone, induzem na comunidade bacteriana elevada actividade heterotrófica. A renovação da matéria orgânica lábil, quer dissolvida quer particulada, pela comunidade bacteriana envolve, para além da actividade remineralizadora a produção secundária de biomassa que é introduzida na cadeia trófica através do "loop" microbiano (Azam *et. al.*, 1983). Nas bactérias dos sedimentos, a incorporação de substratos simples em biomassa corresponde a cerca de

[1] Engenheira do Ambiente, Mestrado em Ciências das Zonas Costeiras, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro.
[2] Licenciada em Biologia, Dep. Biologia, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro.
[3] Professora Associada, Dep. Biologia; Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro.

50% do total absorvido ao contrário do que acontece nas bactérias planctónicas em que, consoante o tipo de substrato, esta fracção se pode reduzir a cerca de 10% (Williams, 1984). Pretende-se neste trabalho caracterizar o potencial gerador de biomassa bacteriana junto à interface água-sedimento em sistemas de grande produtividade, como o estuário do Sado e a Ria de Aveiro, e analisar a sua eventual estratificação em sedimentos de diferentes tipos. A vitalidade dos efectivos bacterianos nos dois compartimentos daquela interface é avaliada através da produtividade específica por célula e da taxa específica de crescimento da biomassa. Este estudo insere-se numa abordagem mais ampla que tem como objectivo quantificar os processos bacterianos e zoobentónicos envolvidos na transferência de carbono junto à interface dos fundos estuarinos em diferentes condições ambientais, assim como avaliar as interacções dos dois tipos de processos.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

Localização das estações - Foram seleccionadas três estações (Est 1, Est 2 e Est 3) no Estuário do Sado e duas estações (CB1 e CB2) na Ria de Aveiro. Est 1 situa-se na margem sul do estuário, na península de Tróia; Est 2, na zona intermédia do canal norte, junto ao cais da SAPEC; Est 3 no canal norte, junto à saída do efluente das indústrias de celulose (Portucel, Inapa e Parel). As estações da Ria de Aveiro encontram-se situadas junto ao Cais Bacalhoeiro, no Canal de Navegação encontrando-se uma na margem NE (CB1) e a outra na margem SO (CB2).

Amostragem - As amostras foram colhidas na zona do limite superior do infralitoral, em baixa-mar de grande amplitude de maré (marés vivas), em Janeiro e Abril de 1995. A recolha das amostras foi efectuada em três dias sucessivos no Sado e, após duas semanas de intervalo, também em dois dias sucessivos na Ria de Aveiro. Em cada estação foi amostrada água sobrenadante, à distância de cerca de 20 cm da interface água-sedimento, em garrafa estéril de 5 litros. O sedimento foi recolhido com "liners" de 7,5 cm de diâmetro inseridos manualmente até à profundidade de 10 cm. As amostras foram transferidas imediatamente para o laboratório onde foram processadas cerca de 1 hora após a colheita. As análises microbiológicas do sedimento foram efectuadas a partir de "pools" de 16 subamostras retiradas de quatro "liners. Para este efeito, cada subamostra foi seccionada aos níveis 0 a -1 cm, -3 a -4 cm, -6 a -7 cm e -9 a -10 cm. No caso dos sedimentos anóxicos o seccionamento foi feito em câmara de anaerobiose sobfluxo de azoto, livre de oxigénio.

Abundância e biomassa bacterianas. As amostras de sedimento foram suspensas 1:10 ou 1:100 em água filtrada (membranas com retenção de 0,2 µm) da própria estação. O número total de bactérias, o volume celular médio e a biomassa bacteriana foram determinados por microscopia de epifluorescência após coloração com laranja de acridina (Hobbie *et al.*,1977). Para a conversão do biovolume em biomassa utilizou-se o factor 0,350 $\mu gC\mu m^{-3}$ (Bjornsen, 1986).

Produtividade de biomassa bacteriana. Foi determinada a incorporação de L - [4,5 - ^3H] leucina (45-70 Ci/mmol, Amersham TRK 754) em proteinas bacterianas segundo o método de Simon e Azam (1989). Devido à sua elevada produtividade os sedimentos foram previamente suspensos em água filtrada da estação (1:100, no caso dos sedimentos arenosos e 1:1000 no caso dos sedimentos vasosos). A concentração de saturação determinada para as suspensões de sedimento e para a água sobrenadante foi de 209,8 nM leucina. Para efeitos de cálculo de pBB somou-se à concentração de leucina adicionada (leu_a) a concentração natural de substrato determinada por diluição isotópica (leu_{di}) segundo o método de Pollard & Moriarty (1984). Para se reduzir eventuais faltas de homogeneidade utilizou-se amostras de 5 ml em 3 ou 5 réplicas e 5 brancos fixados com formaldeído a 10 % (final). As incubações, de 1 h à temperatura *in situ*, foram interrompidas por fixação. Seguiu-se a filtração (filtros de policarbonato de 25 mm de diâmetro e 0,2 µm de retenção), a lavagem com 10 ml de etanol frio (0°C) a 96 % e a extracção com 15 ml de ácido tricloacético frio (0°C) a 10%. Foram efectuadas, após 3 dias de repouso, as leituras de dpm (contador Beckman LS 6000 IC) correspondentes à leucina adicionada (dpm_a) e à leucina incorporada (dpm_i) por cintilação líquida em "cocktail" Universol (ICN). Segundo este procedimento, a taxa de incorporação de leucina $[(dpm_i/dpm_a \times (leu_a+leu_{di})]$, referida à unidade de volume e à unidade de tempo ($molesl^{-1}h^{-1}$), é convertida em produtividade de biomassa bacteriana ($gCl^{-1}h^{-1}$) pelo factor (131,2 g x 100/7,3 x 0,86=1546 gC), segundo Simon e Azam (1989.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I é apresentada a caracterização sumária das três estações do estuário do Rio Sado e das duas estações da Ria de Aveiro no que respeita ao tipo de sedimentos e ao perfil do potencial de oxidação/redução, assim como às condições de salinidade e temperatura nas ocasiões de colheita das amostras segundo Caeiro *et. al.* (1996). No estuário do Sado os sedimentos em estudo foram de três tipos granulométricos (Est1, areia cascalhosa; Est2, vasa arenosa; Est3, vasa a vasa arenosa) apresentando, portanto, permeabilidades distintas e composição mineralógica diversa, como se pretendia. O mesmo critério se aplicou em relação à Ria de Aveiro,

Tabela I - Caracterização das estações de colheita com indicação da abundância e da biomassa bacteriana

	TIPO DE SEDIMENTO	NTB (cel l⁻¹)		BIOMASSA (µgCl⁻¹)		SALINIDADE (‰)		TEMPERATURA (°C)		Eh (mv)	
		Inv. x10⁹ x10¹³	Prim x 10⁹ x10¹³	Inv. X1 X10⁶	Prim X1 X10⁶	Inv.	Prim	Inv.	Prim	Inv.	Prim.
EST. RIO SADO											
Est 1 (Trola)											
água (+ 20 cm)		4,8	2,8	140	80	33,1	33,0	13,0	18,5	329,0	183,0
sed. (0 a -1 cm)	areia	1,9	0,9	0,6	0,4			13,0	18,5	290,0	69,0
sed. (-3 a -4 cm)	cascalhosa	2,6	0,7	0,9	0,3			13,5	18,5	249,0	60,0
sed. (-6 a -7 cm)		2,9	0,5	0,7	0,2			14,0	18,5	145,0	-27,0
sed. (-9 a -10 cm)		3,3	0,7	1,3	0,2			14,0	18,5	254,0	-129,0
Est 2 (Sapec)											
água (+ 20 cm)		4,0	2,6	200	80	32,8	35,2	12,0	17,5	365,0	122,0
sed. (0 a -1 cm)	areia vasosa	6,5	1,4	2,1	0,5			13,0	18,0	3,2	-230,0
sed. (-3 a -4 cm)	e cascalhosa	3,5	1,0	0,7	0,3			13,0	18,0	-32,3	-411,0
sed. (-6 a -7 cm)		5,1	1,0	1,7	0,3			13,5	18,5	-47,0	-414,0
sed. (-9 a -10 cm)		7,4	0,6	3,1	0,2			14,0	18,5	-97,0	-417,0
Est 3 Portucel)											
água (+ 20 cm)	vasa	3,1	4,1	120	340	25,2	30,5	14,5	18,0	274,0	19,3
sed. (0 a -1 cm)	e vasa arenosa	4,3	1,4	1,3	1,2			15,0	16,0	29,0	-253,0
sed. (-3 a -4 cm)		1,6	1,1	0,3	0,9			15,0	16,5	-59,0	-381,0
sed. (-6 a -7 cm)		7,2	1,0	1,5	0,8			15,0	17,0	-159,0	-355,0
sed. (-9 a -10 cm)		6,3	1,5	2,1	1,2			15,0	17,0	-153,0	-403,0
RIA DE AVEIRO											
Est CB1											
água (+ 20 cm)		3,7	4,5	120	150	21,8	33,8	12,5	16,0	117,0	89,0
sed. (0 a -1 cm)	areia fina	3,5	0,5	0,7	0,4			12,5	15,5	137,5	145,0
sed. (-3 a -4 cm)		3,4	1,0	1,1	0,5			12,5	15,6	125,0	89,9
sed. (-6 a -7 cm)		3,2	1,1	1,2	0,4			12,5	15,5	80,0	72,0
sed. (-9 a -10 cm)		2,7	1,1	0,7	0,4			12,5	15,5	-110,0	-63,0
Est CB2											
água (+ 20 cm)		3,8	4,7	80	160	17,0	31,2	12,5	15,0	110,0	124,0
sed. (0 a -1 cm)	vasa arenosa	2,7	1,3	0,9	0,4			13,0	16,0	20,0	-234,0
sed. (-3 a -4 cm)		4,0	1,0	2,0	0,3			13,0	15,5	-230,0	-339,0
sed. (-6 a -7 cm)		3,6	1,5	1,3	0,4			13,0	15,0	-290,0	-390,0
sed. (-9 a -10 cm)		3,7	0,9	1,7	0,3			13,0	15,0	-360,0	-412,0

sendo uma das estações de areia fina (CB1) e a outra de vasa arenosa (CB2).

A água mostrou-se óxica a subóxica no inverno e subóxica a anóxica na primavera. O ambiente sedimentar foi geralmente anóxico (Eh<100 mv) podendo a superfície ser subóxica (Eh 300 a 100 mv). O perfil de Eh mostrou condições redutoras crescentes com a profundidade na areia vasosa e nas vasas (Est2, Est3, CB2).

Na Tabela I pode ver-se que as temperaturas, à data das colheitas de inverno, não foram particularmente baixas (12 a 15°C no Sado e 12,5 a 13°C na Ria de Aveiro). Na primavera observou-se, no entanto, um acréscimo de cerca de 5°C em Est1 e Est2 em contraste com aumentos de cerca de 3°C nas restantes estações. A análise de correlações não mostrou, contudo, associação significativa entre a temperatura e a actividade bacteriana no conjunto das 5 estações.

Os "pools" de subamostras de cada horizonte sedimentar foram analisados em relação ao seu teor em carbono orgânico total e os da água em relação ao conteúdo em carbono orgânico particulado (Caeiro *et. al.*, 1996). Destes dados sobressaiu que, na primavera, o teor de carbono orgânico decresceu, na generalidade das estações, tanto na fracção particulada da água (redução de 75 a 81% do teor de inverno) como na totalidade do sedimento (redução de 5 a 78%). Foram excepção a esta tendência CB1 (água) e CB1 e Est3 (sedimento).

Foram também determinados os teores de aminoácidos livres e de hidratos de carbono totais (resultados para publicação). Os primeiros mostraram teores idênticos na água dos dois sistemas (0,001 a 0,060 µmol equiv. glicina l^{-1}), correpondendo os níveis de primavera a 3 a 8% dos do inverno. Nos sedimentos os teores de aminoácidos livres foram elevados (16,5 a 770,5 µmol equiv. glicina l^{-1}) reduzindo-se também, na primavera, até 2 a 68% (média 23%) dos valores de inverno. Na primavera, a interface sedimentar mostrava-se até 10 vezes mais rica nesta fracção orgânica do que o sedimento dos níveis subjacentes. No inverno, não foi observada esta estratificação. Os hidratos de carbono apresentaram teores 2 a 3 ordens de grandeza mais elevados nos sedimentos (0,9 a 29,4 g equiv glucose l^{-1}) e os seus níveis decresceram na primavera, em média, de cerca de 50% na água e de 45% no sedimento. Estes decréscimos observados na primavera, assim como o aumento das concentrações em fosfatos e em azoto amoniacal (Caeiro *et. al.*, 1996), parecem estar associados à intensa actividade heterotrófica bacteriana nesta estação do ano.

O número total de bactérias (NTB), medida directa da dimensão da população bacteriana, variou na gama 2,6 - 4,8 x 10^9 cel l^{-1}, na água junto à interface e, no sedimento, de 9,0 - 74,0 x 10^{12} cel l^{-1} (Tabela I). Na primavera

Tabela II - Produtividade de biomassa bacteriana junto à interface água-sedimento

	INVERNO				PRIMAVERA					
	pBB ($\mu gCl^{-1}h^{-1}$) x1	pBB ($\mu gCl^{-1}h^{-1}$) $x10^3$	pBBe ($\mu gCcel^{-1}h^{-1}$) $x10^{-12}$	Taxa cresc. (h^{-1}) $x10^{-3}$	pBB ($\mu gCl^{-1}h^{-1}$) x1	pBB ($\mu gCl^{-1}h^{-1}$) $x10^3$	pBBe ($\mu gCcel^{-1}h^{-1}$) $x10^{-12}$		Taxa cresc. (h^{-1}) $x10^{-3}$	
EST. RIO SADO										
Est 1 (Troia)										
água (+ 20 cm)	0,13		27,1	0,9	4,49	(35)	1603,5	(59)	56,1	(623)
sed. (0 a -1 cm)		0,42	22,1	0,7	36,10	(86)	4011,0	(182)	90,3	(129)
sed. (-3 a -4 cm)		0,18	6,9	0,2	2,95	(16)	421,4	(61)	9,8	(49)
sed. (-6 a -7 cm)		0,03	1,0	<0,1	5,54	(185)	1108,0	(1108)	27,7	(277)
sed. (-9 a -10 cm)		0,26	7,9	0,2	3,20	(12)	457,1	(58)	16,0	(80)
Est 2 (Sapec)										
água (+ 20 cm)	1,15		287,5	5,8	61,20	(53)	23538,5	(82)	765,0	(132)
sed. (0 a -1 cm)		2,72	41,8	1,3	43,20	(16)	3085,7	(74)	86,4	(67)
sed. (-3 a -4 cm)		*0,18	5,1	0,3	*117,00	(650)	11700,0	(2276)	390,0	(1300)
sed. (-6 a -7 cm)		*0,28	5,5	0,2	*34,40	(123)	3440,0	(626)	114,6	(573)
sed. (-9 a -10 cm)		*0,23	3,1	<0,1	*139,00	(604)	23166,6	(7473)	695,0	(6950)
Est 3 (Portucel)										
água (+ 20 cm)	0,35		112,9	2,9	608,00	(1737)	148292,6	(1314)	1788,2	(617)
sed. (0 a -1 cm)		0,70	16,3	0,5	39,10	(56)	2792,8	(172)	32,6	(65)
sed. (-3 a -4 cm)		*0,12	7,5	0,4	*8,99	(75)	817,2	(109)	9,9	(25)
sed. (-6 a -7 cm)		*0,18	2,5	0,1	*19,60	(109)	1960,0	(784)	24,5	(245)
sed. (-9 a -10 cm)		*0,21	3,3	0,1	*20,80	(99)	1386,6	(416)	17,3	(173)
RIA DE AVEIRO										
Est CB1										
água (+ 20 cm)	1,02		275,7	8,2	1,94	(2)	431,1	(2)	12,9	(1)
sed. (0 a -1 cm)		2,17	62,0	2,4	3,71	(2)	412,2	(7)	9,3	(4)
sed. (-3 a -4 cm)		2,48	72,9	1,2	3,87	(2)	367,0	(5)	7,7	(6)
sed. (-6 a -7 cm)		1,70	53,1	1,4	*0,02	(<1)	1,8	(<1)	<0,1	(<1)
sed. (-9 a -10 cm)		*0,04	1,6	<0,1	*0,01	(<1)	0,9	(<1)	<0,1	(<1)
Est CB2										
água (+ 20 cm)	0,61		160,5	7,6	3,36	(6)	714,8	(5)	21,0	(3)
sed. (0 a -1 cm)		6,55	242,6	7,3	0,80	(<1)	61,5	(<1	2,0	(<1)
sed. (-3 a -4 cm)		*2,92	73,0	1,5	*7,18	(3)	718,0	(10)	23,9	(16)
sed. (-6 a -7 cm)		*3,42	95,0	2,6	*12,50	(62)	833,3	(9)	31,3	(12)
sed. (-9 a -10 cm)		*0,63	17,0	0,4	*5,66	(9)	628,8	(2)	18,9	(5)

(*) incubação em anaerobiose; entre parentesis os factores de incremento na primavera

os valores de NTB tenderam a decrescer (menos de 1 ordem de grandeza) mas de maneira não uniforme. A biomassa bacteriana (Tabela I) seguiu uma tendência idêntica em resultado de não terem ocorrido alterações consideráveis no volume médio das células bacterianas.

A produtividade de biomassa bacteriana nos dois ecossistemas marinhos foi consideravelmente elevada como era previsível devido às suas elevadas cargas orgânicas. Na água do estuário do Sado (Tabela II), pBB variou de 0,13 a 1,15 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (inverno) e de 4,49 a 608,00 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (primavera). Os valores de inverno encontram-se na gama dos valores para águas marinhas oceânicas e estuarinas (0,06 a 5,8 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$) reportados por vários autores (ex. Biddanda *et. al.*, 1994; Daneri *et. al.*,1994; Turley e Mackie, 1994), mas os valores de primavera nas estações vasosas do Sado excederam largamente aquelas taxas. No sedimento deste estuário, a variação de pBB foi de 30 a 2720 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (inverno) e de 2950 a 139000 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (primavera). Estes resultados de inverno estão na gama dos reportados por van Duyl e Kop (1994) para sedimentos atlânticos (152 a 3360 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$) mas afastam-se dos determinados por Meyer-Reil (1987) em vasas arenosas do Mar Báltico (0,59 a 9,42$\mu gCl^{-1}h^{-1}$, valores transformados). Na primavera, a produtividade dos sedimentos ultrapassou largamente os escassos valores registados na literatura para ambientes marinhos e oceânicos. Esta elevada produtividade é esperada em ambientes costeiros enriquecidos em matéria orgânica lábil mas deve-se também ao facto de se ter trabalhado com suspensões de sedimentos (1:100 a 1:1000) com o fim de se reduzir os níveis das concentrações de saturação e, simultaneamente, os níveis de radioactividade manipulados. Esta metodologia mostrou-se, no entanto, pouco eficaz pois, apesar de se manterem as condições de anaerobiose iniciais, a ressuspensão incrementou a actividade heterotrófica. Os valores de pBB no sedimento, segundo esta metodologia, foram 1 a 4 ordens de grandeza superiores aos da água e mostraram, geralmente, decrescer com a profundidade. Não foi possível, no entanto, derivar um padrão regular de variação nos horizontes sedimentares, o que pode estar associado à forte dinâmica dos sedimentos estuarinos. Na Ria de Aveiro, os incrementos de pBB na primavera foram, ao contrário do que se observou no Sado, pouco salientes o que aponta para uma grande influência de factores alóctones no nível de produtividade bacteriana naquele sistema. Na água da Ria pBB variou de 0,61 a 1,02 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (inverno) e de 1,94 a 3,36 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (primavera) e no sedimento de 630 a 6550 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (inverno) e de 10 a 12500 $\mu gCl^{-1}h^{-1}$ (primavera).

A produtividade específica de biomassa (pBBe, por célula) foi muito distinta no inverno e na primavera como se pode observar na Fig. 1 e na Tabela II. Na população planctónica, pBBe variou, no inverno, de 0,027 a 0,288 $fgCcel^{-1}h^{-1}$ e, na primavera, de 0,431 a 148,293 $fgCcel^{-1}h^{-1}$. Este acréscimo de actividade foi de 59 a 1314 vezes na água do Sado e de 2 a 5 vezes na

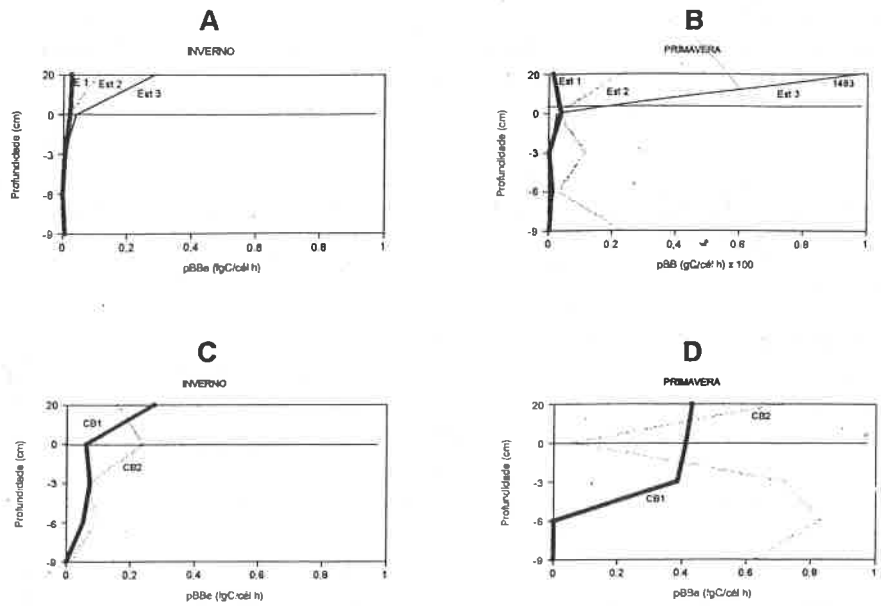


Figura 1. Produtividade específica de biomassa bacteriana na zona de interface água-sedimento no estuário do rio Sado (**A** e **B**) e na Ria de Aveiro (**C** e **D**).

Ria de Aveiro. Estão registados os valores de 0,008 a 1,4 $fgCcel^{-1}h^{-1}$ para águas oceânicas (Biddanda *et. al.*, 1994; Turley e Mackie, 1994). Nos sedimentos, a produtividade específica de inverno foi mais intensa na Ria (0,001 a 0,242 $fgCcel^{-1}h^{-1}$) do que no rio Sado (0,001 a 0,042 $fgCcel^{-1}h^{-1}$) mas, na primavera, os sedimentos do Sado tornaram-se, tal como a água, mais produtivos (61 a 7473 vezes), atingindo-se valores de pBBe de 23,166 $fgCcel^{-1}h^{-1}$ na Est 2. Foi frequente, tanto na primavera como no inverno, as populações de bactérias planctónicas mostrarem valores de pBBe elevados comparativamente com as do sedimento (Fig. 1).

A taxa específica de crescimento da biomassa (pBB/biomassa) foi, no inverno, de 0,0009 a 0,0076 h^{-1} (água) e de <0,0001 a 0,0073 h^{-1} (sedimento). Esta taxa passou, na primavera, a ter valores de 0,0129 a 1,7882 h^{-1} (água) e de <0,0001 a 0,6950 h^{-1} (sedimento). Estas taxas comparam bem com as referidas na literatura para sedimentos de sapais (0,001 a 0,007 h^{-1}, Moriarty e Pollard, 1982) e, obviamente, excedem os valores de 4 a $54x10^{-6}$ h^{-1} em sedimentos do Atlântico NE (Poremba e Hoppe (1995).

4 - CONCLUSÃO

A situação de inverno nestes dois estuários caracterizou-se por efectivos bacterianos elevados e baixa produtividade de biomassa resultante das baixas taxas de produtividade específica por célula. Na primavera desencadeou-se uma explosão nos valores de pBB no estuário do Sado que não teve contraparte na Ria de Aveiro. Interpretamos este facto como uma sugestão de que os dois sistemas são governados por regimes diferentes, estando o crescimento da biomassa bacteriana nas duas estações da Ria dominado, essencialmente, por factores alóctones. A elevada produtividade relativa observada na Ria durante o inverno também suporta esta conclusão.

A produtividade específica (pBBe), correspondente à razão entre pBB e NTB, informa sobre a actividade celular média, assumindo que todas as células contadas microscopicamente são potencialmente activas. Não sendo esta premissa verdadeira, pBBe pode também reflectir a dimensão da fracção bacteriana morta, acumulada mas não decomposta nos compartimentos ambientais. Os menores valores de pBBe no sedimento ficam, assim, por explicar. Só a determinação da viabilidade celular poderá esclarecer se o sedimento é, e em que medida, um depósito de cadáveres bacterianos ou um ambiente com características limitantes da actividade bacteriana. O facto comprovado (Meyer-Reil, 1986) de que a actividade heterotrófica bacteriana aumenta em sedimentos perturbados por suspensão, aponta para a restrição do potencial de actividade bacteriana sem, contudo, invalidar a primeira hipótese. Embora a atenuação relativa da actividade nos sedimentos se mantenha na primavera, há que explicar que factores permitem, nesta época do ano, o incremento de pBBe.

Na primavera, os efectivos bacterianos do estuário do Sado decresceram ligeiramente mas pBBe aumentou claramente (50-7400 vezes), denunciando a intensa actividade renovadora do "pool" de matéria orgânica lábil. Na Ria de Aveiro este processo foi menos notório. Pelo contrário, a maior parte da matéria orgânica do sedimento parece ser relativamente estável e, portanto, essencialmente recalcitrante.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto *Processos de Transferência de Carbono, Nutrientes e Metais Pesados entre o Ambiente Sedimentar e a Água em Zonas Costeiras* com financiamento da JNICT (PEAM/C/GEN/245/93).

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZAM, F., FENCHEL, T., FIELD, J. E GRAY, J. 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Marine Ecology Progress Series* **10**, 257-263.

BIANCHI, M. E VAN WAMBEKE, F. 1989. Les réseaux planctoniques ou la base de la production océanique. *Micro-organisms dans les ecosystèmes océaniques*. Ed. M. Bianchi, D. Marty, J-C Bertrand, P. Caumette, M. Gauthier e colab. Masson, Paris, pp 65-100.

BIDDANDA, B., OPSAHL, S. e BENNER, R. 1994. Plankton respiration and carbon flux through bacterioplankton on the Lousiana shelf. *Limnology and Oceanography* **39**(6), 1259 - 1275.

BJORNSON, P. K. 1986. Automatic determination of biomass by image analysis. *Applied and Environmental Microbiology* **51**, 1199 - 1204.

CAEIRO, S., MUCHA, A., COSTA, M-H, ESTEVES, M. E DUARTE, A. 1996. Perfis de nutrientes em ambientes sedimentares costeiros. Relação com níveis de poluição orgânica. Actas da V Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Universidade de Aveiro, 10-12 Abril (para publicação).

DANERY, G., RIEMANN, B. E WILLIAMS, P., 1994. *In situ* bacterial production and growth yield measured by thymidine, leucine and fractionated dark oxygen uptake. *Journal of Plankton Research* **16**(2), 105-113.

HOBBIE, J. E., DALEY, R. J. e JASPER, S. 1977. Use of nuclepore filters for counting bacteria by epifluorescence microscopy. *Applied and Environmental Microbiology* **33**, 1225 - 1228.

MEYER-REIL, L-A 1986. Measurement of hydrolytic activity and incorporation of dissolved organic substrates by microorganisms in marine sediments. *Marine Ecology Progress Series* **31**, 143-149.

MEYER-REIL, L-A. 1987.Seasonal and spatial distribution of extracellular enzymatic activities and microbial incorporation of dissolved organic substrates in marine sediments. *Applied Environmental Microbiology* **53** (8), 1748-1755.

MORIARTY, D. e POLLARD, P. 1982. Diel variation of bacterial productivity in seagrass (*Zostera capricorni*) beds measured by rate of thymidine incorporation into DNA. *Marine Biology* **72**, 165 - 173.

POLLARD, P. C. e MORIARTY, D. J. W. 1984. Validity of the tritiated thymidine method for estimating bacterial growth rates: measurements of isotope dilution during DNA synthesis. *Applied and Environmental Microbiology* **48** (6), 1076 - 1083.

POREMBA, K. e HOPPE, H-G , 1995. Spatial variation of benthic microbial production and hydrolytic enzimatic activity down the continental slope of the Celtic Sea. *Marine Ecology Progress Series* **118**, 237-245.

SIMON, M. e AZAM, F. 1989. Protein content and protein synthesis rates of planktonic marine bacteria. *Marine Ecological Progress Series* **51**, 201 - 213.

TURLEY, C. E MACKIE, P. 1994. Biogeochemical significance of attached and free-living bacteria and the flux of particles in the NE Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Series* **115**, 191-203.

VAN DUYL, W. e KOP, A. J. 1988. Temporal and lateral fluctuactions in production and biomass of bacterioplankton in the western dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research* **22**(1), 51 - 68.

VAN DUYL, W. e KOP, A. J. 1994. Bacterial production in North Sea sediments: clues to seasonal and spatial variation. *Marine Biology*, **120**, 322 - 337.

WILLIAMS, P. 1984. Bacterial production in the marine food chain: the emperor's new suit of clothes? *Flows of energy and materials in marine ecosystems*. Ed. M. Fasham. Plenum Pub. Corp. pp 271-299.

QUALIDADE BIOLÓGICA DA RIBEIRA DA RAIA E INFLUÊNCIA DA REGULARIZAÇÃO FLUVIAL

P. A. VIEIRA[1], M. T. FERREIRA[1] e R. V. CORTES[2]

RESUMO:

A regularização fluvial em áreas agrícolas, o controlo dos caudais e a entrada de nutrientes e efluentes orgânicos podem alterar profundamente as condições naturais. Num estudo desenvolvido na ribeira da Raia, afluente do Sorraia (bacia do Tejo), recolheram-se, durante um ano, amostras mensais de macroinvertebrados. As amostragens decorreram a montante, nas albufeiras e a jusante de três estruturas transversais (2 açudes e uma soleira de enrocamento), num total de 7 estações. Os resultados mostram diferenças ecológicas com uma clara distinção entre estações lóticas e lênticas. Os colectores-filtradores encontram-se associados às estações de fácies lótica, enquanto que as albufeiras e as estações semi-lênticas são colonizadas, em especial, por colectores de depósito e raspadores. Através do índice biológico para macroinvertebrados B.M.W.P.' observaram-se, na maioria das estações e nos diferentes meses, situações de água fortemente a muito contaminada. Estes problemas de contaminação devem ser imputáveis, em grande medida, a fenómenos de poluição difusa e pontual (esgotos urbanos e agro-alimentar). Esta situação dificulta uma correcta avaliação dos efeitos ambientais da regularização na degradação da qualidade biológica do rio.

PALAVRAS-CHAVE: rios regularizados, macroinvertebrados, qualidade biológica

INTRODUÇÃO

O estudo desenvolveu-se na ribeira da Raia, pertencente à margem esquerda da bacia do Tejo. Este curso de água é formado pela confluência de três pequenos cursos de água de carácter torrencial: Almadafe, Tera e Sêda. Contudo, na década de cinquenta, foi construída nesta última ribeira uma barragem a montante deste sistema (Maranhão), de dimensões apreciáveis, com o objectivo de abastecer um perimetro de rega no leito de cheia a jusante, servindo a ribeira da Raia como canal natural de escoamento. Na ribeira da Raia foram construídos dois açudes (Gameiro e

1 - Instituto Superior de Agronomia, Departamento de Engenharia Florestal, Tapada da Ajuda, 1399 Lisboa Codex, tel. 01-3638171 - ext. 355 e 382
2 - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Departamento Florestal, 5000 Lisboa, tel. 059-320269

Furadouro), e uma pequena soleira de enrocamento e cimento entre estes (Mora). A utilização da água para as culturas de milho, tomate e girassol é feita no período compreendido entre Abril e Setembro. Uma grande parte do volume da água é, contudo, conduzido através de um canal de rega paralelo à ribeira de Raia, pelo que em situação de carência de água, o caudal a jusante do açude do Furadouro pode ser muito reduzido ou mesmo nulo. No período outonal e invernal a barragem do Maranhão faz apenas descargas de cheia (situação que não se verificava desde há 4 anos), pelo que ocorreu um maior caudal no período de Verão do que no Inverno. No entanto, em toda a ribeira da Raia não existe qualquer estação hidrométrica, pelo que se tornou impossível quantificar os caudais. As amostragens realizaram-se a montante, nas albufeiras e a jusante de três estruturas transversais num total de 7 estações, com a seguinte sequência de montante para jusante: GM, GA, MM, MA, FM, FA e FJ. As estações GA, MA e FA são locais de características lênticas, situadas na albufeira dos açudes e da soleira. As estações MM, FM e FJ situam-se em troços não represados, se bem que a estação FJ tenha sido sujeita a variações bruscas do nível de água, estando mesmo sem caudal durante dois meses. A estação GM situa-se ainda no regolfo do açude do Gameiro, não se tendo verificado um escoamento perceptível durante as amostragens.

Refira-se também que desde Setembro até Março as estações GM e GA estiveram parcial ou completamente cobertas de lentilha (*Lemna* sp.), enquanto que as estações MA e FM foram significativamente afectadas pelas descargas de uma indústria de transformação de tomate durante os meses de Agosto e Setembro. A estação FA, por seu lado, sofreu também alterações profundas devido à abertura da comporta de fundo que esvaziou a albufeira durante Dezembro e manteve, desde Novembro até Março, o nível de água muito baixo.

METODOLOGIA

As amostragens foram mensais, entre Abril de 1994 e Março de 1995. Determinaram-se vários parâmetros físico-químicos e recolheram-se amostras de matéria orgânica bentónica e transportada e de macroinvertebrados. No entanto, neste trabalho só se abordarão os aspectos biológicos.

Os macroinvertebrados foram recolhidos com uma rede de arrasto e com uma abertura do saco de 40x15 cm e malha de 0,5 mm de diâmetro, em todos os substratos existentes. A amostragem foi semi-quantitativa, sendo as abundâncias uniformizadas para 10 metros de arrasto. Com algumas excepções, os indivíduos foram identificados até à família ou género, agregando-os em grupos funcionais: colectores filtradores, colectores de depósito, predadores, raspadores e trituradores (Merrit e Cummins, 1984),

de modo a estabelecer a evolução ao longo do ano das diversas comunidades.

Para verificar se a distribuição espacial das comunidades de macroinvertebrados se estabelece em função das características específicas dos locais de amostragem efectuou-se uma análise de correspondências ajustada (DCA) com recurso ao programa CANOCO (Ter Braak, 1987), utilizando as abundâncias dos grupos funcionais de macroinvertebrados por mês e em cada estação, com uma transformação dos dados por raíz quadrada. Optou-se pela utilização das abundâncias, e não das percentagens, devido à grandes variações evidenciadas ao longo do ano.

RESULTADOS

A forte variabilidade hidrológica, física e temporal e os factores antropogénicos tiveram um efeito directo nas comunidades de macroinvertebrados, reflectindo-se em diferenças marcantes entre as estações de amostragem e ao longo do ano. Na figura 1 apresentam-se as variações na abundância de indivíduos nas diferentes estações.

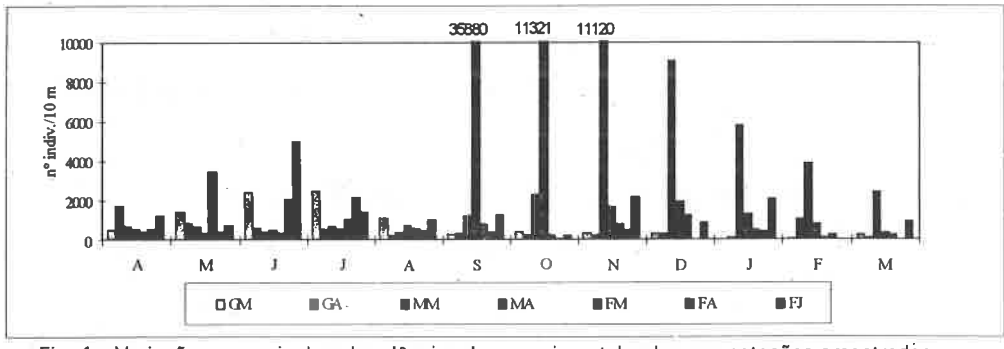


Fig. 1 - Variações mensais das abundâncias de macroinvertebrados nas estações amostradas

Devido às variações hidrológicas artificiais e a outros factores antropogénicos torna-se díficil definir um padrão sazonal nas abundâncias de macroinvertebrados.

Contudo, pode-se considerar que existem dois períodos de maior abundância. Um entre os meses de Setembro e Janeiro, e o outro no período entre Maio e Julho. No primeiro caso, o aumento de indivíduos ocorrido - a que não corresponde um aumento da diversidade - na estação MA deveu-se fundamentalmente à carga orgânica proveniente do efluente da fábrica de tomate, com o aparecimento de densidades muito elevadas de Oligoquetas e Quironomídeos. Na estação MM esse aumento terá sido devido ao habitual incremento sazonal - e posterior decréscimo - da matéria orgânica particulada associada à queda da folhada. No segundo caso, o aumento

deve-se fundamentalmente ao aparecimento de Heterópteros (famílias Corixidae e Pleidae) durante este período do ano, especialmente nas albufeiras.

A heterotrofia do sistema é evidente. Com excepção para alguns períodos da estação MM e pontualmente em outras estações, os colectores de depósito são o grupo funcional dominante. A jusante de MM (principalmente nas estações MA, FM e FJ), os colectores de depósito constituem, quase em todos os meses, o grupo dominante, com mais de 50% dos indivíduos e em alguns ultrapassam os 80%, conforme se pode observar na figura 2.

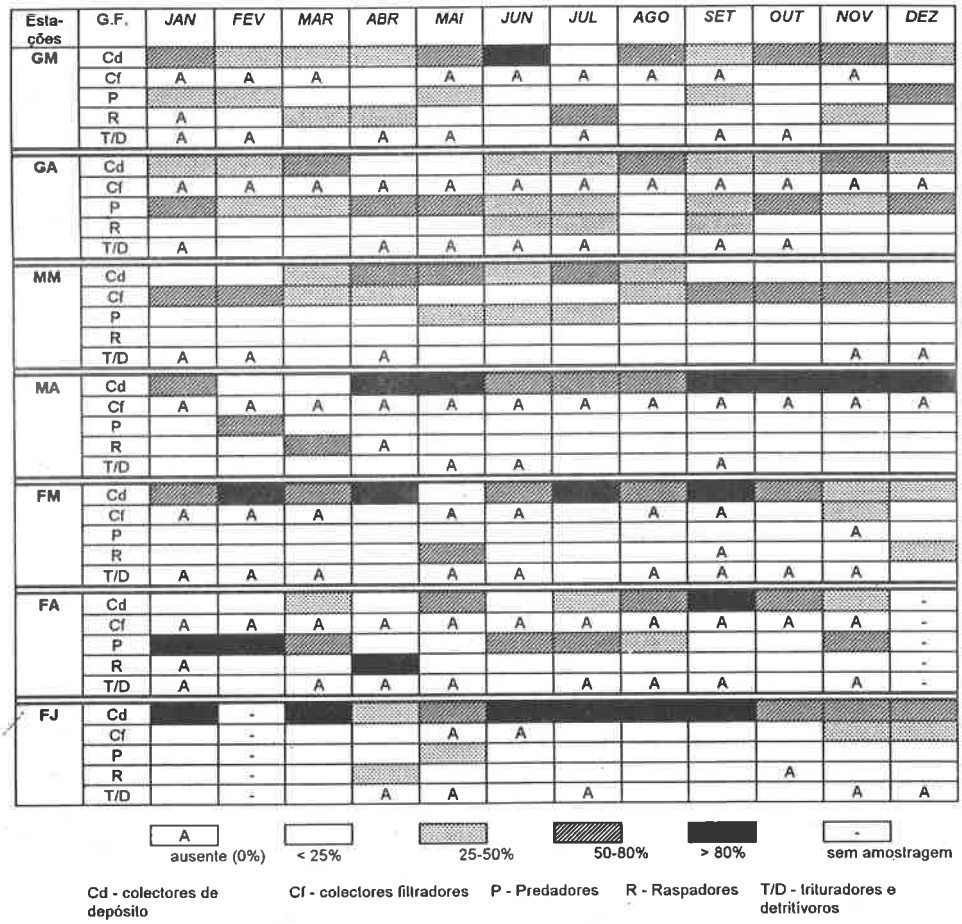


Fig. 2 - Evolução mensal dos grupos funcionais (em %)

Nas estações GM e GA há flutuações nos grupos dominantes, mas o aparecimento durante alguns meses de densas camadas de lentilha poderá ter constituído um factor de stress importante. Na estação MM, tipicamente

de características lóticas durante todo o ano, observou-se uma dominância dos colectores-filtradores entre Setembro e Fevereiro, com um decréscimo muito significativo entre Maio e Julho. A dominância de predadores na estação FA entre Janeiro e Março deveu-se aparentemente à menor resiliência dos outros grupos de macroinvertebrados face ao esvaziamento da albufeira ocorrido em Dezembro. Por outro lado, os colectores filtradores estão sempre ausentes nas estações de albufeira (GA, MA e FA), sendo sintomático da necessidade de velocidade do escoamento para o seu desenvolvimento. De salientar também que os detritívoros e trituradores são um grupo pouco frequente e dominado por lagostins (*Procambarus clarkii*).

Conforme se pode retirar da figura 3, com algumas excepções, o primeiro eixo da DCA opõe a maioria das amostragens da estação MM e alguns meses da estação FJ (ou seja, locais de fácies lóticas com predominância de colectores-filtradores), aos locais com características lênticas (albufeiras) ou semi-lênticas (principalmente as estações GM e FM). O segundo eixo é fundamentalmente definido na parte negativa pelas amostragens da estação MA e FM efectuadas no período, ou após, de laboração da fábrica de tomate, evidenciando, desse modo, a associação entre colectores de depósito e elevada presença de matéria orgânica. A parte positiva deste eixo é definida pelas amostragens efectuadas nos períodos de aparecimento abrupto de Heterópteros raspadores, associados a condições ocorrentes em albufeiras, de reduzida (ou nula) velocidade de escoamento e com abundância de perifiton.

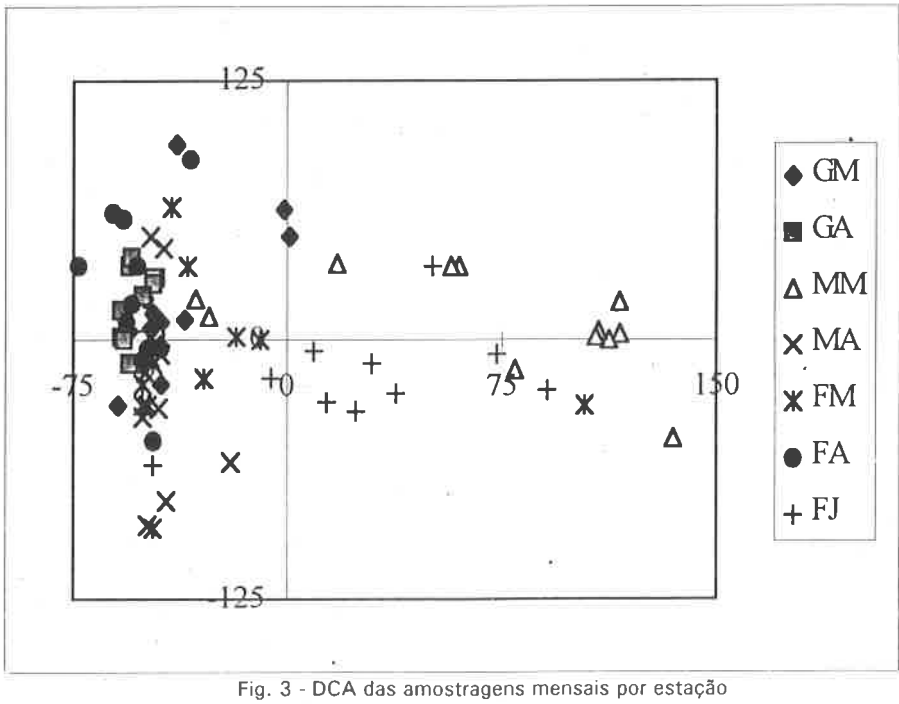


Fig. 3 - DCA das amostragens mensais por estação

Esta situação é reforçada nas figuras 4 e 5, onde se apresentam os centróides das diversas estações e o posicionamento dos grupos funcionais em conexão com os dois eixos principais.

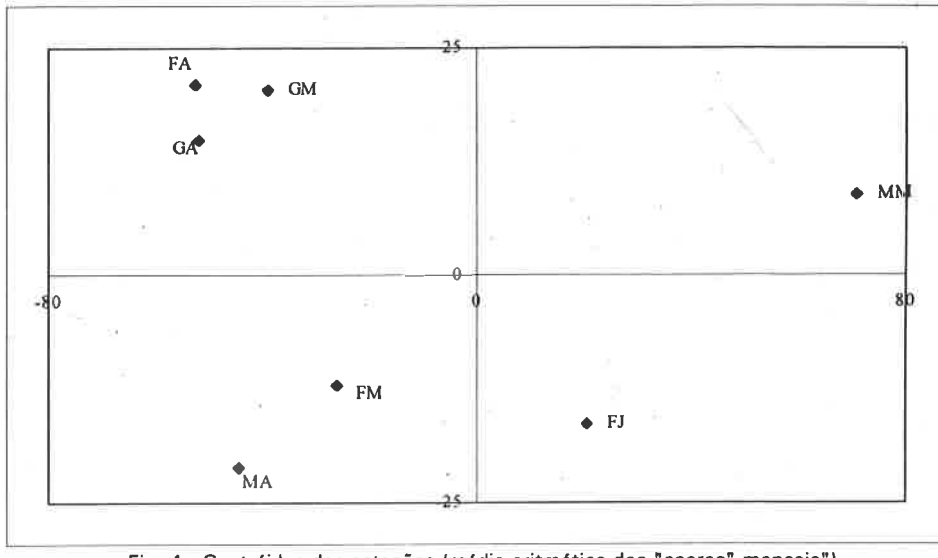


Fig. 4 - Centróides das estações (média aritmética dos "scores" mensais")

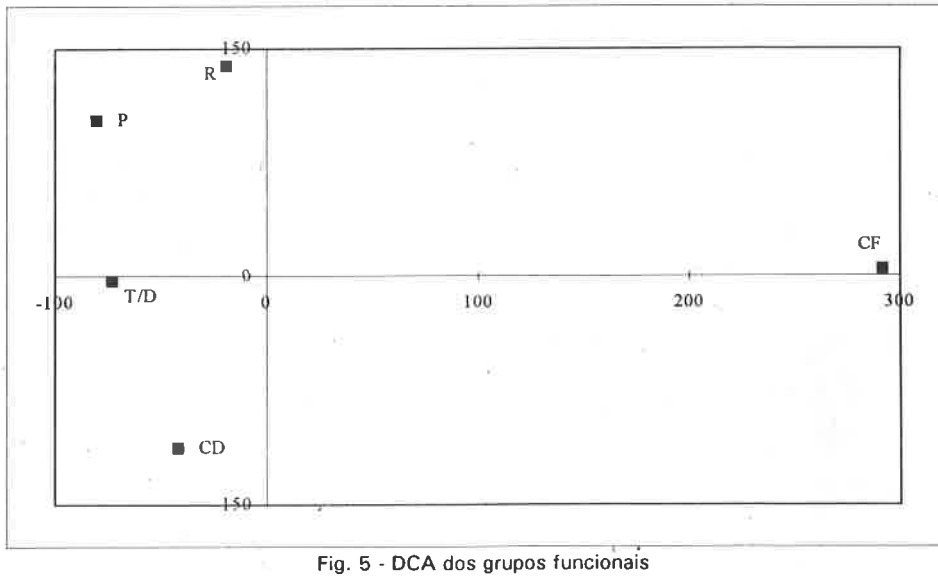


Fig. 5 - DCA dos grupos funcionais

Tendo em consideração a forte carga orgânica da ribeira da Raia procurou-se estabelecer a qualidade biológica das diversas estações recorrendo ao índice biótico para macroinvertebrados B.M.W.P.' (Alba-

Tercedor e Sánchez-Ortega, 1988), que é uma adaptação para a Península Ibérica do índice proposto por Hellawell, em 1978.

Conforme se pode observar na figura 6, a qualidade biológica da ribeira da Raia é, em geral, muito deficiente, com situações de água fortemente a muito contaminada.

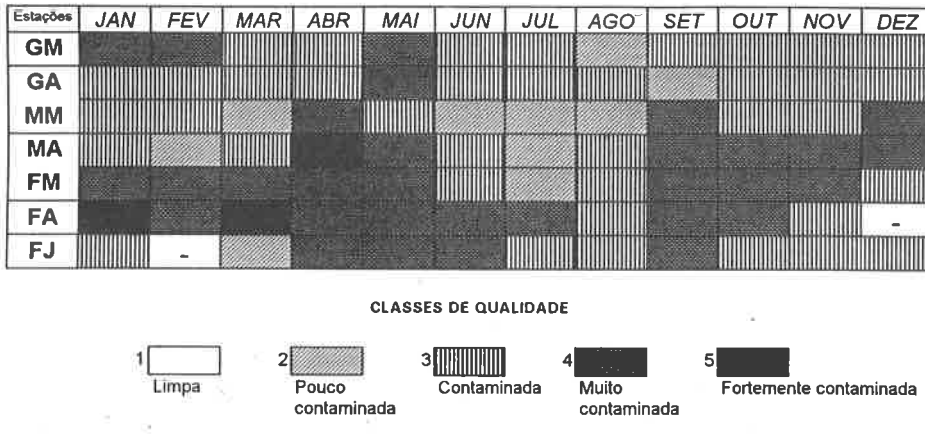


Fig. 6 - Indice biótico B.M.W.P.' na ribeira de Raia por mês e estação

. Raramente se verificam situações de água pouco contaminada (classe 2), excepção ocorrida entre Junho e Agosto na estação MM e pontualmente em outras estações. O mês de Julho foi aquele em que a qualidade biológica foi mais aceitável na ribeira da Raia, mas dois meses depois verificou-se um degradação geral. Pode-se considerar que o período menos desfavorável ocorreu entre Junho e Agosto, coincidindo com períodos de maior caudal devido às necessidades de rega. O meses de Setembro e Outubro apresentaram situações de muita contaminação devido à carga orgânica e produtos químicos (p. ex., soda cáustica) do efluente da fábrica de tomate. O efeito desta poluição, ao qual também se tem que considerar o do efluente urbano de Mora (cuja entrada se localiza imediatamente a jusante da estação FM) são, desse modo, responsáveis pela baixa qualidade biológica do segmento da ribeira a jusante da estação MM.

Considera-se importante salientar que a relativa baixa qualidade da água nas estações FA e FJ poder-se-ão dever também às variações hidrológicas ocorridas ao longo do ano que provocaram situações de stress dificilmente recuperáveis mesmo para comunidades resilientes como os macroinvertebrados. Significaria isso que a aparente deficiente qualidade biológica estaria ser sobre-avaliada. Do mesmo modo, a qualidade biológica das estações GM e GA podem também ter sido afectadas indirectamente pela anormal cobertura de lentilha entre Setembro e Março.

CONCLUSÕES

Os factores antropogénicos tornam a ribeira de Raia um sistema fluvial muito complexo. Para além da própria regularização fluvial, através da construção de três estruturas transversais, a sua utilização como canal de transporte de água para rega inverte completamente o regime natural característico de rios mediterrânicos. Acresce a estes factores, a elevada carga orgânica existente, devido em grande medida, à entrada de efluentes orgânicos, e a gestão hidráulica incorrecta numa perspectiva ambiental.

Os efeitos deste conjunto de factores são consideráveis, designadamente deficiente qualidade biológica da água, reduzida riqueza e alterações na estrutura de distribuição de macroinvertebrados, com consequências para as outras comunidades, designadamente ictiofauna.

Contudo, torna-se díficil determinar *per si* as consequências da regularização fluvial, especificamente das pequenas estruturas transversais. Torna-se, no entanto, evidente, que a existência de albufeiras altera os tempos de retenção hidráulica com consequências na estrutura trófica. A sua criação, mesmo de pequena dimensão, leva à deposição de materiais finos e de matéria orgânica, incrementando a tendência para a heterotrofia e sendo, por isso, dominadas por colectores de depósito. Por outro lado, a ausência de corrente provoca o desaparecimento dos colectores filtradores.

A inversão do regime natural de caudais, i.e., a ocorrência de um maior caudal no Verão do que no Inverno, também poderá constituir um factor de stress que sinergicamente contribua para agudizar os efeitos da regularização e da poluição orgânica existente, em particular nos períodos de menor caudal.

De modo a mitigar os efeitos dos usos da ribeira da Raia é necessário a eliminação das entradas de efluentes orgânicos na ribeira, uma gestão hidráulica equilibrada (incluindo a manutenção de um caudal ecológico no Outono e Inverno a jusante da barragem do Maranhão e no período de rega a jusante do açude do Furadouro) e a gestão das plantas aquáticas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho integra-se no projecto "Avaliação e Mitigação do Impacte Ecológico de Pequenas Obras Transversais em Cursos de Água" (Projecto STRD/AMB/0119) financiado pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica.

BIBLIOGRAFIA

ALBA-TERCEDOR, J. e SANCHEZ-ORTEGA, A. 1988. Un Método Rapido y Simples para Evaluar la Calidad Biologica de las Águas Corrientes Basado en Hellawell (1978). *Limnética* **4**, 51-56.

MERRIT, R.W. e CUMMINS, K.W. 1984. *An Introduction to the Aquatic Insects of North America*. Kendall/Hunt, Dubuque, IA, 722 pp.

TER BRAAK, C.J.F. 1987. *CANOCO*. TNO - Institute of Applied Computer Scince. Wageningen, The Netherlands, 82 pp.

RELAÇÃO ENTRE O PERIFITION E A QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO ÂNCORA*

MARIA MANUELA CERQUEIRA DA SILVA**

RESUMO

A caracterização biológica do Rio Âncora com base na comunidade perifitónica teve como principal objectivo a avaliação da sua qualidade da água. O desenvolvimento das comunidades algais foi acompanhado desde Março 1991 a Julho 1992. Usamos substratos artificiais (com lâminas de vidro microscópicas) que foram recolhidos após os períodos adequados de colonização. Os dados referem-se a 12 levantamentos de substratos. A clorofila "a" apresentou valores muito baixos durante uma grande parte do período analisado e registou máximos em Março de 1992. A taxa de colonização algal foi razoável em todas as estações estudadas. O grupo algal mais importante foi o das Bacillariophyceae que se caracterizou por uma grande diversidade específica. Outros grupos estiveram presentes como : Chlorophyceae, Chrysophyceae e Cryptophyceae. Algumas vezes os Protozoários colonizaram as lâminas, mas com densidades baixas e com dominância de espécies de Rhizopoda o que é característico de águas com baixa carga orgânica.

PALAVRAS CHAVE : perifiton, clorofila, diatomáceas, protozoários, qualidade de água.

1-INTRODUÇÃO

A componente algal do perifiton em sistemas lóticos tem sido amplamente utilizada em estudos de qualidade da água, porque se considera que a análise dos dados por ela fornecidos, traduz melhor as condições de poluição das águas correntes, do que a informação dada pelo fitoplancton (SLADECKOVA,1962). Aliás, a importância do perifiton como indicador da qualidade da água, sobretudo em pequenos rios e ribeiros, tem sido evidenciada por inúmeros autores (SLADECEK, 1973; SLADECKOVA & SLADECEK, 1977; DESCY, 1973/1983; GIL, 1988; WATANABE, 1985).

*Este estudo foi subsidiado pelo Projecto NATO PO-RIVERS

**Instituto de Zoologia - Faculdade de Ciências - Praça Gomes Teixeira - 4050 PORTO

Por outro lado a grande variabilidade das algas e a composição estrutural complexa destas comunidades, fez com que os substratos artificiais passassem a ser mais utilizados, porque permitem uniformizar algumas das condições de desenvolvimento do perifiton. Este tipo de substrato é particularmente aplicado em estudos comparativos entre vários rios e de análises em estações com graus muito variados de poluição.

2-MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo usamos substratos artificiais com lâminas de vidro que, para além de serem facilmente manejáveis, permitem a observação directa ao microscópio. Os dispositivos com as lâminas permaneceram na água por períodos de tempo de colonização variáveis, estabelecidos de acordo com a época do ano e, também, com as características do rio em estudo. Fizeram-se 12 levantamentos de substratos que foram colocados em estações de amostragem com a localização indicada no mapa da figura 1. Estes locais do Rio Âncora podem caracterizar-se sumariamente do seguinte modo:

ANC1 - S. Lourenço da Montaria - nesta zona o rio é bastante largo e apresenta um fundo rochoso com algumas zonas de areão dispersas entre as rochas e a vegetação aquática é abundante.
ANC3 - Ponte de Tourim - neste local há um açude permanentemente fechado, o que faz com que o rio tenha características semi-lênticas. O substrato é predominantemente arenoso e tem uma cobertura significativa de macrófitas.
ANC4 - Pontes de Sains - os substratos foram colocados numa zona situada cerca de 5m a montante da ponte, na qual o rio se caracteriza por um fundo de calhaus rolados que alternam com zonas de areão. Há abundantes maciços de macrófitas, sobretudo ao longo das margens do rio.
ANC5 - Ribeira de Gondar - é um tributário permanente do Rio Âncora que se caracteriza por um fundo onde predomina a areia, existem algumas pedras dispersas e abunda a vegetação de macrófitas.
ANC6 - Alhada - o substrato do rio nesta zona é constituído na parte central por calhaus rolados e nas margens por areão e as macrófitas são tão abundantes que fazem uma cobertura ao longo de toda a largura do rio.

Fig. 1 - Localização das estações de amostragem no Rio Âncora.

Na comunidade que colonizou as lâminas fizemos a determinação dos seguintes parâmetros biológicos :

pigmentos fotossintéticos - clorofila"a" e feopigmentos (STRICKLAND PARSONS, 1972);
peso seco de matéria orgânica (APHA, 1976);
número de diatomáceas por unidade de área (método das cotações de abundância "in" DEVAUX, MILLERIOUX et AMBLARD, 1978);
identificação dos outros grupos algais e suas espécies;
identificação dos Protozoários presentes nas lâminas (estudo qualitativo). A escassez de Protozoários não justificou o estudo quantitativo;
índice autotrófico (COLLINS & WEBER, 1978) que é dado pela razão matéria orgânica / clorofila "a" e que fornece indicações relativas à matéria orgânica degradável existente na água do rio.

3-RESULTADOS

Os resultados obtidos para os parâmetros biológicos foram lançados nas tabelas I e II . Nas tabelas III e IV citam-se respectivamente as espécies identificadas dos outros grupos algais e dos Protozoários do perifiton do Rio Âncora. De alguns dos parâmetros que determinamos foi registada em gráficos a respectiva flutuação, durante o período de estudo (fig. 2 a fig. 4).

4-ANÁLISE INTERPRETATIVA

4.1-Clorofila"a"

Este pigmento registou durante o primeiro ciclo anual estudado, ao longo de todo o rio, teores muito baixos, com frequência nulos (fig. 2). De Janeiro a Março 1992, os valores de clorofila "a" subiram bastante, tendo registado os máximos neste último mês em todas as estações de colheita, com excepção de ANC3 que teve o seu valor mais elevado em Janeiro. O valor máximo de clorofila"a" foi 533 µg / dm^2 e ocorreu em ANC5, estação localizada num afluente do Rio Âncora.

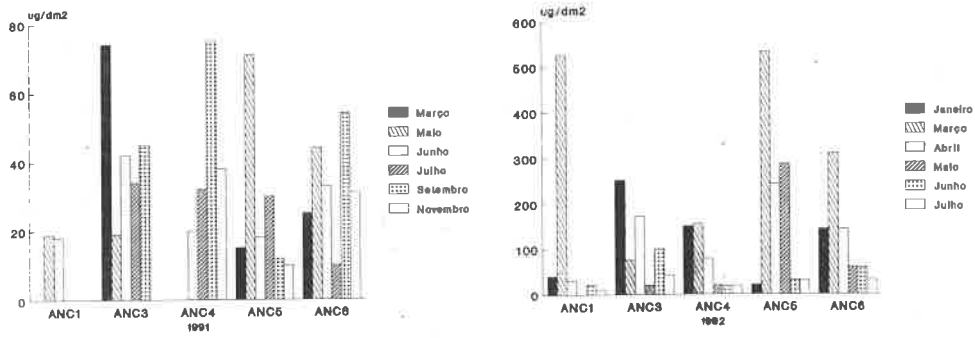


Fig. 2 -Flutuação dos valores de clorofila"a" obtidos para o perifiton do Rio Âncora (em lâminas de vidro).

4.2-Matéria orgânica

Os valores de matéria orgânica nas lâminas (em peso seco) oscilaram de 1840 µg / dm^2 (ANC1 - Setembro 1991) a 63100 µg /dm^2 (ANC6 - Maio 1992), como pode vêr-se na fig. 3. Este valor mais elevado, quase o dobro dos mais altos obtidos nas outras estações, deve ser consequência da pouca corrente existente no local na época da colheita.

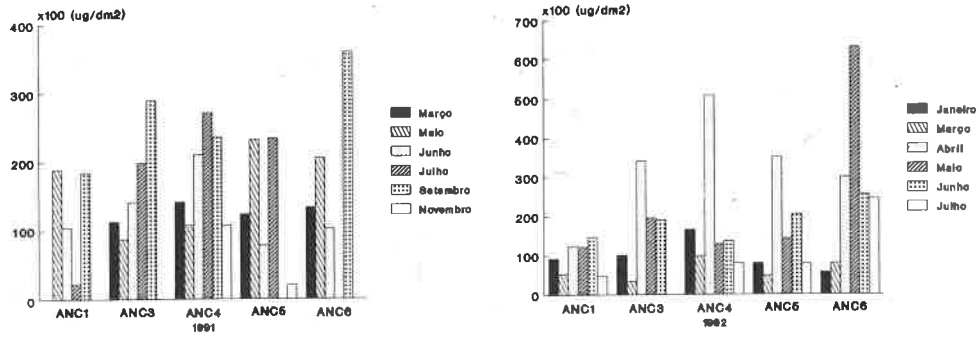


Fig. 3 - Flutuação dos valores de matéria orgânica obtidos no perifiton do Rio Âncora (em lâminas de vidro).

4.3-Índice autotrófico

Este parâmetro limnológico variou de 9 a 1051 respectivamente em ANC5 (Março 1992) e ANC6 (Maio 1992). Se analisarmos a variação deste índice vemos que foi muito irregular, com valores extremamente baixos e outros muito altos, para um rio com as características que o Rio Âncora apresenta. Os valores mais elevados não são consequência da existência de uma poluição orgânica, mas resultaram das concentrações muito baixas que a clorofila " a " com frequência registou, o que demonstra a grande dificuldade que surge na aplicação de índices deste tipo, que podem apresentar valores elevados em situações muito diferentes.

4.4-Composição da comunidade perifitónica

4.4.1-Algas

As Diatomáceas como já referimos foram o grupo de algas mais importante do perifiton do Rio Âncora. A sua variação foi registada nos gráficos da fig. 4 . A densidade deste grupo variou de 37300 / dm^2 em ANC3 (Setembro 1991) a 927400 / dm^2 em ANC6 (Maio 1991). Neste pico de Diatomáceas a espécie *Achnanthes minutissima* dominou com 809600 / dm^2. As Diatomáceas foram dominantes em todas as colheitas e ao longo de todo o sistema lótico em estudo e, por essa razão, foram consideradas como o elemento estrutural mais importante do perifiton do Rio Âncora. Este grupo caracterizou-se por uma boa diversidade específica, tendo sido identificadas 44 espécies. Em alguns casos houve dominância nítida de certas espécies, como por exemplo :
Achnanthes minutissima
Eunotia pectinalis
Eunotia pectinalis var. minor
Peronia fibula
Surirella linearis
Surirella linearis var. constricta

Estas e outras espécies de Diatomáceas presentes no perifiton do Rio Âncora são típicas de águas com uma certa corrente, bem oxigenadas e, sobretudo de meios oligotróficos.

Não queremos deixar de referir que este trabalho foi realizado em dois anos pouco pluviosos, mesmo considerados de seca, o que apesar das boas condições que este rio apresenta, deixou algumas marcas. Assim, em certas ocasiões verificou-se nas lâminas uma grande deposição de matéria orgânica e, as tabelas do estudo das BACILLARIOPHYCEAE, mostram que em Março e Abril de 1992 se registou uma quebra grande na diversidade específica, tendo sido registados valores mais elevados de densidade para um número reduzido de espécies em detrimento de outras.

Dos outros grupos algais os que mais se destacaram foram: CHLOROPHYCEAE, CHRYSOPHYCEAE e CRYPTOPHYCEAE que estiveram representadas pelas espécies da tabela III. Destes, o mais abundante foi o das Clorofíceas, que em Março de 1992 representou uma grande parte da colonização das lâminas, com evidência para as espécies *Coleochaete soluta* e

Coleochaete scutata. Estas espécies deverão estar relacionadas com os valores máximos de clorofila "a" que se registaram na data atrás referida.

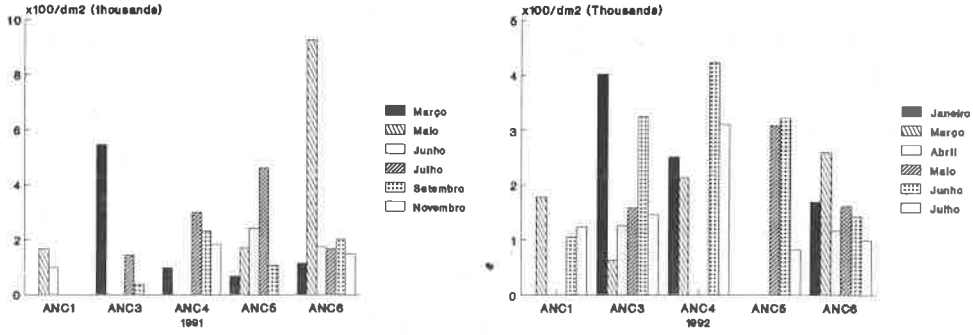


Fig. 4 - Variação dos valores da densidade de Diatomáceas do perifiton do Rio Âncora obtidos em lâminas de vidro

4.4.2-Protozoários

Deste grupo foram identificadas 6 espécies de RHIZOPODA e 4 de CILIOPHORA (tabela IV.). Não foram muito frequentes estes microorganismos nas lâminas e, por outro lado, nunca apresentaram grandes densidades, de tal modo que apenas fizemos o seu estudo qualitativo. As espécies identificadas, apesar de representadas por um número reduzido de indivíduos, o que reduz muito a informação, são normalmente associadas a meios oligossapróbios ou mesossapróbios (FOISSNER, 1988).

5-CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos a nível do perifiton permitem-nos tecer algumas considerações sobre a qualidade de água que o Rio Âncora apresenta.

Constatamos que a comunidade algal é principalmente constituída por Diatomáceas que se caracterizam por uma grande diversidade específica e, mais ainda, que algumas das espécies presentes são associadas a meios oligotróficos.

Esta boa colonização de Diatomáceas, durante o período de estudo, é típica de sistemas lóticos com boa qualidade de água (GALVIN - CHABRIÈRE et CAZAUBON, 1983). Por outro lado, reforçando o que afirmamos anteriormente, os outros grupos algais só esporadicamente se desenvolveram e nunca com altas densidades.

Quanto aos Protozoários foram pouco abundantes e as espécies que mais se destacaram pertencem aos Rizópodes e algumas delas aparecem associadas a meios oligossapróbios ou ß - mesossapróbios.

Todos estes resultados, que aliás foram confirmados pelos dados obtidos para os parâmetros químicos (CUNHA, em publ.), zooplancton (COELHO,1994) e para a ictiofauna (FORMIGO, 1994), permitem afirmar de modo seguro que o Rio Âncora possui uma óptima qualidade de água, que será essencial preservar desde já, para que se possa no futuro proceder à sua mais adequada gestão.

6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.P.H.A., 1976 - *Standard methods*. 14th.ed. American Public Health Association, Washington D. C.

COELHO, M., 1994 - Cladocera e copepoda (CRUSTACEA) do Rio Âncora e sua relação com a qualidade da água. 4ª *Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente* (actas), **vol. III** : 37/42.

COLLINS, G. B. and WEBER, E. C., 1978 - Phycoperiphyton (algae) as indicators of water quality. *Trans. Amer. Micros. Soc.*, **97** (1) : 36/43.

CUNHA, M. J. - em publicação.

DESCY, J. P., 1973 - La végétation algale benthique de la Meuse Belge et ses relations avec la pollution des eaux. *Lejeurnia n. s.*, **66** : 62pag.

DESCY, J. P., 1979 - A new approach to water quality estimation using diatoms. *Nova Hedw. Bech.*, **64** : 305/ 323.

DESCY, J. P., 1983 - Les communautés algales de la Haute Meuse Belge et la qualité de ses eaux . un bilan á l 'automne 1981. *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg.* **116** : 31/50.

DEVAUX, J., MILLERIOUX, G. et AMBLARD, C., 1983 - Échantillonage du phytoplancton lacustre , in *Frontier*, Stratégies d'échantillonage en Ecologie . Masson Coll. Ecologie, **17**: 291/310.

FOISSNER, W., 1988 - Taxonomic and nomenclatural revision of Sladecek's list of Ciliates (Protozoa - Ciliophora) as indicators of water quality. *Hydrobiologia*, **166**: 1/64.

FORMIGO, N., et al, 1994 - Algumas características da ictiofauna da bacia hidrográfica do Rio Âncora. *4.ª Conferência Nacional Nacional Sobre a Qualidade doAmbiente* (actas), **vol. III** : 11/15.

GALVIN, CHABRIÈRE et CABAUZON, 1983 - Étude du périphyton d'un secteur pollué d´une rivière varoise, Argens. Évolution spatiale du peuplement algal en périod d´intense pollution. *Annls. Limnol.*, **19** (3) : 169/178.

GIL, C., 1988 - *Estudo ecológico das Diatomáceas dos rios Águeda, Agadão e Alfusqueiro* - Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtençãodo grau de doutor em Biologia. 389 páginas.

SLADECEK, V., 1973 - System of water quality from the biological point of view. *Ergebn. Limnol.*, **7 - I - IV** :1/218.

SLADECKOVA, A., 1962 - Limnological investigation methods for the periphyton (" Aufwuchs") community. *Bot. Rev.* , **28** : 286/356.

SLADECKOVA, A. & SLADECEK V., 1977 - Periphyton as indicator of the Reservoir Water Quality. II - Pseudoperiphyton. *Ergebn. Limnol.*, **9** : 177/191.

WATANABE, T., 1985 - *Étude de la relation entre le périphyton et la qualité de l' eaux des rivières : utilisation de bioessais "in situ" (substrats artificiels) pour caractériser l' état de pollution des eaux.* Thése presentée devant l´Université Paul Sabatier de Toulouse (Sciences - Hydrobiologie) 127 pages.

TABELA I - Valores obtidos para os parâmetros biológicos no Rio Âncora.

		CLOR."a" ug/dm2	MAT.ORG. ug/dm2	nºDIAT.x10 0 dm2	IND.AUT.
1991					
	ANC1				
	ANC3	74	11300	5460	153
MARÇO	ANC4	0	14150	980	
	ANC5	15	12300	681	820
	ANC6	25	13350	1154	534
	ANC1	19	18900	1665	995
	ANC3	19	8700		458
MAIO	ANC4	0	10700		
	ANC5	71	23200	1707	327
	ANC6	44	20500	9274	466
	ANC1	18	10460	995	581
	ANC3	42	14100		336
JUNHO	ANC4	20	21000		1050
	ANC5	18	7800	2414	433
	ANC6	33	10200	1738	309
	ANC1	0	2250		
	ANC3	34	19800	1451	582
JULHO	ANC4	32	27100	3007	847
	ANC5	30	23400	4615	780
	ANC6	10		1672	
	ANC1	0	1840		
	ANC3	45	28900	373	642
SETEMBRO	ANC4	75	23640	2323	315
	ANC5	12		1063	
	ANC6	54	35900	2037	665
	ANC1	0			
	ANC3	0			
NOVEMBRO	ANC4	38	10710	1831	282
	ANC5	10	2000		200
	ANC6	31		1478	

TABELA II - Valores obtidos para os parâmetros biológicos no Rio Âncora

		CLOR."a" ug/dm2	MAT.ORG. ug/dm2	nºDIAT.x10 0 dm2	IND.AUT.
1992					
	ANC1	41	9200		224
	ANC3	251	10150	4019	40
JANEIRO	ANC4	150	16600	2517	110
	ANC5	20	8000		400
	ANC6	143	5650	1703	40
	ANC1	527	5270	1782	10
	ANC3	76	3440	627	45
MARÇO	ANC4	155	9950	2136	64
	ANC5	533	4800		9
	ANC6	310	8050	2599	26
	ANC1	30	12400		413
	ANC3	172	34200	1254	198
ABRIL	ANC4	79	50900		644
	ANC5	242	35100		145
	ANC6	143	30000	1173	209
	ANC1	0	12200		
	ANC3	20	19600	1584	980
MAIO	ANC4	20	12900		645
	ANC5	286	14300	3086	50
	ANC6	60	63100	1623	1051
	ANC1	21	14600	1065	695
	ANC3	100	19000	3247	190
JUNHO	ANC4	18	13700	4233	761
	ANC5	32	20500	3219	640
	ANC6	58	25500	1434	440
	ANC1	10	4800	1242	480
	ANC3	43		1468	
JULHO	ANC4	19	8000	3115	421
	ANC5	32	7900	840	247
	ANC6	32	24500	991	765

TABELA III - Lista das espécies algais identificadas no perifiton do Rio Âncora (excepto Diatomáceas).

CHLOROPHYCEAE

Cilindrocystis crassa
Closterium kutzingii
Closterium setaceum
Coleochaete scutata
Coleochaete soluta
Cosmarium bioculatum
Micrasterias cruz-melitensis
Penium margaritaceum
Planktosphaeria gelatinosa
Scenedesmus acutus
Scenedesmus ecornis
Scenedesmus platydiscus
Staurastrum alternans
Staurastrum cuspidatum
Staurastrum punctulatum
Stichococcus sp.

CHRYSOPHYCEAE

Dinobryon divergens
Synura uvella

CRYPTOPHYCEAE

Cryptomonas erosa
Cryptomonas ovata

TABELA IV - Lista das espécies de Protozoários presentes no perifiton do Rio Âncora.

PROTOZOA

Arcella discoides
Arcella megastoma
Arcella vulgaris
Amoeba sp.
Centropyxis aculeata
Centropyxis arcelloides
Ophrydium versatile
Spathidium spathula
Tachysoma pellionellum
Vorticella campanula

ENSAIO DE PRODUÇÃO EM AQUACULTURA DE AMÊIJOA-BOA, *Ruditapes decussatus* (L.), NA RIA DE AVEIRO: SISTEMAS DE PRODUÇÃO E IMPACTO AMBIENTAL

A. C. ROCHA (1); M. H. MOREIRA (2); M. R. CUNHA (3)

RESUMO: Este trabalho foi realizado durante um ano num estabelecimento para engorda de *Ruditapes decussatus* onde foram utilizadas redes para protecção contra a predação. Teve como objectivos a avaliação do desempenho da amêijoa-boa num lote com protecção e num outro sem protecção, e dos efeitos da produção sobre o ambiente sedimentar e as comunidades bentónicas. Verificou-se uma degradação da qualidade do ambiente na zona de produção, mais pronunciada sob a rede, a qual foi detectada pelo declínio do potencial redox e pela proliferação de espécies oportunistas. Diversos indicadores do desempenho da espécie cultivada indicam que a amêijoa esteve sujeita a condições ambientais adversas, tendo a população com protecção sido a mais afectada. Este estudo sugere que a utilização prolongada de redes induz o enriquecimento orgânico, ao favorecer o crescimento excessivo de macrófitas, sendo esta situação difícil de controlar pelos métodos de maneio usuais.

Palavras-chave: *Ruditapes decussatus* (L.), Aquacultura, Impacto ambiental, Ria de Aveiro.

INTRODUÇÃO

A amêijoa-boa, *Ruditapes decussatus* (L.), é um bivalve estuarino com larga distribuição geográfica, desde as Ilhas Britânicas até ao Senegal e no Mediterrâneo [21]. Devido ao seu potencial económico, a produção de amêijoa-boa em aquacultura tem despertado elevado interesse. A recente concessão de áreas para o cultivo de bivalves na Ria de Aveiro veio possibilitar a produção de amêijoa-boa neste sistema lagunar. O planeamento da actividade aquícola tem muitas vezes negligenciado os problemas da sustentabilidade da produção e os eventuais impactos desta actividade, nomeadamente os devidos à utilização de estruturas para o cultivo de bivalves [19]. No presente trabalho estudaram-se as consequências da engorda de amêijoa-boa numa zona onde foram utilizadas redes horizontais como protecção contra a predação. O principal objectivo consistiu na avaliação do desempenho de populações sob duas condições de cultivo, *i.e.*, com e sem protecção por rede. Procurou-se, ainda, determinar os efeitos da produção sobre o ambiente sedimentar e as comunidades bentónicas. O estudo foi realizado numa zona restrita, minimizando-se, assim, a interferência de factores associados à variabilidade ambiental.

(1) Mestre em Ciências das Zonas Costeiras; (2) Professora Associada; (3) Assistente. Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro.

MATERIAL E MÉTODOS

O estabelecimento para engorda de *R. decussatus* situa-se num banco da zona entre-marés na secção jusante do Canal de Mira (Fig. 1). Desde o início do cultivo (Junho de 1992), foram utilizadas redes horizontais para protecção contra a predação [20]. Cerca de 50.000 indivíduos foram "semeados" a uma densidade aproximada de 200 ind m^{-2}, distribuídos por 13 lotes (25mx0,75m) numa área total de 500 m^2 (Fig. 2). Cada lote foi coberto com rede de plástico de malha quadrada de 5 mm. O elevado crescimento de vegetação de macrófitas sobre as redes foi controlado por meio de raspagem periódica (quinzenal na Primavera), tendo a biomassa "raspada" sido transferida para as áreas livres entre as redes. Este foi o único maneio realizado durante o cultivo. Devido a sinais preocupantes no desempenho do efectivo animal, as redes de protecção foram removidas em Maio/Junho de 1993.

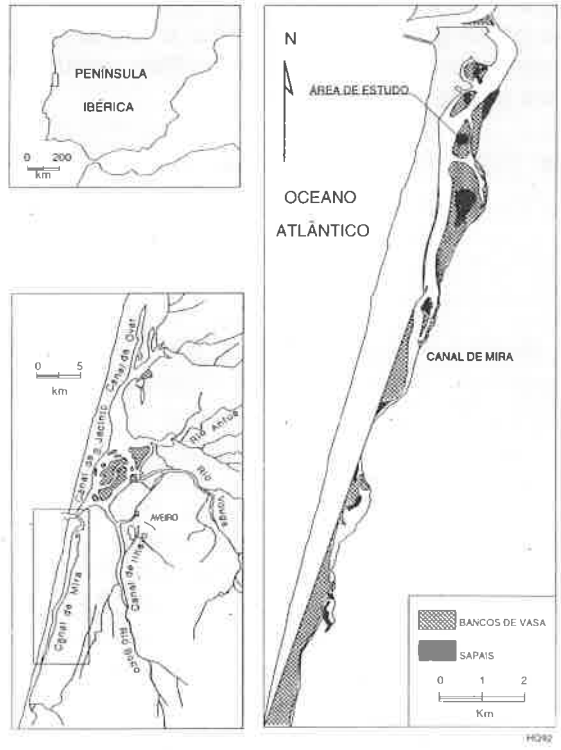


Fig. 1 - Localização da área de estudo.

O acompanhamento da produção decorreu entre Novembro de 1992 e Novembro de 1993, tendo sido avaliado o desempenho da amêijoa num lote com protecção por rede (CPCP) e num outro sem protecção (CPSP). Neste

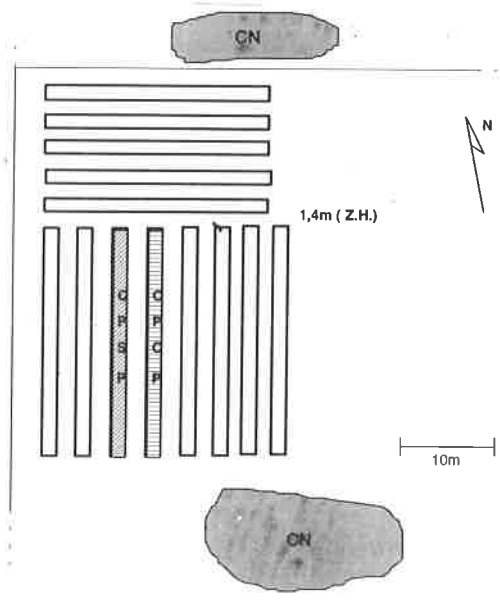


Fig. 2 - Distribuição dos lotes "semeados" no terreno de produção, com indicação dos locais de amostragem. CPSP - Comunidade de Produção Com Protecção; CPCP - Comunidade de Produção Sem Protecção; CN - Comunidade Natural.

último, a rede foi removida aquando do início do estudo. O desempenho de cada população foi avaliado mensalmente (30 indivíduos/amostra) pelo crescimento da concha e pela evolução do peso seco livre de cinzas (PSLC), do índice de condição, da percentagem de água na carne e da profundidade dos indivíduos no sedimento. Na população da CPSP foi ainda determinada a densidade ao longo do ano. A macrofauna bentónica foi amostrada mensalmente nas comunidades de produção ($6x0,01m^2$) e trimestralmente ($16x0,01m^2$) em áreas naturais (CN) situadas a cerca de 10m do limite da zona de produção (Fig. 2). Os parâmetros físico-químicos estudados incluiram a temperatura e a salinidade da água retida em baixa-mar à superfície do sedimento, a temperatura máxima e mínima e o potencial redox do sedimento à sub-superfície (≈1cm), bem como a granulometria e o conteúdo em matéria orgânica do sedimento. O índice de condição (IC) foi calculado pela equação 1, onde P = PSLC (mg), C = comprimento da concha (mm) e b = 3,0364 [6,15].

$$IC = 100 \times (P/C^b) \qquad \text{(Eq. 1)}$$

A comparação da macrofauna entre as diferentes áreas de estudo foi efectuada com base em métodos univariados [12] e multivariados [4].

RESULTADOS

1. Ambiente sedimentar

A salinidade da água retida em baixa-mar oscilou entre 16,1‰ (Outubro) e 34,5‰ (Julho). A temperatura máxima à sub-superfície do sedimento (19,4 a 32,0°C) foi superior à temperatura da água do mar durante todo o ano, tendo a diferença sido mais pronunciada no Verão (≈+16°C). A temperatura mínima à sub-superfície do sedimento (7,4 a 17,0°C) foi idêntica à da água do mar durante o Verão e inferior no Inverno e início da Primavera (≈-5°C).

O potencial redox nas áreas CPCP e CPSP não diferiu significativamente ($p>0,05$), pelo que os dados foram agrupados e a área referenciada como CPSP/CPCP (Fig. 3). Os valores médios do potencial redox mais elevados foram registados, em todos os locais, em Fevereiro. O valor mais baixo ocorreu na zona entre redes, em Junho. A comparação estatística do potencial redox entre os locais revelou a existência de uma diferença significativa ($p<0,05$) entre CPSP/CPCP e CN, de Abril a Outubro, tendo CPSP/CPCP apresentado sempre valores mais baixos.

A análise granulométrica do sedimento revelou valores da fracção silto-argilosa (>=4Φ) entre 25 e 75%, o que permite a sua classificação como vasa arenosa [8]. O teor médio em matéria orgânica foi de 4,0%.

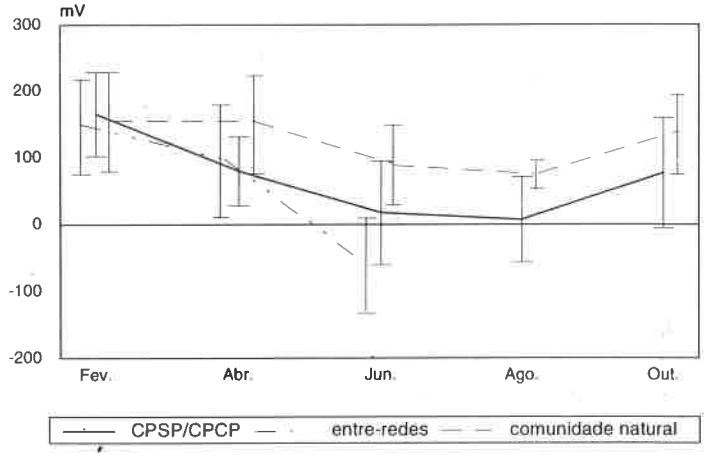


Fig. 3 - Evolução temporal da média e desvio padrão (barras verticais) do potencial redox à sub-superfície do sedimento nos locais de estudo.

2. Variáveis biológicas de *R. decussatus*

A concha da população da CPSP cresceu em média 7,8mm, num ano, e a da população da CPCP cresceu em média 2,6mm entre Novembro de 1992

e Maio de 1993 (Fig. 4). O crescimento foi muito lento ou virtualmente nulo de Novembro a Fevereiro e de Maio a Agosto. O PSLC médio (Fig. 5) apresentou variações acentuadas ao longo do ano, tendo a população da CPSP apresentado dois períodos de aumento de peso, um de Fevereiro até Maio e o outro de Julho a Setembro.

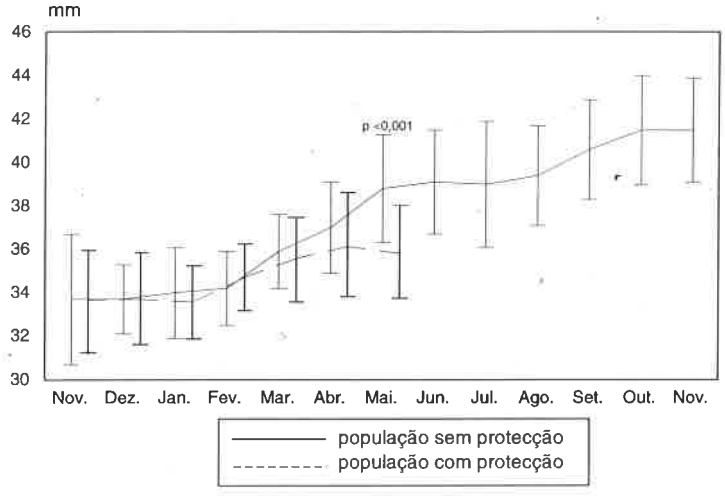


Fig. 4 - *R. decussatus*: Média e desvio padrão (barras verticais) do comprimento da concha (mm) nas duas populações (CPSP e CPCP), ao longo do tempo. Nas ocasiões em que as duas populações foram amostradas simultaneamente representam-se as diferenças significativas entre as médias.

Em ambas as populações, o índice de condição foi máximo no início do estudo (0,87 - Novembro 1992). Posteriormente, e embora tendo apresentado um pico "primaveril" (0,84 - Março), a condição decresceu acentuadamente. Na população da CPSP o valor mais baixo foi observado em Julho (0,61), mês de desova nesta espécie [1,18]. Após uma recuperação em Setembro (0,85), a condição voltou a diminuir com a entrada do Outono (0,68 - Novembro 1993). No final do período de estudo, a condição na população da CPSP era significativamente inferior à registada um ano antes [15]. Verificaram-se variações temporais significativas do valor médio da percentagem de água na carne ($p<0,05$), tendo a população da CPSP registado o valor máximo em Junho (84,5%) e o mínimo em Setembro (81,3%). Na população da CPSP, a correlação entre os valores médios do índice de condição e da percentagem de água na carne ao longo do ano (Fig. 6) foi negativa e altamente significativa ($r=-0,7892$; $p<0,005$).

Comparando as duas populações, verificou-se que o comprimento, em Maio, o PSLC da carne, a partir de Abril, e a condição, em Dezembro e a partir de

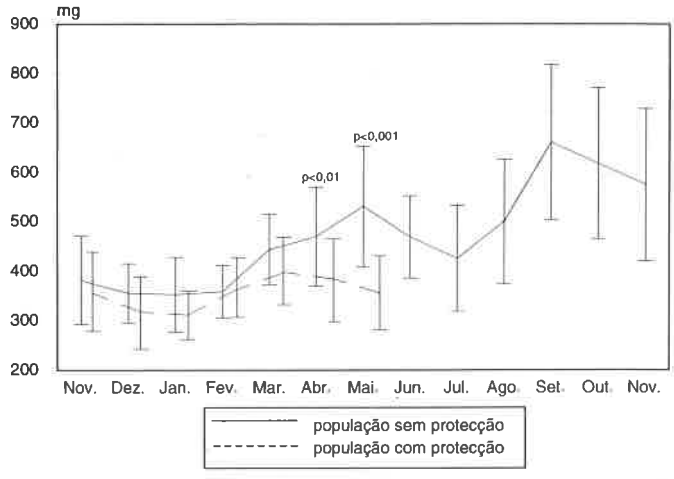


Fig. 5 - *R. decussatus*: Média e desvio padrão (barras verticais) do PSLC da carne (mg) nas duas populações (CPSP e CPCP), ao longo do tempo. Nas ocasiões em que as duas populações foram amostradas simultaneamente representam-se as diferenças significativas entre as médias.

Abril, foram significativamente ($p<0,05$) mais baixos na população da CPCP do que na CPSP. Pelo contrário, a população da CPCP apresentou teor de água na carne significativamente mais elevado ($p<0,05$), em Dezembro e a partir de Fevereiro [15]. Estes resultados mostram que as diferenças entre as duas populações foram mais pronunciadas relativamente à percentagem de água na carne do que ao comprimento, PSLC e índice de condição.

A evolução da densidade na população da CPSP caracterizou-se por uma clara tendência decrescente (significância da regressão: $p<0,001$), que não foi uniforme ao longo do tempo. Até Maio de 1993, a estimativa da densidade oscilou entre 204 e 113 ind m^{-2}, sem uma clara evolução temporal ($p>0,05$). A partir de Junho de 1993, variou entre 71 e 28 ind m^{-2}, com uma tendência decrescente ($0,10>p>0,05$). Os dois períodos foram separados por uma redução acentuada da densidade entre Maio e Junho de 1993 [15].

Verificaram-se diferenças temporais ($p<0,05$) na profundidade a que os indivíduos se encontravam [15]. Na CPSP os animais atingiram a maior profundidade (≈6 cm) em Fevereiro e a aproximação máxima à superfície verificou-se em Abril, Julho, Agosto e Novembro (≈3 cm). Nos meses de Julho e Agosto foram recolhidos animais à superfície. Na CPCP a profundidade média dos indivíduos acompanhou de perto a observada na CPSP, exceptuando o mês de Maio, ocasião em que se aproximaram mais da superfície. Nesta zona foram recolhidos animais à superfície em Abril e Maio, três meses antes do registado na CPSP.

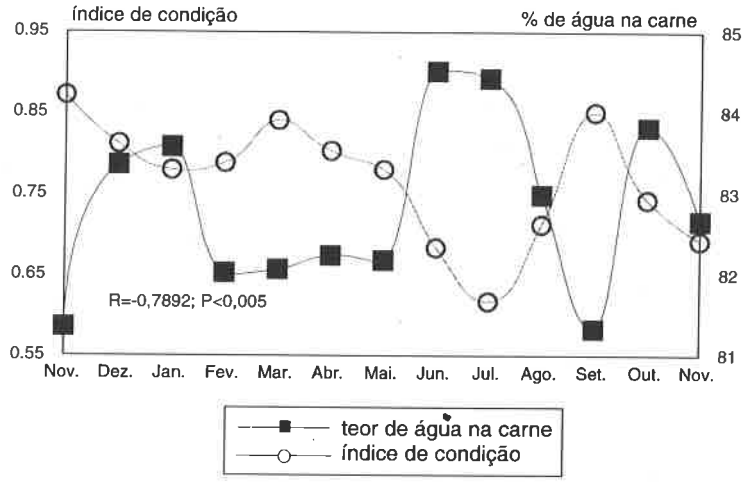


Fig. 6 - *R. decussatus*: Evolução temporal dos valores médios do índice de condição e da percentagem de água na carne na população sem protecção.

3. Comunidades de macrofauna bentónica

Foram identificados 60 *taxa*, não tendo sido verificadas variações espaciais ou temporais pronunciadas da riqueza específica [15]. A abundância total (Fig. 7) variou de modo acentuado, tendo oscilado entre 14417 ind m^{-2} na CPCP, em Março, e 1250 ind m^{-2} na CN, em Novembro de 1993. A abundância foi, sistematicamente, cerca de 2 a 5 vezes mais elevada na CPCP do que na CPSP, enquanto que na CPSP e na CN foi da mesma ordem de grandeza. Os valores máximo (152g m^{-2}) e mínimo (43g m^{-2}) de biomassa total (PSLC) foram observados na CN em Fevereiro e Novembro de 1993, respectivamente. As duas comunidades de produção apresentaram valores de biomassa da mesma ordem de grandeza. Os anelídeos dominaram na CPCP, tendo atingido um máximo de 95% em Março. A dominância por moluscos diminuiu concomitantemente, não tendo os restantes filos tido grande expressão. Os valores de dominância por anelídeos na CPSP apenas se aproximaram dos observados na CPCP entre Fevereiro e Maio, tendo sido nos meses anteriores inferiores a metade dos observados na CPCP [15].

A ordenação realizada pelo método MDS [5] (Fig. 8) ilustra as dissimilaridades estruturais significativas ($p<0,05$, ANOSIM [4]) entre CPSP, CPCP e CN. As principais espécies discriminantes (responsáveis pelas dissimilaridades entre CPCP e CN e entre CPSP.e CN) representam-se na figura 9.

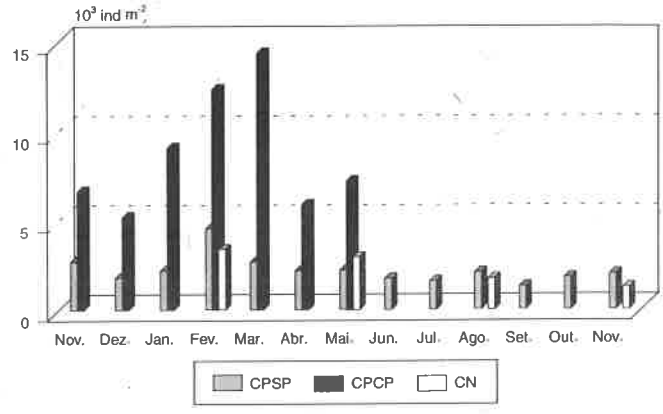


Fig. 7 - Abundância total (10^3 ind m^{-2}) na CPSP, CPCP e CN, em cada ocasião de amostragem.

A maioria das espécies discriminantes entre as comunidades de produção e a CN são comuns. Em Fevereiro, as comunidades de produção distinguiram-se da CN pela elevada abundância de anelídeos detritívoros de pequenas dimensões, particularmente *Tharix marioni* (CPSP: 2733 ind m^{-2}; CPCP: 9000 ind m^{-2} *vs.* CN: 413 ind m^{-2}) e, em menor grau, *Heteromastus filiformis*

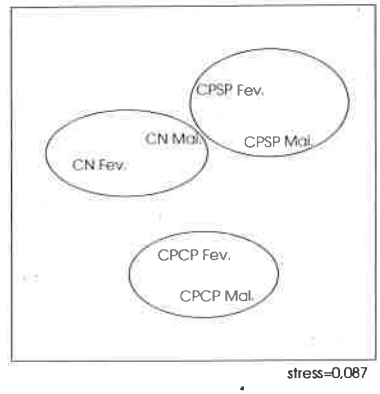


Fig. 8 - MDS bidimensional sobre a abundância da macrofauna bentónica das comunidades estudadas, nas ocasiões em que estas foram amostradas simultaneamente.

e *Tubificoides benedeni*, e pela reduzida abundância de *Cardium edule*, um filtrador (CPSP: 283 ind m^{-2}; CPCP: 417 ind m^{-2} *vs.* CN: 1969 ind m^{-2}). Em Maio, passaram a ter maior relevo na discriminação entre comunidades espécies filtradoras, como *C. edule* (CPSP: 100 ind m^{-2}; CPCP: 17 ind m^{-2} *vs.*

CN: 956 ind m^{-2}) e *R. decussatus*, apenas presente nas comunidades de produção, enquanto que *T. marioni* se manteve como o mais importante detritívoro discriminante (CPSP: 817 ind m^{-2}; CPCP: 4300 ind m^{-2}; CN: 644 ind m^{-2}).

Análises de similaridade entre a CPSP e a CN em Agosto e Novembro revelaram que estas comunidades convergiram no final do período de estudo ($p>0,05$, ANOSIM [4]) [15].

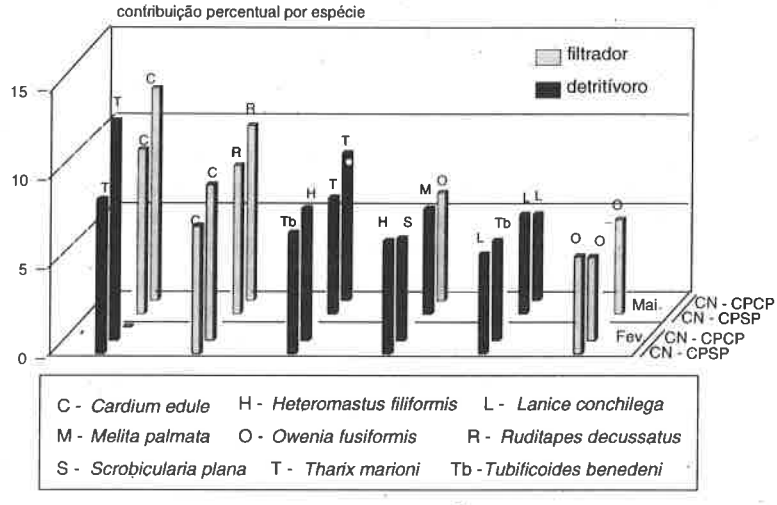


Fig. 8 - Principais espécies responsáveis pelas dissimilaridades entre a estrutura das comunidades de produção e da CN, em Fevereiro e Maio (SIMPER, [4]). As espécies representadas contribuem para a explicação de 40% das dissimilaridades.

Uma análise da similaridade entre as duas comunidades de produção revelou diferenças significativas ($p<0,05$, ANOSIM [4]), tendo a maioria das espécies discriminantes, essencialmente detritívoros, apresentado maior abundância na CPCP, como, por exemplo, *T. marioni* (CPSP: 995 ind m^{-2}; CPCP: 5479 ind m^{-2}) e *T. benedeni* (CPSP: 227 ind m^{-2}; CPCP: 851 ind m^{-2}) [15].

DISCUSSÃO

A partir da Primavera de 1993, a camada superficial do sedimento na zona de produção de amêijoa-boa apresentou potencial redox mais baixo do que o registado na CN. Este fenómeno localizado parece ter estado relacionado com o maneio utilizado no controlo do crescimento de macrófitas sobre as redes de protecção, o qual conduziu à acumulação de quantidades

consideráveis de matéria orgânica na zona de produção. A sua decomposição terá estado na origem da degradação do ambiente sedimentar. Efeitos semelhantes têm sido verificados em sedimentos sob o efeito de enriquecimento orgânico [*e.g.*, 14] e em experiências laboratoriais com detritos vegetais [7].

O crescimento da concha da população de amêijoa da CPSP foi idêntico aos mais elevados obtidos, em condições de cultivo, noutras localizações geográficas, nomeadamente nas Ilhas Britânicas [21], Galiza [3] e Mediterrâneo [2,17]. O crescimento foi muito reduzido no Inverno e no ínicio do Verão. Nestas épocas, e em particular no início do Verão, verificaram-se perdas no peso da carne, que conduziram a uma condição mínima no período estival, fenómeno não observado noutras áreas [9,16,21]. O início deste período de baixa condição foi coincidente com a época em que se detectou uma mortalidade elevada, o que aponta para uma relação entre estes fenómenos. A elevada mortalidade total (cerca de 75% da população original) e o facto de a população da CPSP ter apresentado condição mais reduzida no final do período de estudo sugerem que esta esteve sujeita a condições ambientais globalmente adversas, para as quais terão contribuído os efeitos do maneio e o tipo de sedimento (vasa arenosa). Estudos no Mediterrâneo indicam que a produção desta espécie é favorecida em sedimentos arenosos comparativamente aos vasosos [6]. A instalação de condições redutoras no sedimento da zona de produção, desde meados da Primavera, e a ocorrência de amêijoas à superfície constituem indícios de que se verificou hipóxia nesta zona [10,11].

O desempenho das duas populações de amêijoa diferiu, consideravelmente, no final do período em que a população da CPCP existiu. Em Maio, esta população apresentou menor comprimento, peso e condição mais baixos, e maior teor de água na carne, o que revela que as condições ambientais sob a rede de protecção foram particularmente adversas. A variável que primeiro exibiu diferenças entre as duas populações foi o teor de água na carne. O elevado teor verificado na população da CPCP poderá ter estado relacionado com um período de deficiência alimentar, fenómeno observado em experiências laboratoriais com peixes [9]. Deste modo, a filtração teria sido directamente limitada pela rede de protecção.

A abundância total na CPCP foi muito mais elevada do que nas duas outras comunidades, e de forma mais pronunciada no final do Inverno. O aumento da abundância na CPCP, entre Novembro de 1992 e Março de 1993, e o incremento da dominância por anelídeos resultaram da proliferação de anelídeos de pequenas dimensões. Este tipo de fenómeno é frequentemente associado a situações de perturbação por enriquecimento orgânico [12,13].

No período em que a CPCP existiu, foi possível distinguir três comunidades. As comunidades de produção apresentaram-se perturbadas relativamente à CN, no Inverno e na Primavera. Nas comunidades de produção, e de forma

mais pronunciada na CPCP, os anelídeos detritívoros foram mais abundantes do que na CN. Estas diferenças foram mais acentuadas no Inverno, tendo *T. marioni*, *T. benedeni* e *H. filiformis* sido as principais espécies responsáveis pelas diferenças observadas. Elevadas abundâncias destas duas últimas espécies são características de situações de enriquecimento orgânico [12,13]. *Cardium edule* encontrou-se com menor abundância nas comunidades de produção do que na CN, tendo esta diferença sido mais pronunciada na Primavera, o que sugere uma relativa tolerância desta espécie ao enriquecimento orgânico. Após as redes terem sido retiradas, a CPSP e a CN convergiram.

A estrutura das duas comunidades de produção diferiu também, tendo-se revelado mais perturbada a CPCP, já que apresentou maior abundância de detritívoros. A pequena diferença na abundância de *C. edule* entre as duas comunidades de produção revela que esta espécie não terá sido particularmente afectada pela presença da rede e reforça a evidência sobre a sua tolerância ao enriquecimento orgânico. A crescente abundância de detritívoros, da comunidade natural para a comunidade sem protecção e desta para a comunidade com protecção, indica que terá ocorrido um gradiente de recursos alimentares detríticos na zona de produção. A dissimilaridade estrutural das comunidades de produção, observada desde Novembro de 1992 (cinco meses antes de se terem verificado diferenças significativas no crescimento da amêijoa), sugere que o estudo das comunidades bentónicas constitui um valioso auxiliar na gestão da actividade de produção de bivalves no meio sedimentar.

O facto de não se ter verificado mortalidade significativa da amêijoa desde a "sementeira" até ao início do estudo permite apoiar a utilização de redes de protecção na fase inicial de produção. Porém, tendo ocorrido evidência de que a sua utilização prolongada induziu a degradação do ambiente sedimentar na zona de produção e tendo esta sido acompanhada de pronunciados efeitos negativos no desempenho da espécie cultivada, aconselha-se a remoção das redes antes do início da Primavera seguinte. Por outro lado, os fenómenos observados sugerem que as perturbações ambientais descritas estiveram relacionadas com o crescimento de macrófitas sobre as redes de protecção e com a forma como o maneio para a sua limpeza foi realizado. Advoga-se, assim, que, em situações análogas, a biomassa "raspada" seja transportada para local distante da zona de produção e, de preferência, para terra.

BIBLIOGRAFIA

[1] BENINGER, P.G., LUCAS, A., 1984. Seasonal variations in condition, reproductive activity, and gross biochemical composition of two species of adult clam reared in a commom habitat: *Tapes decussatus* L. (Jeffreys) and

Tapes philippinarum (Adams & Reeve). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **79,** 19-37.

[2] BREBER, P., 1985. On-growing of the carpet-shell clam (*Tapes decussatus* (L.): two years' experience in Venice Lagoon. *Aquaculture* **44**, 51--56.

[3] CAMACHO, A.P., CUÑA, M., 1987. Cultivo experimental de *Venerupis decussata* y *Ruditapes philippinarum*, in *Actas del II Congreso Nacional de Acuicultura* , Ed. A. Landín, A. Cerviño. *Cuadernos Marisqueros* **12**, 353-358.

[4] CLARKE, K.R., 1993. Non-parametric multivariate analysis of changes in community structure. *Australian Journal of Ecology* **18**, 117-143.

[5] FIELD, J.G., CLARKE, K.R., WARWICK, R.M., 1982. A practical strategy for analysing multispecies distribution patterns. *Marine Ecology Progress Series* **8**, 37-52.

[6] GUELORGET, O., MAYERE, C., AMANIEU, M., 1980. Croissance, biomasse et production de *Venerupis decussata* et *Venerupis aurea* dans une lagune méditerranéenne, l'étang du Prévost à Palavas (Hérault, France). *Vie marine* **2**, 25-38.

[7] KEPKAY, P.E., ANDERSEN, F.Ø., 1985. Aerobic and anaerobic metabolism of a sediment enriched with *Spartina* detritus. *Marine Ecology Progress Series* **21**, 153-161.

[8] LARSONNEUR, C., 1977. La cartographie des dépots meubles sur le plateau continental français: méthode mise au point et utilisé en Manche. *Journal de Recherche Océanographique* **2**, 33-39.

[9] LUCAS, A., BENINGER, P.G., 1985. The use of physiological condition indices in marine bivalve aquaculture. *Aquaculture* **44**, 187-200.

[10] McLUSKY, D.S., 1989. *The estuarine ecosystem.* 2nd edition. Blackie & Son Ltd., Glasgow, London. 215 pp.

[11] MOREIRA, M.H., 1979. *Macoma balthica* (L.) in the Dee Estuary. Ph.D. Thesis, University of Salford. 249 pp.

[12] PEARSON, T.H., DUNCAN, G., NUTTALL, J., 1982. The Loch Eil project: Population fluctuations in the macrobenthos. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **56**, 305-321.

[13] PEARSON, T.H., ROSENBERG, R., 1978. Macrobenthic sucession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanography and Marine Biology Annual Review* **16**, 229-311.

[14] PEARSON, T.H., STANLEY, S.O., 1979. Comparative measurement of the redox potencial of marine sediments as a rapid means of assessing the effect of organic pollution. *Marine Biology* **53**: 371-379.

[15] ROCHA, A.C., 1995. Produção de amêijoa-boa, *Ruditapes decussatus* (L.), em aquacultura na Ria de Aveiro: interacções ambientais e auto--poluição. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de mestre em Ciências das Zonas Costeiras, Universidade de Aveiro. 116 pp.

[16] RODRIGUEZ, S., QUINTANA, R., LAMAS, L., AYENSA, G., VELASCO, F.J., PASCUAL, C., 1993. Étude comparative du cycle gamétogénique et composition biochimique de *Tapes decussatus* et *Ruditapes philippinarum* dans la Ría de Muros y Noya. *European Aquaculture Society Special Publication* **18**, 503-511.

[17] SHAFEE, M.S., 1989. The carpet-shell clam culture in Morocco. *European Aquaculture Society Special Publication* **10**, 233-234.

[18] SHAFEE, M.S., DAOUDI, M., 1991. Gametogenesis and spawning in the carpet-shell clam, *Ruditapes decussatus* (L.) (Mollusca: Bivalvia), from the Atlantic coast of Morocco. *Aquaculture and Fisheries Management* **22**, 203--216.

[19] TISDELL, C., 1991. Development of aquaculture and the environment: coastal conflicts, and giant clam farming as a case. *International Journal of Environmental Studies* **39**, 35-44.

[20] VALENCE, P., PEYRE, R., 1986. La culture de la palourde, in *Aquaculture*, vol.1, Ed. G. Barnabé. Technique et documentation, Lavoisier, Paris, pp 399-434.

[21] WALNE, P.R., 1976. Experiments on the culture in the sea of the butterfish *Venerupis decussata* L. *Aquaculture* **8**, 371-381.

A COMUNIDADE DE MACROINVERTEBRADOS BENTÓNICOS DO RIO ÂNCORA: CARACTERIZAÇÃO ECOLÓGICA E DA QUALIDADE DA ÁGUA

Jesus, T., Oliveira, M. J., Formigo N.[1]

Integrado no projecto NATO-PO-RIVERS (Actividade D - Caracterização Ecológica), foi estudada, durante um ano, a comunidade de macroinvertebrados bentónicos da bacia hidrográfica do Rio Âncora, através da recolha trimestral de amostras, com rede de mão, em 7 pontos. No presente trabalho é feita a caracterização desta comunidade (índices de diversidade e equitabilidade, variação espacio-temporal). São igualmente apresentados resultados relativos à variação espacio-temporal da qualidade da água ao longo do período de estudo, definida com base nos valores obtidos para três índices bióticos (Índice Biótico Belga, Índice Biótico Extendido e Índice Biótico Global). Com base nos resultados obtidos, são feitas algumas considerações sobre a relação custo/benefício dos métodos utilizados e sobre as perspectivas de evolução da qualidade da água desta bacia hidrográfica.

Palavras-chave: Macroinvertebrados bentónicos, Qualidade da água, Rio Âncora

INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do Rio Âncora é uma das poucas, em Portugal, que ainda não sofreu impacto significativo por parte das actividades humanas que nela se desenvolvem, com excepção do seu estuário.

A zona inicial do Rio Âncora, cuja nascente se situa na Serra d'Arga, é caracterizada por possuir quedas de água cujas margens são essencialmente ocupadas por pequenas explorações florestais. Depois da última queda de água importante, o Pincho, as características do rio e da paisagem circundante vão-se modificando: mantém-se durante quase todo o seu percurso uma alternância regular entre zonas de rápidos e zonas de remanso, sendo as margens ocupadas, predominantemente, por explorações agrícolas de pequena dimensão.

[1] Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - Praça Gomes Teixeira 4050 Porto

O Rio Âncora apresenta um regime muito irregular, passando de situações de grande caudal, no Inverno, para situações de reduzido caudal, no Verão, com variações consideráveis no nível das águas. Isto pode dever-se, entre outros factores, à natureza granítica da bacia hidrográfica (com uma fraca capacidade de retenção de águas freáticas) e às margens escavadas. Os seus tributários são, na sua maior parte, sazonais.

Uma metodologia alternativa para a monitorização da qualidade da água, no meio natural, é o recurso a indicadores biológicos, através do cálculo de índices que se baseiam na diferente sensibilidade dos seres vivos face às condições ambientais. Uma das comunidades mais utilizadas para o cálculo destes índices, são os macroinvertebrados bentónicos, nomeadamente devido:

- a uma maior facilidade de amostragem e identificação
- ao longo período de vida aquático, que permite a detecção de situações de poluição, não só pontuais, mas também crónicas
- à sua fraca mobilidade, sendo assim bons indicadores do seu habitat
- à grande variedade de nichos ecológicos que ocupam

MATERIAL E MÉTODOS

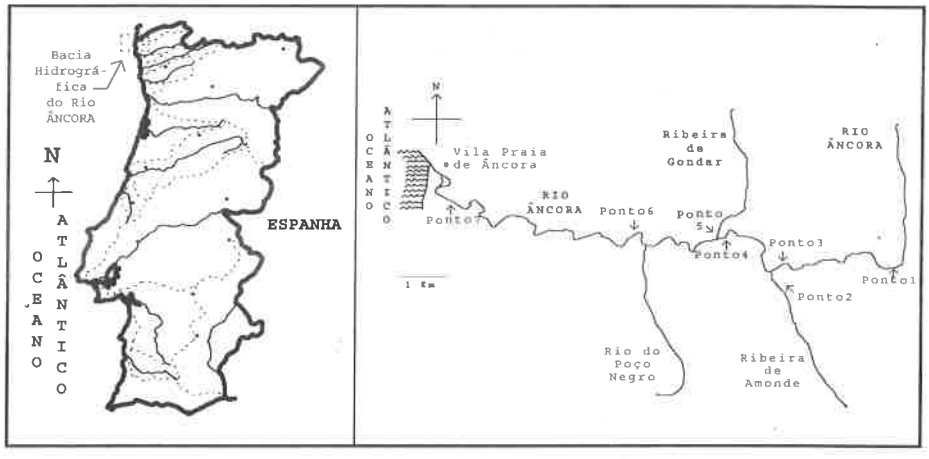
A recolha das amostras, utlizadas no presente trabalho, foi efectuada trimestralmente, entre Novembro de 1992 e Julho de 1992, em 5 pontos de amostragem ao longo do Rio Âncora e em dois tributários. (Figura 1). A não existência de dados referentes ao ponto 2, em algumas datas, deve-se ao seu carácter sazonal.

Para a amostragem dos macroinvertebrados bentónicos utilizou-se a rede de mão (De Pauw & Vanhooren,1983; Fontoura, 1985), com posterior lavagem, triagem e identificação dos indivíduos (Franson, 1992; Fontoura, 1985; Tachet,1980; Campaioli et al., 1994). Seguidamente, procedeu-se ao cálculo dos índices bióticos Global (AFNOR, 1985), Belga (De Pauw & Vanhooren,1983; Fontoura, 1985) e Extendido (Ghetti, 1986); dos índices de diversidade específica de Simpson e de Shannon & Weaver e do índice de equitabilidade de Pielou. (Reynolds, 1988)

Note-se que nem todos os indivíduos foram identificados até ao mesmo nível taxonómico, pois a sua identificação tem como finalidade, não tanto a caracterização das comunidades residentes, mas sobretudo a caracterização da qualidade biológica da água de cada um dos locais prospectados, por recurso ao cálculo de índices bióticos, em que os

indivíduos são agrupados segundo unidades funcionais, isto é, grupos de seres vivos com valências ecológicas idênticas.

Figura 1 - Mapa da bacia hidrográfica do Rio Âncora



APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tabela I - Número de indivíduos (N) e de unidades sistemáticas (n) encontrados em cada amostra de macroinvertebrados bentónicos

		ANC.1	ANC.2	ANC.3	Anc.4	ANC.5	ANC.6	ANC.7
Out 91	**n**	6	12	13	27	30	25	17
	N	46	504	35	693	1229	2534	184
Jan 92	**n**	31	20	30	32	33	33	23
	N	1532	2026	2555	924	1008	1425	1367
Abr 92	**n**	26		32	38	31	29	25
	N	1280		977	2440	1985	2562	1523
Jul 92	**n**	27		13	25	25	30	22
	N	1992		256	948	10976	2004	430

Figura 2 - Variação anual dos índices de diversidade e equitabilidade

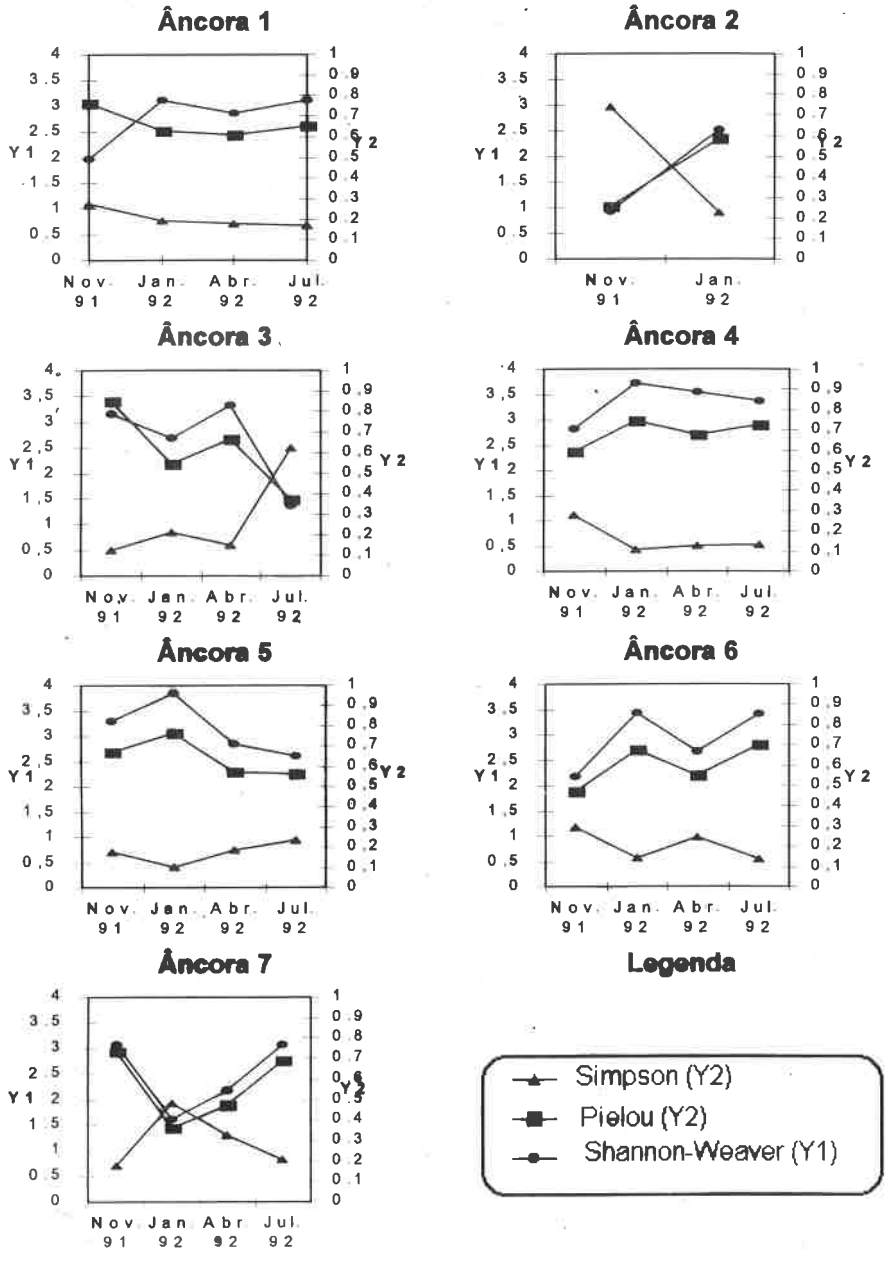
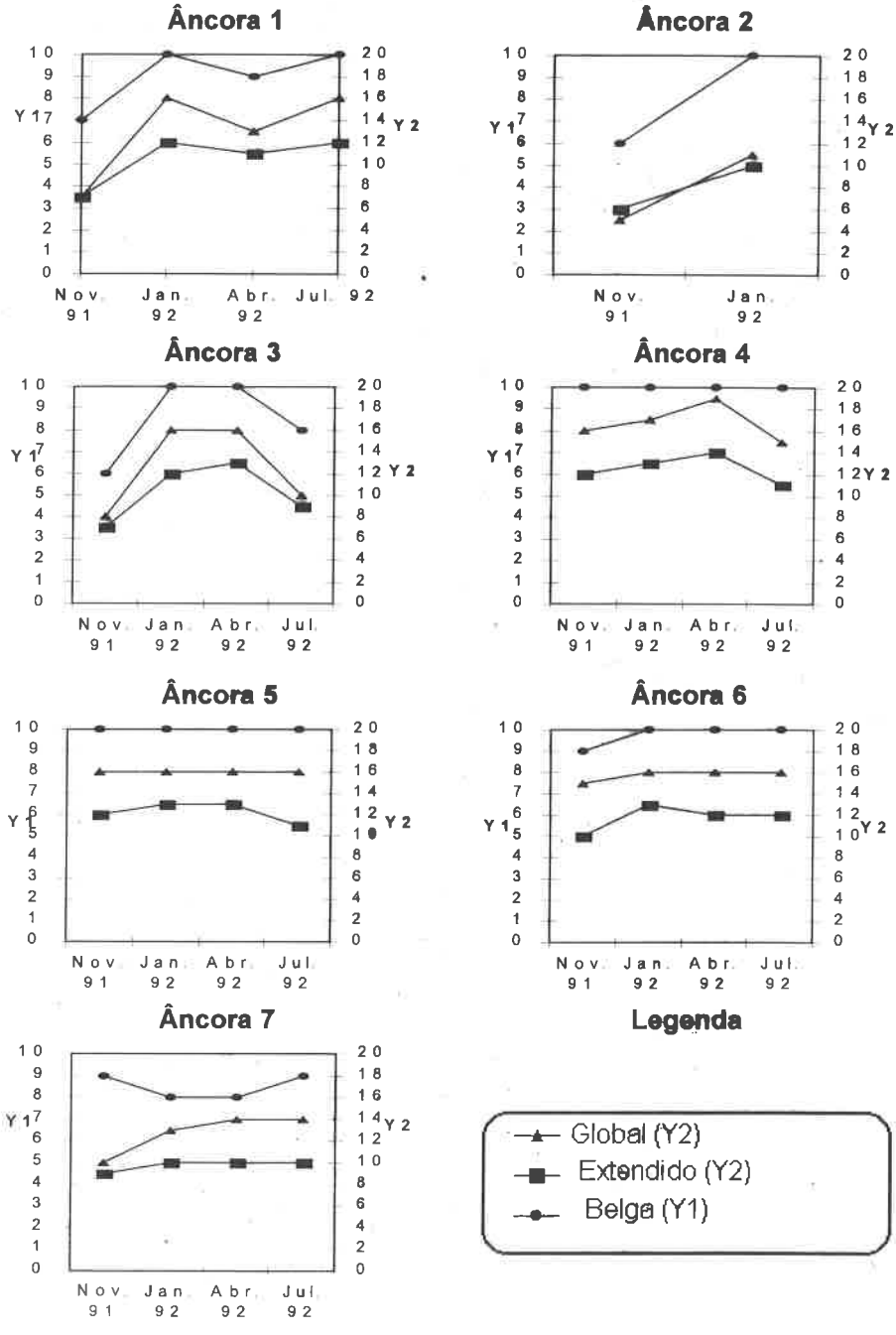


Figura 3 - Variação anual dos índices bióticos



Da análise dos resultados apresentados (Figuras 2 e 3), pode concluir-se que, de uma maneira geral, o Rio Âncora possui uma água de boa qualidade, sem focos de poluição importantes.

No que se refere ao ponto Âncora 2, o carácter sazonal deste curso de água altera toda a dinâmica, de base anual, que é característica dos ciclos de vida da maior parte das espécies de macroinvertebrados bentónicos. Os padrões de colonização e estabilização desta comunidade apresentam-se assim profundamente perturbados, relativamente aos encontrados nos restantes pontos estudados nesta bacia hidrográfica, o que torna praticamente impossível a comparação de resultados. Exemplo do que atrás se refere é o aumento dos valores dos diferentes índices entre Novembro de 1991 e Janeiro de 1992 (Figura 2 e 3), que traduzirá, essencialmente, a limpeza que entretanto foi feita dos detritos acumulados durante o período seco, assim como o tempo necessário para a colonização do curso de água e respectiva estabilização.

Em relação ao ponto Âncora 7, a sua proximidade do aglomerado urbano de Vila Praia de Âncora, bem como o facto de se situar a jusante de uma área com uma actividade agrícola mais intensa, pode explicar os resultados observados. Com efeito, poucas centenas de metros a montante do local amostrado, o rio recebe algumas descargas de águas residuais e pluviais, assim como vários afluentes que drenam áreas agrícolas e pecuárias.
No entanto, os valores calculados neste ponto para os índices bióticos (Figura 3) não indiciam situações de poluição que se possam considerar preocupantes, tudo indicando que o curso de água possui uma capacidade de autodepuração suficiente para lidar com as cargas poluentes que a ele afluem.

Quanto aos valores dos índices de diversidade e equitabilidade (Figura 2), calculados para este ponto, nos meses de Novembro de 1991 e de Janeiro de 1992, podem dever-se, parcialmente, ao aumento do caudal do rio que, ao provocar o arrastamento dos indivíduos de determinados grupos taxonómicos, contribui para a diminuição dos respectivos valores, sem que tal corresponda a um real decréscimo no nível de qualidade da água.

O ponto Âncora 3, durante a época seca, apresenta características típicas de um ecossistema semi-lêntico, devido à existência de um açude a jusante do mesmo. Isto faz com que se alterem, de forma sensível, as condições ecológicas prevalecentes. Assim, nesta época, a profundidade do rio neste local é bastante superior à encontrada durante o resto do ano, o que provoca dificuldades adicionais de amostragem.

Ressalvando eventuais flutuações devidas às dificuldades de amostragem, os valores dos índices de diversidade e equitabilidade (Figura 2), calculados para este ponto em Julho de 1992, parecem traduzir a perturbação provocada na comunidade de macroinvertebrados pela alteração das condições ecológicas, à qual, no entanto, não parece corresponder uma alteração do nível de qualidade da água. O fenómeno inverso parece ocorrer em Novembro de 1991, sendo neste caso a reposição das condições típicas de um ecossistema lótico, a responsável mais provável pelos resultados obtidos(Figura 2 e 3), nomeadamente, o arrastamento de indivíduos devido ao aumento do caudal.

Quanto ao ponto Âncora 6, os valores calculados para os índices de qualidade da água (Figura 2) são coerentes entre si e não indiciam problemas de poluição. Já no que se refere aos índices de diversidade e equitabilidade (Figura 3), a flutuação observada poderá, provavelmente, dever-se a uma adaptação da comunidade às características ecológicas vigentes nas diferentes estações do ano. Com efeito, os valores mais baixos verificam-se na Primavera e no Outono, que são épocas de transição, enquanto que os valores mais elevados correspondem ao Inverno e ao Verão, quando a comunidade já se adaptou às condições existentes e, portanto, estabilizou. É provável que a grande heterogeneidade espacial deste local, proporcionando uma grande variedade de nichos ecológicos, contribua igualmente para a flutuação referida.

Finalmente, nos pontos Âncora 1, Âncora 4 e Âncora 5, os valores calculados para os diferentes índices (Figura 2 e 3) são coerentes entre si e não indiciam problemas de poluição, ou de alteração das comunidades presentes.

A única excepção parecem ser os valores calculados para os índices bióticos no ponto Âncora 1 (Figura 3), em Novembro de 1991. No entanto, eles são explicáveis pelo facto de esta zona do rio, durante o Verão (em particular no mês de Agosto), ser intensamente utilizada para a prática de campismo e como praia fluvial. Daí a elevada qualidade da água verificada em Julho, quando ainda não havia este tipo de utilização humana, contrastando com o baixo valor observado em Novembro, quando se encontrava ainda em curso o processo de autodepuração da poluição estival. O facto de esta variação não ser evidente a partir dos valores calculados para os índices de diversidade e equitabilidade (Figura 2) explica-se pela diferença entre o número total de indivíduos e de unidades sistemáticas (Tabela I) presentes nas diferentes datas.

Neste trabalho foram utilizados 3 índices bióticos, cujos resultados se agrupam em 5 classes de qualidade de água (De Pauw & Vanhooren, 1983; Fontoura, 1985, Ghetti, 1986; AFNOR, 1985).

O índice biótico belga (De Pauw & Vanhooren, 1983; Fontoura, 1985) e o índice biótico extendido (Ghetti, 1986) utilizam o género como nível máximo de identificação taxonómica para a maioria dos indivíduos. No índice biótico global (AFNOR, 1985) a identificação só é efectuada até à família, para todos os indivíduos. No entanto, se, por um lado, este facto permite ultrapassar os problemas relacionados com a morosidade, e dificuldade adicional, inerentes a uma identificação até ao género, por outro lado, coloca problemas relacionados com a perda de informação que esta alteração metodológica acarreta.

No presente trabalho, os três índices produziram resultados coerentes entre si, pelo que parece possível concluir que, numa perspectiva de optimização da respectiva relação custo-benefício, o índice biótico global será o mais indicado. Note-se contudo que tal não significa que a mesma conclusão seja generalizável a outros cursos de água, carecendo de um prévio estudo comparativo, como o que agora se apresenta.

Sintetizando, pode dizer-se que o rio Âncora possui uma boa qualidade de água, ao longo de todo o seu curso, que pode, no entanto, ser facilmente deteriorada, caso não seja implementada uma política de ordenamento do uso dos recursos hídricos e dos terrenos marginais, assim como o tratamento de efluentes e o controlo de descargas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFNOR, 1985. Essais de Eaux. Détermination de l'Indice Biologique Global (IBG), 1ª ed. T90-350.

CAMPAIOLI, S., GHETTI, P. F., MINELLI, A., RUFFO, S., 1994. *Manuale per il Reconoscimento dei Macroinvertebrati delle Acque Dolci Italiane*, Vol. I. Provincia Autonoma di Trento.

DE PAUW, N. and VANHOOREN, G., 1983. Methods for biological quality assessmente of Watercourses in Belgium. *Hydrobiologia* **100.**

FONTOURA, a. P., 1985. *Manual de Vigilância da Qualidade das Águas Superficiais (Avaliação Biológica da Qualidade da Água).* Publicações do Instituto de Zoologia "Dr. Augusto Nobre", Faculdade de Ciências do Porto, Porto.

FRANSON, M. A., 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed.. American Public Health Association, USA.

LUDWIG, J. A. and REYNOLDS, J. F., 1988. *Statistical Ecology*, A primer on methods and computing. John Wiley & Sons, Inc, New York.

TACHET, H., BOURNARD, M. et RICHOUX, Ph., 1980. *Introduction à létude des Macroinvertebrés des Eaux Douces (Systemátiques Élementaire et Aperçu Ecologiqué)*. Université Lyon et Association Française de Limnologie

UTILIZAÇÃO DO HABITAT PELA COMUNIDADE PISCÍCOLA DO RIO ÂNCORA: IMPLICAÇÕES ECOLÓGICAS E CONSEQUÊNCIAS PARA O ORDENAMENTO PISCÍCOLA

JESUS, T., FORMIGO, N.[1]

Integrado no projecto NATO-PO-RIVERS (Actividade D - Caracterização Ecológica), foi estudada, durante um ano, a comunidade piscícola da bacia hidrográfica do Rio Âncora, através da recolha trimestral de amostras, por pesca eléctrica, em 5 pontos. As amostras foram obtidas delimitando cada um dos sectores de rio com redes de emalhar por forma a definir três secções: margem esquerda, margem direita e centro. No presente trabalho é feita a caracterização da comunidade piscícola presente em cada uma das três secções referidas e analisada a sua dinâmica espacio-temporal. Com base nos resultados obtidos, são feitas algumas considerações sobre as implicações dos resultados obtidos, nomeadamente, quanto à obtenção de estimativas ecologicamente significativas das densidades populacionais e suas implicações para intervenções de ordenamento piscícola, por exemplo, repovoamentos e gestão da pesca (profissional e desportiva).

Palavras-chave: Habitat, Peixes, Rio Âncora, Ordenamento piscícola

INTRODUÇÃO

A gestão dos recursos piscícolas dulciaquícolas, por exemplo, para fins de pesca profissional ou desportiva, implica um conhecimento o mais rigoroso possível da composição das diferentes populações. Só assim é possível estimar o número de animais que podem ser pescados sem por em causa o equilíbrio ecológico do sistema; só assim é possível maximizar a relação custo benefício das operações de repovoamento, etc.

A bacia hidrográfica do Rio Âncora é uma das poucas, em Portugal, que ainda não sofreu um impacto significativo por parte das actividades humanas que nela se desenvolvem, com excepção do seu estuário. Uma descrição sucinta das principais características desta bacia hidrográfica e da sua comunidade piscícola é feita por Formigo et al., 1994.

[1] Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - Praça Gomes Teixeira 4050 Porto

No presente trabalho tentou-se avaliar as preferências de habitat das duas espécies dominantes da comunidade piscícola do rio Âncora, procurando, em seguida, identificar as consequências dos resultados obtidos para o processo de gestão dos recursos ictiológicos desta bacia hidrográfica.

MATERIAL E MÉTODOS

Figura 1 - Mapa da bacia hidrográfica do Rio Âncora

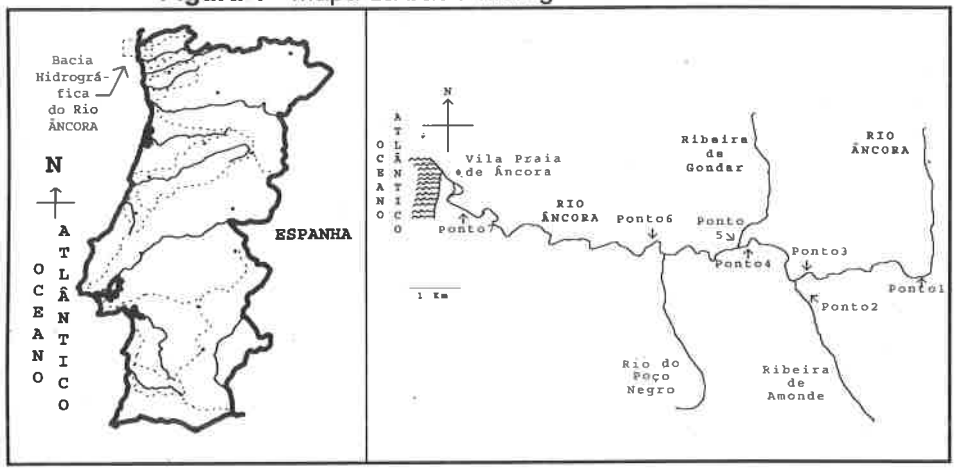
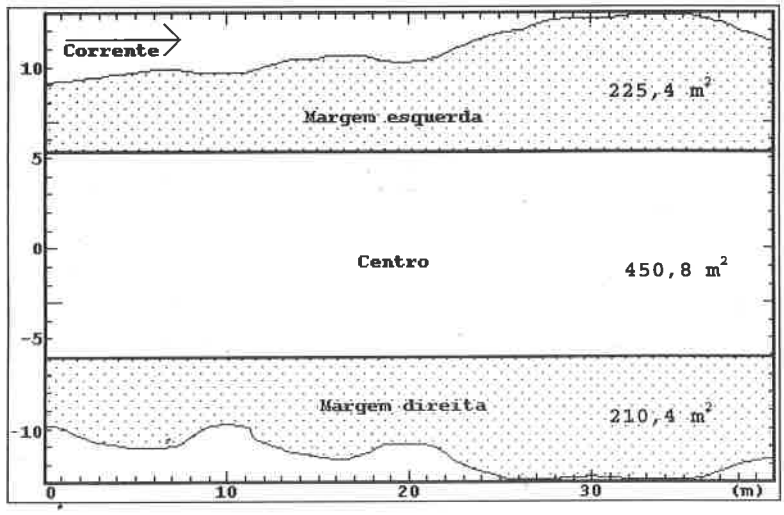
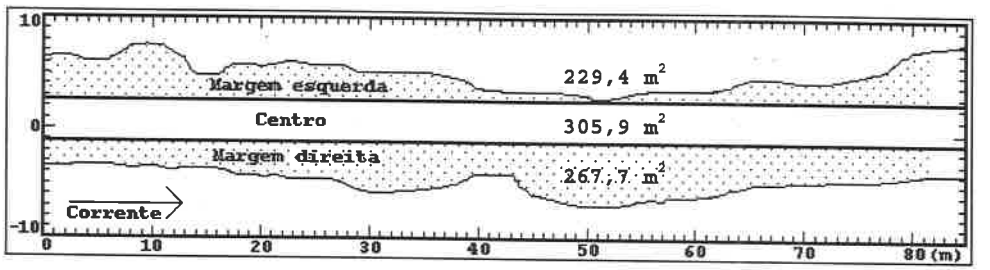


Figura 2 - Mapas dos pontos de amostragem, respectivos sectores e áreas

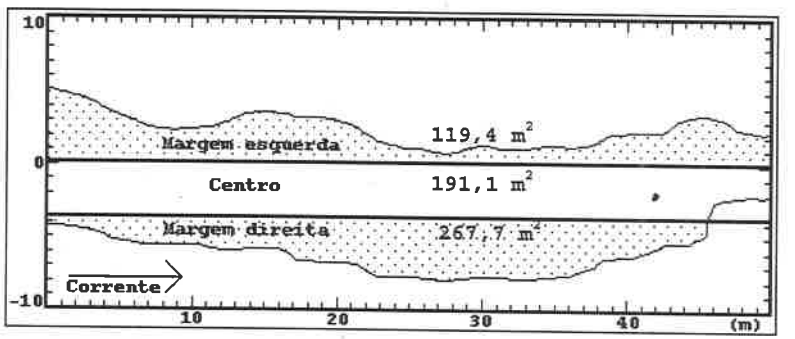


Ponto 7

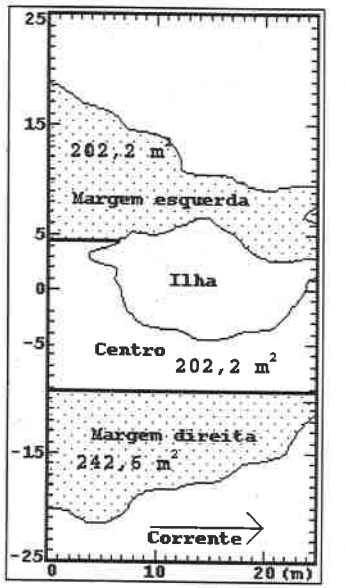
Figura 2 (continuação)



Ponto 3



Ponto 4



Ponto 6

Para a recolha das amostras utilizadas no presente trabalho, foram escolhidos 4 pontos de amostragem, respectivamente, ponto 3, ponto 4, ponto 6 e ponto 7, como se indica na Figura 1. As amostragens foram realizadas em Novembro de 1991 e em Janeiro, Abril e Julho de 1992.

Em cada ponto realizaram-se pescas eléctricas, em sectores de aproximadamente 50 metros de comprimento. Cada sector era divido, longitudinalmente, em três sub-sectores, designados, respectivamente, margem direita, centro e margem esquerda. Os animais capturados foram medidos e pesados e, com excepção de uma pequena sub-amostra sacrificada para a obtenção de dados fisiológicos e biométricos, eram de novo lançados à água. (Bagenal, 1978)

Utilizou-se o teste do Qui-quadrado para verificar a hipótese nula de a distribuição dos indivíduos pelos vários sectores ser uniforme. Realizou-se uma análise de variância a um critério de classificação (ANOVA) para verificar se o comprimento médio dos indivíduos em cada sector era significativamente diferente, tendo-se recorrido, em seguida a um teste de discriminação de Tukey, sempre que os resultados obtidos na ANOVA indicavam a existência de diferenças significativas. (Ricker, 1975)

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Das 4 espécies que constituem a comunidade piscícola do rio Âncora (Formigo et al., 1994), apenas o bordalo (*Rutilus arcasi*) e a truta (*Salmo trutta fario*) se encontravam representados nos três sectores que constituíam cada ponto de amostragem de forma a permitir o estudo da relação entre a sua distribuição e algumas das características do habitat. (Tabelas I e II)

No que se refere ao bordalo (Tabela I), os resultados parecem indicar uma preferência dos indivíduos de menores dimensões por zonas menos profundas, com mais vegetação submersa e abrigos marginais, por exemplo, devido à existência de raízes da vegetação marginal. Isto pode estar relacionado com a procura de refúgio contra a corrente, com atitudes de defesa em relação a eventuais predadores e com uma maior abundância de alimento. São exemplos do que se acaba de referir, os resultados obtidos na margem esquerda do ponto 3 e na margem direita do ponto 6.

Tabela I - Bordalo: valores observados e análise estatística

		ME		CE		MD			Qui-Quadrado			ANOVA			
		n	L	n	L	n	L	N	χ^2	G.L.	N.S.	F	G.L.	N.S.	Tukey
P3	9201	265	8.6	86	8.3	61	9.3	412	180.34	2	s	6.77	2;409	s	ME-MD;ME-CE
	9204	203	7.7	19	7.6	129	8.2	351	146.53	2	s	3.07	2;348	s	ME-CE-MD
	9207	36	6.6	4	9.2	0	-	40	58.55	2	s	5.73	1;38	s	ME-CE
	9210	228	6.9	33	6.4	265	6.0	517	171.29	2	s	15.68	2;514	s	MD-CE;ME-CE
P4	9201	68	3.5	10	3.7	34	5.8	112	45.54	2	s	52.27	2;109	s	MD;CE-ME
	9204	16	4.3	9	3.8	39	5.9	64	23.13	2	s	7.02	2;61	s	ME-CE-MD
	9207	43	5.9	29	5.8	43	6.8	115	3.41	2	n.s.	6.10	2;112	s	CE-ME;MD
P6	9201	2	8.9	82	6.3	129	6.9	213	116.15	2	s	5.33	2;210	s	ME-CE;MD-ME
	9204	0	-	7	6.9	85	5.3	92	145.04	2	s	4.33	1;90	s	CE-MD
	9207	23	6.6	27	5.5	69	6.0	119	32.74	2	s	4.03	2;116	s	ME-MD;MD-CE
	9210	111	4.5	102	4.7	204	5.0	417	45.88	2	s	2.79	2;414	n.s.	-
P7	9201	0	-	0	-	108	5.2	108	216.00	2	s	-	-	-	-
	9204	43	6.9	2	4.9	85	6.8	130	79.55	2	s	1.30	2;127	n.s.	-
	9207	53	3.6	37	3.2	34	6.3	124	5.05	2	n.s.	32.32	2;121	s	ME-CE;MD

n - número de indivíduos; L - comprimento médio (cm), N - número total de indivíduos; χ^2 - teste qui-quadrado, G.L.-graus de liberdade, N.S. - nível de significância, n.s. - não significativo, s. - significativo, F - teste ANOVA, ME - margem esquerda, CE - centro, MD - margem direita

Tabela II -Truta: valores observados e análise estatística

		ME		CE		MD			Qui-Quadrado			ANOVA			
		n	L	n	L	n	L	N	χ^2	G.L.	N.S.	F	G.L.	N.S.	Tukey
P3	9201	25	21.0	11	19.7	3	14.3	39	19.08	2	s	1.20	2;36	n.s.	-
	9204	29	15.2	3	9.5	10	13.0	42	25.86	2	s	1.66	2;39	n.s.	-
	9207	12	18.7	7	13.6	0	-	19	11.53	2	s	9.43	1;17	s	ME;CE
	9210	35	11.7	6	7.3	14	12.1	55	24.52	2	s	1.40	2;52	n.s.	-
P4	9201	2	8.4	2	7.7	22	10.1	26	31.01	2	s	0.69	2;23	n.s.	-
	9204	5	8.0	1	9.4	12	12.0	18	10.33	2	s	0.70	2;15	n.s.	-
	9207	18	11.0	8	8.3	23	12.0	49	7.16	2	s	1.66	2;46	n.s.	-
P6	9201	9	8.8	8	13.4	8	16.8	25	0.08	2	n.s.	7.98	2;22	s	ME-CE;CE-MD
	9204	18	7.8	12	10.1	10	12.4	40	2.61	2	n.s.	2.35	2;37	n.s.	-
	9207	18	7.1	15	7.0	7	14.0	40	4.86	2	n.s.	13.56	1;31	s	ME-CE;MD
	9210	20	7.9	15	8.7	5	10.0	40	8.77	2	s	1.99	2;37	n.s.	-
P7	9201	0	-	0	-	2	22.4	2	4.47	2	n.s.	-	-	-	-
	9204	1	28.7	0	-	1	28.0	2	1.13	2	n.s.	-	-	-	-
	9207	0	-	1	7.0	2	22.5	3	2.00	2	n.s.	3.84	1;1	n.s.	-

n - número de indivíduos; L - comprimento médio (cm), N - número total de indivíduos; χ^2 - teste qui-quadrado, G.L.-graus de liberdade, N.S. - nível de significância, n.s. - não significativo, s. - significativo, F - teste ANOVA, ME - margem esquerda, CE - centro, MD - margem direita

Os indivíduos de maiores dimensões parecem preferir zonas mais profundas e com uma maior velocidade da corrente, o que poderá estar, eventualmente, relacionado com uma mudança dos hábitos alimentares. São exemplos desta situação os resultados obtidos na margem direita do ponto 4 e na margem esquerda do ponto 6.

Duma forma geral os animais, independentemente do seu tamanho, parecem evitar zonas abertas, desprovidas de abrigos, como é o caso da zona central do ponto 7.

Relativamente à truta (Tabela II), o menor número de indivíduos presentes nas amostras, a maior mobilidade dos animais e a exibição de padrões de comportamento distintos dos do bordalo, não possibilitam a definição de preferências de habitat tão claras como no caso anterior. Mesmo assim, parece ser possível definir alguns padrões relativamente ao uso que esta espécie faz do habitat disponível.

Em primeiro lugar, é claramente evidente a diferença no número e tamanho dos animais presentes no ponto 7, relativamente aos restantes pontos estudados, o que é, provavelmente ,devido ao facto de este ser um local de água mais parada e substrato constituído, essencialmente, por lama: assim, apenas animais de maiores dimensões terão a mobilidade suficiente para se deslocar até aqui, em busca de alimento, mas, de modo algum, aparentam constituir uma população residente.

Nos restantes pontos, o padrão de comportamento exibido pelos animais de menores dimensões parece ser o de procurar locais com uma velocidade da corrente moderada e com um substrato onde predomine o cascalho e algumas pedras de maiores dimensões. Isto pode dever-se à preferência por zonas com água mais fria e mais oxigenada, bem como ao reotropismo positivo, característico desta espécie. O tipo de substrato procurado poderá ser aquele que proporciona o tipo de alimento mais adequado, mas é também uma consequência das condições de corrente existentes. Um exemplo do que se acaba de referir são os resultados obtidos na margem esquerda do ponto 6.

Quanto aos animais de maiores dimensões, as suas preferências em relação ao habitat aparecem menos marcadas, o que pode dever-se, como já se referiu, a uma maior mobilidade destes, aliada a deslocações temporárias para habitats não característicos desta espécie, por exemplo, para procurar alimento.

Para além das que são inerentes à aleatoriedade associada ao método de amostragem utilizado, as excepções ao padrão geral atrás apresentado parecem dever-se, essencialmente, às variações sazonais do caudal do rio e

à respectiva influência em factores ecológicos como a temperatura ou a quantidade de alimento disponível, deslocando-se os animais para o habitat que, em função das condições ecológicas prevalecentes em cada momento, minimiza os impactes negativos das mesmas.

Duma forma geral, os resultados confirmam, para cada espécie, a existência de preferências acentuadas por determinados tipos de habitat.

Consequência imediata desta situação é o facto de, em estudos de densidade populacional, a totalidade da área amostrada não corresponder à área efectivamente utilizável pelas diferentes espécies, levando a uma sub-avaliação da densidade populacional e a uma sobre-estimação da capacidade biótica do sistema. Do ponto de vista da gestão dos recursos piscícolas, isto pode ter reflexos consideráveis, por exemplo, na forma como são controladas as actividades de pesca (profissional ou desportiva) e como são efectuados os repovoamentos piscícolas.

Como exemplos do que acaba de ser dito, podem referir-se, para o bordalo, os casos da zona central do ponto 7 (92% dos indivíduos foram capturados em 50% da área amostrada) e da margem esquerda do ponto 3 (65% dos indivíduos foram capturados em 29% da área amostrada). No que se refere à truta, observe-se o caso da margem direita do ponto 4 (61% dos indivíduos foram capturados em 27 da área amostrada).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAGENAL,T., 1978. *Methods for the assessment of fish production in freshwaters.* IBP Handbook nº3, Blackwell Scientific Publications Ltd, London. 366pp.

RICKER, W., 1975. Computation and interpretation of biological statistics of fish populations. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.* **191**, 1-382.

FORMIGO et al., 1994. Algumas características da ictiofauna da bacia hidrográfica do Rio Âncora. *Actas da 4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa. vol. III.

CARACTERIZAÇÃO DA VARIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA NUM SISTEMA SEMI-INTENSIVO DE PRODUÇÃO DE DOURADA (*Sparus aurata* LINEU, 1758).

SANTINHA, M. M. [1]; NORONHA, P. M. [2] & VIEIRA, M. N. [3]

RESUMO

Pretendeu-se estudar a variação da qualidade da água num tanque de produção semi-intensiva de dourada (*Sparus aurata*) entre Maio e Julho de 1994. Amostraram-se nove pontos incluindo o reservatório de entrada e oito pontos estratégicos dentro do sistema de produção. Monitorizaram-se os seguintes parâmetros: temperatura, oxigénio, salinidade, amónia, nitritos, nitratos, fosfatos e silicatos, clorofila *a*, carotenóides, feopigmentos, índice de diversidade pigmentar (MARGALEF, 1960), transparência ao disco SECCHI, matéria orgânica e evolução da densidade da comunidade zooplanctónica. Os resultados obtidos apontam para os seguintes valores médios no sistema: temperatura 24,6 ºC, oxigénio 5,6 mg/l, salinidade 38,5 $^{o}/_{oo}$, amónia 36,43 μM, nitritos 3,02 μM, nitratos 10,73 μM, fosfatos 0,41 μM, silicatos 87,77 μM, clorofila *a* 2,99 mg/m^3, carotenóides 1,16 mg/m^3, feopigmentos 0,49 mg/m^3, índice de diversidade pigmentar 3,11, transparência 52,5 cm e matéria orgânica 16,1 mg/l. Foram encontrados Copépodes, Náuplios, larvas de Anelídeos, de Moluscos e de Decápodes assim como alguns exemplares de outros grupos. Os resultados do reservatório de entrada são comparáveis aos referidos para a Ria Formosa por FALCÃO, 1991; Não se constactou nenhum ponto particularmente crítico dentro do sistema mas verificaram-se importantes variações sazonais, em que o fito e o zooplancton parecem funcionar como elementos estabilizadores.

PALAVRAS CHAVE: Qualidade de água/ Produção/ Ambiente

[1] Instituto de Zoologia "Dr. Augusto Nobre", Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Mestre - Estudante de Doutoramento.
[2] Unidade de Ciências Tecnológicas e Recursos Aquáticos, Universidade do Algarve. Mestre.
[3] Instituto de Zoologia "Dr. Augusto Nobre", Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Professora Auxiliar.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a aquacultura sofreu um grande incremento em Portugal, devido ao apoio de fundos da Comunidade Europeia (FEOGA) e do Estado Português, isso foi particularmente visível na região Algarvia onde se recorreu à utilização de terrenos na orla marítima nomeadamente de antigas salinas. Com efeito, devido às condições ambientais e geográficas aí existentes, o Algarve é de longe a região que maior parcela detém na produção de aquacultura Nacional (INE, 1992).

A definição de um plano de gestão hídrica é um passo fundamental para o sucesso de uma piscicultura, uma vez que diversos trabalhos têm demonstrando que é imprescindível a manutenção de uma boa qualidade da água ao longo de todo o ciclo de produção (CAPBLANCQ, 1990). Num sistema de produção semi-intensiva, devido às características físicas dos tanques, se ocorrer uma situação de risco a renovação da água não é um processo rápido e pode pôr em causa toda a produção. Situações críticas surgem frequentemente durante os períodos mais quentes e coincidem com altos níveis de amónia e baixos teores de oxigénio dissolvido, especialmente quando o sedimento não foi drenado antes de se ter iniciado o ciclo produtivo (KROM *et al*, 1985). Os restos de ração fornecida, fezes e outra matéria orgânica excretada (pelas brânquias e urina) asseguram elevadas densidades fitoplanctónicas e intensa actividade heterotrófica. Este aporte de nutrientes juntamente com o tempo de retenção da água justificam o papel do fitoplancton como elemento estabilizador destes sistemas (EREZ *et al*, 1990). O conhecimento da estrutura das comunidades zooplanctónicas é também fundamental não só para caracterizar a produtividade natural mas também para a compreensão da dinâmica destes ecossistemas aquáticos, nomeadamente pela sua importância na remoção do fitoplancton, como em situações de "blooms" algais, e na alimentação natural da dourada. Os Copépodes, por serem o grupo mais abundante e por apresentarem espécies indicadoras do meio que os rodeia, têm uma importância aqui relevante. A comunidade zooplanctónica nestes sistemas reflecte aumentos da quantidade de nutrientes na água e da densidade fitoplanctónica (VIEIRA, *et al*, 1992). As variações sazonais que ocorrem ao longo do ciclo produtivo, de realçar a da temperatura pelo seu efeito no metabolismo dos animais e na quantidade de alimento fornecido, juntamente com as variações espaciais dentro do próprio sistema de produção, são aspectos fundamentais para a gestão hídrica destes sistemas. Trabalhos anteriores (SANTINHA, 1994) referem para a taxa de adução de água do sistema em estudo apenas 15% nos meses de Inverno e 20% no Verão. É frequente a ausência de correntes de água (quando não há vento), o alimento é fornecido sempre no mesmo local e utiliza-se quando necessário um arejador fixo no centro do tanque. Assim sendo, ao longo da produção tendem a esboçar-se zonas características dentro de cada sistema, como os

cantos que por norma são locais estagnados, que devem apresentar características físico-químicas e biológicas bem diferentes da zona de entrada de água ou das proximidades do arejador.

Pretende-se caracterizar os parâmetros de qualidade da água fisico-químicos e biológicos, considerados mais importantes na dinâmica destes sistemas, nomeadamente o oxigénio dissolvido e os compostos azotados potencialmente tóxicos (nitritos, amónia e amoníaco), assim como clorofila *a* e a comunidade zooplanctónica.

MATERIAL E MÉTODOS

A piscicultura onde o trabalho se realizou localiza-se no Algarve, quinta de Marim em Olhão, junto à Ria Formosa e denomina-se AQUAMARIM, pertencendo à empresa Aquamarim - Aquacultura de Marim L^{da} (figura 1).

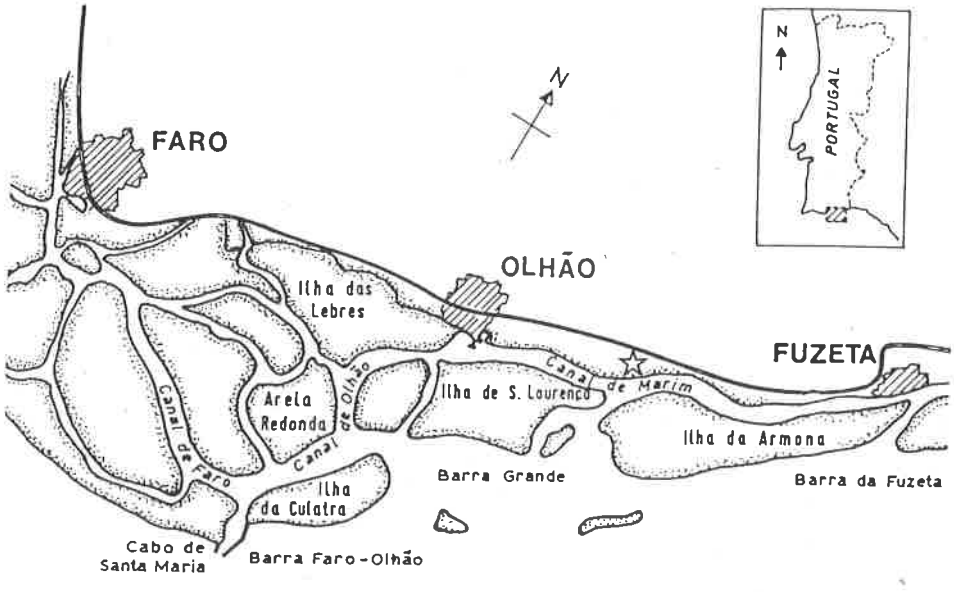


Figura 1 - Planta da Ria Formosa, Localização da piscicultura (☆).

O local de estudo é um tanque de terra batida (*pond*) com 9 000 m^2 de área e 1,5 m de profundidade, dispondo de um sistema auxiliar de arejamento (arejador de pás), funcionando em regime de produção semi-intensiva de dourada (*Sparus aurata*). Em finais de Outubro de 1993 introduziram-se 30 000 juvenis aproximadamente com 20 g e a alimentação foi constituída por granulados comerciais fornecidos *ad libidum* ao longo do dia. Em Dezembro de 1994 a produção final foi de 10 241 Kg com peso médio de 340 g.

Marcaram-se oito pontos de colheita dentro do tanque e outro ponto no reservatório a partir de onde a água é bombeada. A escolha dos pontos de amostragem foi feita tendo em conta os locais de entrada e saída de água, o arejador, o alimentador automático e as zonas normalmente estagnadas (figura 2). As colheitas realizaram-se durante 1994 nos dias 18 de Maio, 8 e 28 de Junho e 19 de Julho, de manhã e de tarde.

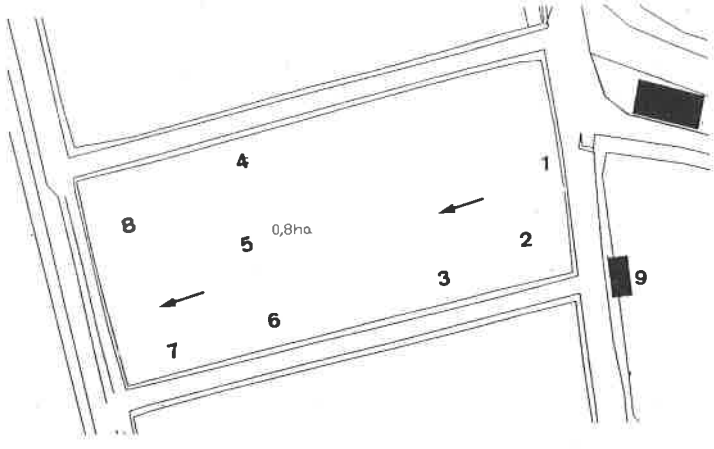


Figura 2 - Pontos de amostragem.

A concentração de oxigénio e a temperatura foram medidas com um sensor WTW modelo OXI 196, previamente calibrado de acordo com a salinidade determinada por refractómetro. Nos nutrientes a amónia foi quantificada pelo método de KOROLEFF, (1970) e os nitritos, nitratos, silicatos e fosfatos segundo STRICKLAND & PARSONS (1972). A determinação de pigmentos foi feita segundo LOREZEN, (1967) tendo-se calculado o índice de diversidade pigmentar de MARGALEF (1960). A transparência foi lida com um disco SECCHI e a matéria orgânica em suspensão fez-se segundo GAUDETTE *et al*, (1974). Realizaram-se colheitas de água através de arrastos verticais com uma rede de 40 μm, filtrando-se 40 litros de água. As amostras foram fixadas com formol açucarado a 40% e posteriormente identificadas ao esterioscópio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros analizados apresentaram a variação descrita na tabela seguinte:

Parâmetros	Mínimo	Máximo
Temperatura (ºC)	18,7	28,5
Oxigénio (mg/l)	3,1	8
Salinidade (‰)	38	39
Amónia (μM)	11,30	84,88
Nitritos (μM)	0	7,09
Nitratos (μM)	0	30,95
Fosfatos (μM)	0	0,73
Silicatos (μM)	0	311,81
Clorofila a (mg/m^3)	0	7,05
Carotenóides (mg/m^3)	0	3,38
Feopigmentos (mg/m^3)	0	3,18
Índice Div. Pigmentar	-----	5,85
Transparência (cm)	25	80
Matéria orgânica (mg/l)	7,4	24,6

Tabela I - Variação dos parâmetros analizados

O oxigénio e a temperatura revelaram variaçãoes significativas ao longo do sistema e ao longo do tempo (figura 3).

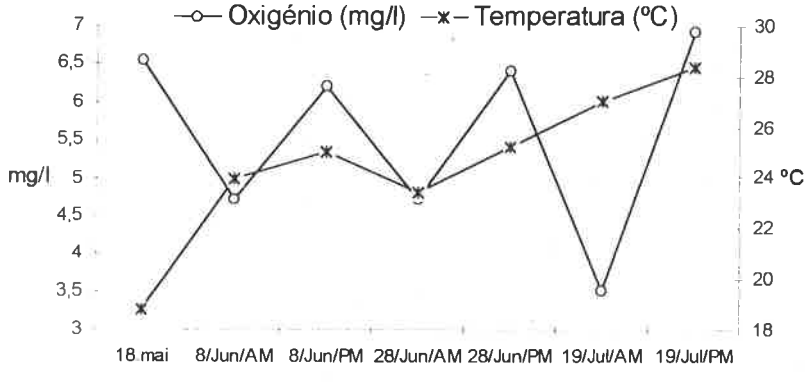


Figura 3 - Oxigénio e temperatura. Valores médios no tanque.

A transparência foi mais elevada no mês de Maio quando a matèria orgânica em suspensão e o fitoplancton eram menos abundantes, em Julho revelou-se mínima associada aos valores mais altos verificados de matéria orgânica em suspensão e de clorofila *a*. A salinidade foi muito pouco variável. Em relação aos nutrientes, nos nitritos e fosfatos não se verificaram diferenças ao longo do tanque mas sim temporalmente. Os nitratos foram muito instàveis dentro do sistema e ao longo do tempo. A amónia (figura 4) apresentou uma grande oscilação ao longo do dia, sendo sempre mais abundante de manhã do que à tarde, os seus valores mínimos coincidiram com os máximos obtidos para a clorofila *a* assim como os máximos ocorreram na presença de baixas quantidades de clorofila *a*. Por outro lado, em Junho e Julho, quando se verificou maior carga do sistema e o metabolismo dos peixes se encontrava mais acelerado (devido às altas temperaturas da água), tal como se previa, a amónia permaneceu mais elevada.

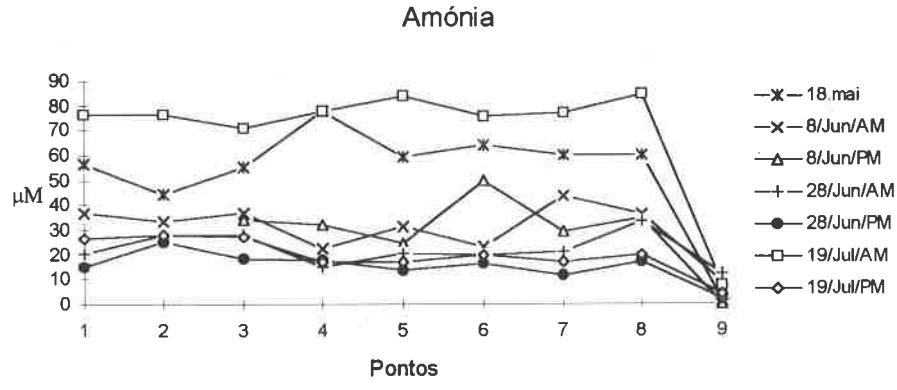


Figura 4 - Evoluções espacial e temporal da amónia.

Os silicatos foram muito abundantes (superiores a 200 µM) no mês de Maio e em 8 de Junho não só dentro do tanque como também no ponto de entrada de água, nas colheitas seguintes ocorreu uma diminuição muito acentuada dentro sistema de produção mas os valores obtidos para a entrada permaneceram sempre muito mais elevados. A clorofila *a* foi-se tornando mais abundante de Maio até Julho apresentando variações espaciais. Os carotenóides e feopigmentos apresentaram-se estáveis ao longo do sistema e máximos na tarde do mês de Julho, tal como já tinha sido referido em trabalhos anteriores (SANTINHA, 1994) possivelmente devido aos elevados níveis de insolação que ocorrem nessa altura. O índice de diversidade pigmentar foi máximo no mês de Maio quando atingiu valores semelhantes aos da Ria Formosa, baixando à medida que a clorofila *a*

predominava; Os resultados obtidos para o reservatório de entrada de água foram sempre comparáveis aos referidos para a Ria Formosa na mesma altura do ano por FALCÃO, 1991; A densidade da comunidade zooplanctónica principalmente de Copépodes foi bastante reduzida dentro do tanque quando comparada com o local de entrada de água (figura 5). É de realçar uma grande quantidade de larvas de Moluscos e de Decápodes na entrada do tanque, podendo isso influenciar a redução da densidade das outras formas zooplanctónicas, pelo facto de serem carnívoras (VILELA, 1992).

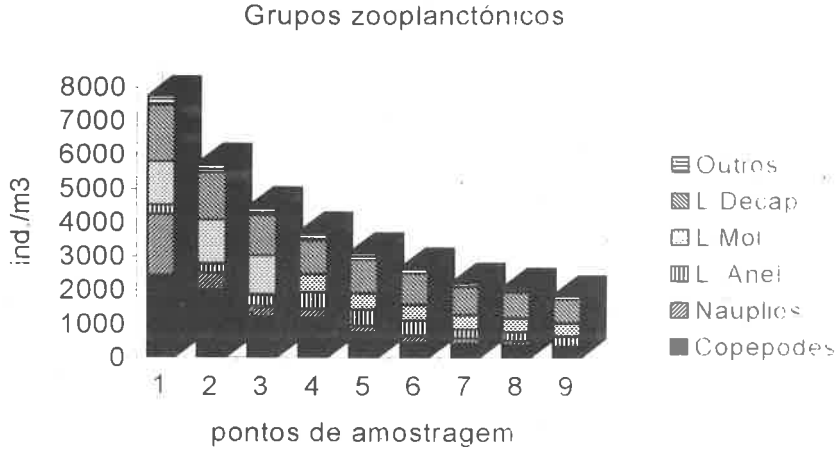


Figura 5 - Evolução espacial da densidade zooplanctónica.

Ao longo do tanque verificou-se uma distribuição heterogénea da densidade das diferentes formas zooplanctónicas, que pode dever-se às condições ecológicas, à elevada densidade de larvas de Decápodes ou eventualmente ao facto dos zooplanctontes poderem servir de alimento às douradas. Os Copépodes foram menos abundantes entre Junho e Agosto, meses em que se registaram valores elevados de temperatura e salinidade.

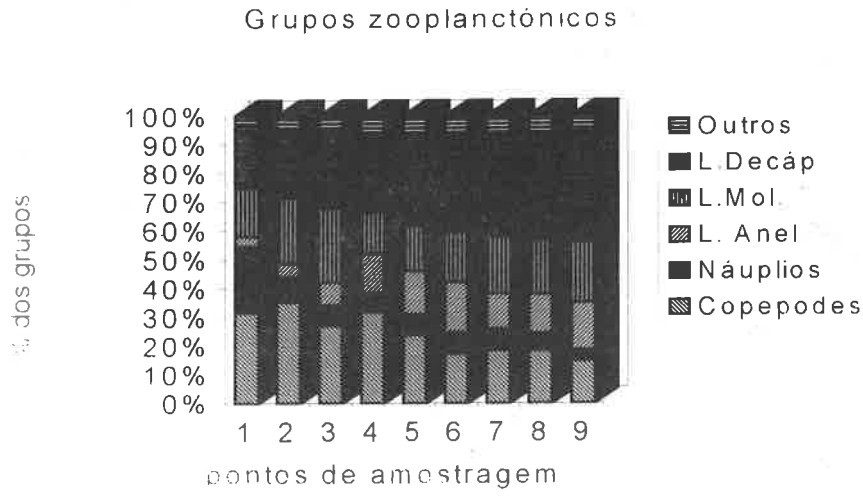


Figura 6 - Evolução espacial da percentagem dos grupos zooplanctónicos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos parecem indicar que, durante o período experimental no tanque em estudo, os parâmetros físico-químicos monitorizados se mantiveram dentro dos limites aceitáveis para a produção de dourada e muitas vezes mesmo dentro dos intervalos óptimos (PORTER *et al*, 1986). Verificaram-se importantes variações sazonais mas não foi detectado nenhum ponto dentro do sistema particularmente crítico em termos de produção. Mais uma vez o fitoplancton parece ter funcionado como factor de equilíbrio do sistema. O zooplancton parece ter servido de alimento natural para a dourada e revelou-se importante no controlo de processos de eutrofização, resultantes do aporte de nutrientes provocado pelo fornecimento de alimento artificial.

O desenvolvimento deste tipo de estudos torna possível prever com antecedência, a variação mensal de parâmetros fundamentais à produção, como o oxigénio e a amónia e assim planear os gastos económicos com a bombagem de água e com sistemas auxiliares de arejamento, de forma a evitar por um lado, situações críticas que possam pôr em causa a produção e por outro gastos desnecessários. Para que se chegue às densidades máximas de cultura, é fundamental definir algumas medidas de gestão hídrica ainda pouco claras, nomeadamente: Balanço entre a produtividade natural e as rações como alimento dos peixes; Tempo de recuperação dos

sedimentos de fundo após o ciclo produtivo; Efeitos das comunidades fito e zooplanctónicas na produção de oxigénio e na remoção de nutrientes potencialmente tóxicos;

REFERÊNCIAS

CAPBLANCQ, J. 1990. Nutrient dynamics and pelagic food web interactions in oligotrophic and eutrophic environments: an overview. *Hidrobiologia* **207**, 1-14.

EREZ, J., KROM, M. D. & NEUWIRTH, T. 1990. Daily oxigen variations in marine fish ponds, Eilat, Israel. *Aquaculture* **84**, 289-305.

FALCÃO, M. M., PISSARRA, J. & CAVACO, M. H. 1991. Características químico-biológicas da Ria Formosa: análise de um ciclo anual (1985-1986). *Relatório do INIP* **16**, 5 pp.

GAUDETTE, H. E., FIGHT, W. R., TORNER, L. & FOLGER, D. W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sedim. Petrol.* **44**, 249-253.

INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICA, 1992. Inquérito à aquacultura: resultados 1990-1991. Gabinete de Estudos e Planeamento das Pescas.

KOROLEFF, F. 1970. Revised version of direct determination of amonia in natural waters as indophenol blue. Int. Cons. Explor. Sea. CM. 1969/C9.

ICES. Information on techniques and methods for seawater analyses. *Interlab. Rep.* **3**, 19-22.

KROM, M. M., PORTER, C. & GORDIN, H. 1985 Causes of fish mortalities in semi-intensively operated seawater ponds in Eilat, Israel. *Aquaculture* **49**, 159-177.

LOREZEN, C. T. 1967. Determination of clorophyll and pheo-pigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography.* **12**, 343-367.

MARGALEF, R. 1960. Valeur indicatrice de la composition des pigments du phytoplancton sur la productivité, composition taxonomic et propriétés dynamics des populations. *Rapp. Procc. Verb. CJESMM* **15 (2)**, 277-281.

PORTER, C. B., KROM, M. D. & GORDON, H. 1986. The effect of water quality on the growth of *Sparus aurata* in marine fish ponds. *Aquaculture* **59**, 299-315.

SANTINHA, M. M. 1994. *Tese de Mestrado - Monitorização da qualidade da água numa piscicultura semi-intensiva de dourada (Sparus aurata L. 1758): Evolução ao longo de um ciclo produtivo.* Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. 68 pp.

STRICKLAND, J. D. & PARSONS, T. R. 1972. *A practical handbook of seawater analysis.* Fish. Res. Board. Can. Bull. **185**, 192 pp.

VIEIRA, N. & SANTOS, T. 1992. Zooplancton das salinas de Aveiro. *Bol. UCA.* **1**, 344-351.

VILELA, H. 1992.Estudo dos factores ecológicos num viveiro de peixe no estuário do Sado. Composição da comunidade zooplanctónica ao longo do ano. *Bol. UCA.* **1**, 332-379.

SISTEMAS DE INDICADORES E ÍNDICES DE QUALIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTO EM ZONAS COSTEIRAS

TOMÁS B. RAMOS[1], J. JOANAZ DE MELO[2] & VICTOR QUINTINO[3]

RESUMO

Os sistemas costeiros (incluindo faixas costeiras, estuários, lagunas e rias) são caracterizados por inúmeras singularidades e/ou flutuações hidrodinâmicas, físico-químicas e ecológicas, pelo que apresentam uma dinâmica complexa. Sendo irrealista julgar-se que a identificação do estado de qualidade ambiental deverá passar pela obtenção de informação, não dirigida, relativa à maioria das variáveis presentes, torna-se crucial dispor de critérios que possibilitem enquadrar o esforço a despender na obtenção de informação relevante, nomeadamente pela identificação de variáveis-chave, sendo estas função das particularidades de cada caso de estudo. A utilização de sistemas de indicadores e índices de qualidade ambiental, requer uma abordagem que por um lado seja suficientemente simples para tornar exequível a utilização dessas variáveis como indicadores, e por outro lado seja suficientemente abrangente e caracterizadora do sistema. Apresenta-se uma análise sobre a utilização deste tipo de metodologias na avaliação da qualidade de sistemas aquáticos costeiros, onde se evidencia a vantagem de tratar a informação ambiental na forma "bruta" de modo a tornar os dados científicos mais facilmente utilizáveis por decisores técnicos, políticos ou pelo público em geral. Considera-se que os sistemas aquáticos costeiros apesar de apresentarem um elevado grau de complexidade, não inviabilizam por si só a adopção de metodologias baseadas em sistemas de indicadores e índices de qualidade ambiental. Pelo contrário tal facto deverá constituir um compromisso de integrar as potenciais limitações acrescidas aquando da formulação e implementação dessas metodologias.

PALAVRAS-CHAVE: indicadores e índices, qualidade da água e sedimento, zonas costeiras

[1] Engenheiro do Ambiente. Mestrando em Ciências das Zonas Costeiras, Universidade de Aveiro. Bolseiro PRAXIS XXI/JNICT no Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.2825 MONTE DA CAPARICA. Tel: 351-1-2954464; Fax: 351-1-2942441; e-mail: tbr@mail.fct.unl.pt

[2] Doutorado em Engenharia do Ambiente. Professor Auxiliar Convidado no Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.2825 MONTE DA CAPARICA.Tel: 351-1-2954464; Fax: 351-1-2942441; e-mail: jjm@mail.fct.unl.pt

[3] Doutorado em Ciências do Ambiente. Professor Auxiliar no Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro.3800 AVEIRO. Tel: 351-34-370769; Fax: 351-34-26408. e-mail: vquintino@bio.ua.pt

1. INTRODUÇÃO

As zonas costeiras (incluindo faixas costeiras, estuários, lagunas e rias) devido à sua localização, fronteira entre meios terrestres e meios marinhos, são atingidas por inúmeros problemas de contaminação e conflitos de gestão ambiental. Possuindo estas áreas especial sensibilidade e elevada importância como ecossistemas muito produtivos, urge implementar modelos de avaliação e tratamento da informação, que passam pela elaboração de metodologias que quantifiquem e qualifiquem os processos dos sistemas costeiros, nomeadamente a qualidade dos compartimentos coluna de água e sedimento. Com o objectivo primordial de dispor de uma ferramenta que permita tratar e transmitir a informação a diferentes receptores, muitas vezes não técnicos, bem como permitir uma avaliação realista e exequível, as metodologias utilizadas deverão ser dirigidas aos pontos fulcrais da estrutura do sistema costeiro, identificando as variáveis que melhor revelem o seu "estado ambiental".

Tem vindo a ser revelado um interesse crescente por parte de instituições nacionais e internacionais na adopção de sistemas de indicadores e índices de qualidade ambiental ou ecológica, de que se podem destacar os exemplos citados por Colijn *et al.* (1994) (*e.g.* OECD, Swedish EPA, Norwegian Central of Statistics, Danish Ministry of Environment, Ducth National Institut of Coastal and Marine Management/RIKZ), bem como a Comissão Europeia e o Banco Mundial.

Muitos têm sido os trabalhos realizados na área de indicadores e índices ambientais quer para aplicação genérica a diferentes áreas (*e.g.* Thomas, 1972; Inhaber, 1976; Ott, 1978; Jeffrey & Madden, 1991; Volta & Servida; 1992), quer para aplicações específicas, de que são exemplo os trabalhos efectuados na área de indicadores de qualidade da água (*e.g.* James & Evison, 1976; Newman, 1992).

2. INDICADORES E ÍNDICES AMBIENTAIS

A necessidade crescente de tratar a informação ambiental na forma "bruta" tem conduzido ao desenvolvimento de metodologias, entre as quais se destaca a utilização de indicadores e índices ambientais. A utilização destes revela-se importante no sentido de tornar os dados científicos mais facilmente utilizáveis por decisores técnicos, gestores, cientistas, políticos, grupos de interesse (*e.g.* associações não governamentais) ou pelo público em geral.

A avaliação da qualidade do sistema pode assim ser avaliada através de indicadores e índices ambientais, estruturados para transmitir a informação

científica de forma sintética preservando o significado original dos dados. A utilização de indicadores sublinha que a avaliação da qualidade ambiental deverá ser efectuada com as variáveis que melhor espelhem os objectivos em causa, e não com todas aquelas que podem ser medidas.

Tal como a origem da palavra *indicador* o ilustra (do latim *indicare*) esta representa algo a destacar ou revelar. Por exemplo uma descida de pressão de um barómetro pode indicar a aproximação de uma tempestade (Gouzee *et al.*, 1995). Um indicador actua como um termómetro que ao medir a febre, indica se o paciente se encontra perante uma situação normal ou anormal; assim, fornecida a informação necessária pode haver actuação para resolução da situação, caso se afigure necessário.

Ao seleccionar um indicador e/ou ao construir um índice, tal como ao adoptar um parâmetro estatístico, ganha-se em clareza e operacionalidade o que se perde em informação "bruta". A necessidade de comunicar os resultados das avaliações da qualidade ambiental constitui uma exigência básica nos processos de gestão ambiental. Um índice é projectado para simplificar a informação sobre fenómenos complexos de forma a melhorar a comunicação.

Segundo Gouzee *et al.* (1995), os indicadores diferem de dados na forma "bruta" e dos dados estatísticos, mesmo quando são muitas vezes apresentados na forma estatística ou gráfica. Indicadores e índices podem ser vistos como o topo de uma pirâmide de informação (Fig. 1), cuja base é representada pela informação proveniente da monitorização e dos processos analíticos.

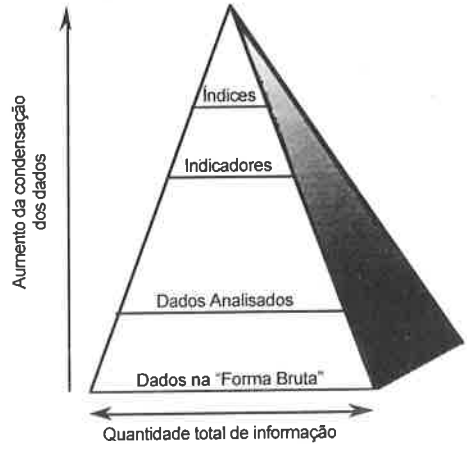


Fig.1- Pirâmide de Informação (adaptado de Gouzee *et al.*, 1995 e Braat 1991).

Consoante os objectivos em causa, as potenciais aplicações de índices ambientais poderão ser muito variadas como demonstra Ott (1978): Atribuição de recursos – suporte de decisões ambientais, ajudando os

decisores ou gestores na atribuição de fundos, alocação de recursos naturais e determinação de prioridades; Classificação de locais – comparação de condições ambientais em diferentes locais ou áreas geográficas; Cumprimento de normas legais – aplicação a áreas específicas para clarificar e sintetizar a informação sobre o nível de cumprimento das normas ou critérios legais; Análise de tendências – aplicação a dados ambientais ao longo do tempo para determinar alterações na qualidade do ambiente (degradação ou melhoramento) que tenham ocorrido no período de tempo considerado. É especialmente útil recorrer a estas metodologias para analisar tendências que tenham que ser facilmente interpretadas mas também suficientemente representativas de um determinado estado do ambiente; Informação do público – informar o público sobre o estado do ambiente; Investigação científica – aplicação em desenvolvimentos científicos, nomeadamente indicando se deverão ser efectuados estudos científicos mais detalhados sobre a avaliação em causa, de forma a aprofundar a informação sintetizada que é transmitida pelo índice ou indicador.

Existem vários tipos de índices ambientais que podem ser classificados nas seguintes categorias: (i) Estado do Ambiente – onde se incluem por exemplo os índices e indicadores de análise risco/sensibilidade e os de qualidade ambiental; (ii) Tecnológicos/Eficiência – nos quais se podem destacar os índices e indicadores de descarga de contaminantes, eficiência de utilização de recursos e avaliação de projectos; (iii) Disponibilidade Social – onde podem ser incluídos os índices de adesão social e de sensibilização; (iv) Impacte Ambiental – onde se incluem os índices muitas vezes utilizados em estudos de impacte ambiental, no apoio a decisões entre soluções alternativas.

No presente trabalho apenas se consideram os índices de qualidade ambiental ou de diagnóstico. Por qualidade ambiental entende-se como o conjunto de parâmetros que avaliam a qualidade de um sistema para um determinado uso, para uma determinada perturbação ambiental (caso exista) e para uma determinada integração temporal e espacial.

3. VANTAGENS E LIMITAÇÕES DESTE TIPO DE METODOLOGIAS

A utilização deste tipo de metodologia de análise e tratamento de informação ambiental tem estado rodeada de alguma polémica, sendo normalmente argumentado que no processo de simplificação poderá haver perda significativa de informação, enquanto por outro lado existem aqueles que julgam ser preferível efectuar análises deste tipo, mesmo que incompletas, porque o que não é aceitável é não existir nenhuma informação sintetizada e facilmente transmitida, com base no argumento da complexidade dos sistemas.

Muitos autores têm reconhecido existirem várias limitações com a aplicação de indicadores e índices, tais como as referidas por Tomlinson (1984) e Liverman *et al.* (1988) *fide* Partidário (1990), onde se apontam vários pontos que podem afectar a aplicabilidade de um indicador ou índice, como sejam, a elevada variedade de tipos de índices, a sua independência em relação à dimensão da amostra, a potencial distorção e incerteza associada aos resultados produzidos, a sua relevância em relação à caracterização da situação, a precisão e robustez em relação a valores extremos pouco frequentes e a existência de valores limiares conhecidos.

Assim, alguns dos principais problemas associados à concepção e/ou utilização de indicadores e índices ambientais estão relacionados com: (i) inexistência de informação de base; definição dos parâmetros mais representativos do sistema em estudo; (ii) definição das equações matemáticas que melhor traduzem o comportamento dos parâmetros face à avaliação ambiental; (iii) perda de informação no processo de simplificação dos dados; (iv) definição dos limites de variação do índice face às imposições ambientais.

No entanto, existem também muitos outros autores (*e.g.* Ott, 1978; Couillard & Lefebvre, 1985; Wilson, 1988; O'Connor *et al.*, 1986; Silva, 1993) que salientam as vantagens de utilização de índices e/ou indicadores como bons instrumentos para tratamento e comunicação da informação. Uma das principais vantagens da utilização de indicadores e índices reside na capacidade de sintetizar a informação, identificando as variáveis chave – indicadoras – da caracterização da qualidade do sistema, assegurando uma mais fácil interpretação da informação, bem como uma ferramenta de extrema utilidade nos processos de tomada de decisão.

Um índice permite avaliar locais críticos do ponto de vista de qualidade ambiental, alertando para a necessidade de implementação de estratégias de intervenção ambiental que promovam o controle dessas áreas. Tal como referem Wilson & Jeffrey (1987) em relação à vertente científica, um bom índice deverá permitir pelo menos, indicar uma direcção para estudos de investigação adicionais ou de carácter mais intensivo.

Assim, poder-se-á afirmar que após um processo de intercepção das desvantagens/limitações *versus* vantagens de aplicação deste tipo de ferramenta metodológica, importa reter que este tipo de abordagem poderá ser de grande utilidade na avaliação da qualidade ambiental em muitos domínios, nomeadamente nos sistemas aquáticos costeiros. No entanto, haverá sempre a obrigatoriedade de integrar as limitações de cada caso de estudo, salvaguardando a fiabilidade e veracidade dos resultados finais. Os indicadores e índices não pretendem substituir os actuais métodos de tratamento e/ou de transmissão da informação mas sim actuar em paralelo e de forma complementar.

4. SISTEMAS DE INDICADORES E ÍNDICES APLICADOS A SISTEMAS AQUÁTICOS COSTEIROS

A avaliação da qualidade de sistemas aquáticos costeiros tem sido alvo de várias metodologias de análise, desde os métodos mais tradicionais de inventariação qualitativa e quantitativa até aos métodos baseados nas mais recentes tecnologias de informação. A aplicação de metodologias baseada em índices e indicadores tem sido relativamente pouco explorada, ao contrário dos sistemas dulçaquícolas onde são muitos os trabalhos realizados utilizando este tipo de metodologia, nomeadamente os apresentados por Horton (1965), Cairns *et al.* (1968), Brown *et al.* (1970), Brown *et al.* (1972), Harkins (1974), Landwehr & Deininger (1976), Zand (1976), Dunnette (1979), Béron *et al.* (1982), Couillard & Lefebvre (1985), Mano (1989), Roberto & Abreu (1991), Garen (1993), quer analisando e desenvolvendo aplicações particulares de determinados índices, quer efectuando extensas revisões sobre índices já existentes.

O grau de complexidade e as singularidades que caracterizam os sistemas costeiros poderão ser apontados como factores que têm contribuído para o desencorajamento na aplicação e desenvolvimento de índices de avaliação da qualidade ambiental destes sistemas. Segundo Wilson (1988), a conversão das metodologias de índices e indicadores aplicadas a sistemas de água doce para sistemas marinhos não se tem mostrado muito satisfatória.

Apresenta-se uma sistematização de trabalhos onde directa ou indirectamente são utilizados indicadores e/ou índices aplicados à avaliação de qualidade de sistemas aquáticos costeiros. A listagem elaborada pretende evidenciar trabalhos relevantes sobre esta temática. Na Tabela I expõe-se um resumo da análise, na qual por ordem cronológica dos trabalhos referenciados se efectua uma classificação de acordo com o tipo de utilização focalizada por cada metodologia.

Procurou-se estruturar uma classificação temática, onde se estabeleceram quatro grupos: (i) contaminação - as metodologias são dirigidas para avaliar o grau de contaminação (essencialmente de origem química, *e.g.* metais pesados, organoclorados) do sistema aquático devido à presença de contaminantes na coluna de água ou no sedimento; (ii) estrutura da comunidade - através da análise da estrutura das comunidades biológicas (para a maioria do casos através da análise da macrofauna bentónica) procuram avaliar a qualidade ambiental do sistema; utilizam variáveis biológicas, tais como riqueza específica e abundância em indivíduos; (iii) eutrofização - apresentam um grau elevado de especificidade, onde tentam avaliar um determinado tipo de perturbação ambiental, a eutrofização em águas costeiras, utilizando para tal indicadores estritamente relacionados com o fenómeno; (iv) gestão ambiental - apresentam uma abordagem que

procura avaliar a qualidade global do sistema aquático, pelo que são metodologias estruturalmente abrangentes do ponto de vista de avaliação da qualidade ambiental.

Tabela I - Listagem resumo de sistemas de Índices e/ou indicadores para avaliar a qualidade de sistemas aquáticos costeiros.

Autor	Ano	Índices/Indicadores	Classificação
Shanon & Weaver	1949	*"Shanon-Wiener Index"*	Estrutura da comunidade
Leppäkoski	1975	*"Benthic Pollution Index"*	Estrutura da comunidade
Johanson & Johnson	1976	*"Pollution Index"*	Contaminação
Word	1978	*"Infaunal Trophic Index"*	Estrutura da comunidade
Müller	1979	*"Index of Geoaccumulation"*	Contaminação
Bellan	1980	*"Annelid Index of Pollution"*	Estrutura da comunidade
Satsmadjis	1982	*"Pollution Coefficient"*	Estrutura da comunidade
Johnston	1983	*"Environmental Quality Index"*	Gestão ambiental
Wilson & Jeffrey	1987	*"Biological Quality Index"*	Estrutura da comunidade
Wilson & Jeffrey	1987	*"Pollution Load Index"*	Contaminação
Majeed	1987	*"Biotic Indices"*	Estrutura da comunidade
DCEA	1989	–	Contaminação
Ramm	1990	*"Community Degradation Index"*	Estrutura da comunidade
Jüstic	1991	*"Oxygen Index"*	Eutrofização
Ten Brink *et al.*	1991	*AMOEBA*	Estrutura da comunidade
UKNWC *fide* Newman, 1992	1991	–	Gestão ambiental
Kent *et al.*	1992	*WIMCI*	Gestão ambiental
Haire *et al.*; MDE	1992	*"Nutrient Loading Index"*	Contaminação
Haire *et al.*; MDE	1992	*"Eutrophication Index"*	Eutrofização
MDE	1992	*"Living Resources Index"*	Gestão ambiental
Silva	1993	–	Gestão ambiental

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Perante uma significativa adesão à utilização de sistemas de indicadores e índices ambientais, julga-se essencial sublinhar que tais métodos apresentam vantagens, bem como limitações inequívocas, pelo que a sua implementação requere a adopção de medidas que permitam avaliar a robustez dos resultados (nomeadamente através da introdução de análise de sensibilidade) garantindo o conhecimento do grau de incerteza associado.

O contributo proveniente da aplicação deste tipo de metodologias afigura-se relevante na análise, tratamento e transmissão da informação ambiental, de forma sintética e facilmente interpretável.

Considera-se que os sistemas aquáticos costeiros apesar do seu elevado grau de complexidade, associado às inúmeras singularidades que o caracterizam, não inviabilizam por si só a adopção de metodologias baseadas em sistemas de indicadores e índices de qualidade ambiental. Pelo contrário tal facto deverá constituir um compromisso de integrar as potenciais limitações acrescidas aquando da formulação e implementação dessas metodologias.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projecto "Sistema Pericial para Aplicação e Análise de Índices Ambientais" – contrato I&D nº 42/93 entre a DGA e a UNINOVA, no âmbito do programa Específico para o Ambiente JNICT/DGA(1994/1996) – e contou com o apoio do Programa PRAXIS XXI (atribuição de Bolsa de Mestrdo BM 474/94).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELLAN, G. 1980. Relationship of Pollution to Rocky Substratum Polychaetes on the French Mediterranean Coast. *Marine Pollution Bulletin*. **11**, (11), 318-321.

BÉRON, P., VALIQUETTE, L., PATRY, G. & BRIÈRE, F. 1982. Indices de Qualité des Eaux. *Trib. Cebedeau*. **467**, (35), 385-391.

BRAAT, L. 1991. The Predictive Meaning of Sustainability Indicators. In: Kuik, O. & Verbruggen, H. (ed.), *In Search of Indicators of Sustainable Development*, 57-70. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

BROWN, R. MCCLELLAND, N., DEININGER, R.A. & TOZER, R. 1970. A Water Quality Index - Do We Dare? *Water & Sewage Works*. **117**, (10), 339-343.

BROWN, R.M., MCCLELLAND, N.I., DEININGER, R.A. & O'CONNOR, M.F. 1972. A Water Quality Index - Crashing Psychological Barrier. In: Thomas, W.A. (ed.), *Indicators of Environmental Quality*, 173-182. Proceedings of the symposium held during the AAAS meeting in Philadelphia, Pennsylvania, 26-31, December 1971. Plenum Press. New York.

CAIRNS JR., J., ALBAUGH, D.W., BUSEY, F. & CHANAY, M.D. 1968. The Sequential Comparison Index - A Simplified Method for Non-Biologists to Estimate Relative Differences in Biological Diversity in Stream Pollution Studies. *Journal of Water Pollution Control Federation*. **40**, (9), 1607-1613.

COLIJN, F., LAANE, R., SKJOLDAL, H. & ASJES, J. 1994. Ecological Quality Objectives in Perspective. In: *North Sea Task Force Meeting.* Ebeltoft, Denmark.

COUILLARD, D. & LEFEBVRE, Y. 1985. Analysis of Water Quality Indices. *Journal of Environmental Management*. **21**, 161-179.

DCEA – Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente 1989. *Desenvolvimento de uma Metodologia de Avaliação de Qualidade Ambiental*

e Definição de Estratégias de Intervenção – relatório de progresso. DCEA-FCT-UNL / DGQA. Lisboa.

DUNNETTE, D.A. 1979. A Geographically Variable Water Quality Index Used in Oregon. *Journal of Water Pollution Control Federation.* **51**, (1), 53-61.

GAREN, D.C. 1993. Revised Surface-Water Supply Index for Western United States. *Journal of Water Resources Planning and Management.* **119**, (4), 437-454.

GOUZEE, N., MAZIJN, B. & BILLHARZ, S. 1995. *Indicators of Sustainable Development for Decision-Making*. Report of the Workshop of Ghent, Belgium, 9-11 January 1995, Submitted to UN Comission on Sustainable Development. Published by the Federal Planning Office of Belgium.

HAIRE, M.S., PANDAY, N.N., DOMOTOR, D.K. & FLORA, D.G. 1992. Chesapeake Bay Water Quality Indices. In: Mckenzie, D.H., Hyatt, D.E. & McDonald, V.J. (ed.). *Ecological Indicators*, 1115-1134. Vol. 2. Elsevier Science Publishers.

HARKINS, R.D. 1974. An Objective Water Quality Index. *Journal of Water Pollution Control Federation.* **46**, (3), 588-591.

HORTON, R.K. 1965. An Index-Number System for Rating Water Quality.*Journal of Water Pollution Control Federation.* **37**, (3), 300-306.

INHABER, H. 1976. *Environmental Indices.* John Wiley & Sons. New York.

JAMES, A. & EVISON, L. (ed.) 1979. *Biological Indicators of Water Quality*. John Wiley & Sons.

JEFFREY, D.W. & MADDEN, B. (ed.) 1991. *Bioindicators and Environmental Management*. Academic Press. London.

JOHANSON, E.E. & JOHNSON, J.C. 1976. *Identifying and Prioritizing Locations for the Removal of in-place Pollutants*. contract no. 68-01-2920, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Planning and Standards. Washington, DC.

JUSTIC, D. 1991. A Simple Oxygen Index for Trophic State Description. Marine Pollution Bulletin. **22**, (4), 201-204.

KENT, D.M. REIMOLD, R.J., KELLY, J.M. & TAMMI, C.E. 1992. Coupling Wetlands Structure and Function: Developing a Condition Index for Wetlands Monitoring. In: Mckenzie, D.H., Hyatt, D.E. & McDonald, V.J. (ed.). *Ecological Indicators,* 559-570. Vol. 1. Elsevier Science Publishers.

LANDWEHR, J.M. & DEININGER, R.A. 1976. A Comparison of Several Water Quality Indices. *Journal of Water Pollution Control Federation.* **48**, (5), 954-958.

LEPPÄKOSKI, E. 1975. Assessment of Degree of Pollution on the Basis of Macrozoobenthos in Marine and Brackish-Water Environments. *Acta Academiae Aboensis*. Ser. B. **35**, (2), 1-89.

MAJEED, S.A. 1987. Organic Matter and Biotic Indices on the Beaches of North Brittany. *Marine Pollution Bulletin*. **18**, (9), 491-495.

MANO, A.P. 1989. Contribuição para o Estudo da Aplicabilidade de Índices de Qualidade da Água. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa.

MDE – Maryland Department of the Environment 1992a. *Water Quality Index: 1991 Update.* Water Management Administration. Chesapeake Bay and Special Projects Program. February 1992.

MDE – Maryland Department of the Environment 1992b. *Water Quality Index: 1991 Update.* Water Management Administration. Chesapeake Bay and Special Projects Program. September 1992.

MDE – Maryland Department of the Environment 1993. *Water Quality Index: 1992 Update.* Water Management Administration. Chesapeake Bay and Special Projects Program. December 1993.

MDE – Maryland Department of the Environment 1994. *Water Quality Index: 1993 Update.* Water Management Administration. Chesapeake Bay and Watershed Management Administration. Mathematical Modelling and Information Systems Management Program. August 1994.

MÜLLER, G. 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971. *Umschau in Wissenschaft und Technick* 79, 778-883.

NEWMAN, P.J. 1992. Surface Water Quality Indicators. In: Colombo, A.G. (ed.), *Environmental Impact Assessment,* 211-233. EuroCourses. Kluwer Academic Press. Vol. 1. Brussels and Luxembourg.

NEWMAN, P.J. 1992. Surface Water Quality Indicators. In: Colombo, A.G. (ed.), *Environmental Impact Assessment,* 211-233. EuroCourses. Kluwer Academic Press. Vol. 1. Brussels and Luxembourg.

O'CONNOR, J.S., PUGH, W.L., WOLFE, D.A. & DEWLING, R.T. 1986. Protection of Natural Resources Through Environmental Indices. *Sea Technology*. **27**, (9), 31-33.

OTT, W.R. 1978. *Environmental Indices - Theory and Pratice.* Ann Arbor Science . Michigan.

PARTIDÁRIO, M.R. 1990. *Indicadores de Qualidade do Ambiente Urbano.* Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa.

RAMM, A.E.L. 1990. Application of the Community Degradation Index to South African Estuaries. *Water Research.* **24**, (3), 383-389.

ROBERTO, S. & ABREU, R.M. 1991. Utilidade dos Indicadores de Qualidade das águas. *Ambiente.* **5**, (1), 47-51.

SATSMADJIS, J. 1982. Analysis of Benthic Data and The Measurement of Polluttion. *Rev. Int. Oceanogr. Med.* **66-67**, 103-107.

SHANNON, C.E. & WEAVER, W. 1949. *The Mathematical Theory of Communication.* The University of Illinois Press, Urbana, IL.

SILVA, M.C. 1993. Estudo Preparatório para a Definição de Projectos de Ambiente Elegíveis no Contexto do Fundo de Coesão - *Indicadores do Estado do Ambiente para Águas Costeiras e Estuariais.*. Vol. 3. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

TEN BRINK, B.J.E., HOSPER, S.H. & COLIJN, F. 1991. A Quantitative Method for Description & Assessment of Ecosystems: the AMOEBA-approach. *Marine Pollution Bulletin.* **23**, 265-270.

THOMAS, W.A. (ed.) 1972. *Indicators of Environmental Quality.* Plenum Press. New York.

VOLTA, G. & SERVIDA, A. 1992. Environmental Indicators and Measurement Scales. In: Colombo, A.G. (ed.), *Environmental Impact Assessmen*t, 181-188. EuroCourses. Kluwer Academic Press. Vol. 1. Brussels and Luxembourg.

WILSON, J.G. & JEFFREY, D.W. 1987. Europe Wide Indices for Monitoring Estuarine Quality. In:.Richardson, D.H.S. (ed.). *Biological Indicators of Pollution*, 225-242, Royal Irish Academy, Dublin.

WILSON, J.G. 1988. *The Biology of Estuarine Management.* Croom Helm Ltd. London.

WORD, J.Q. 1979. In "SCCWRPA Bien. Rep.1979-80"; Bascom, W. (ed.): Long Beach Calif.; p. 95-102.

ZAND, S.M. 1976. Indexes Associated With Information Theory in Water Quality. *Journal of Water Pollution Control Federation.* **48**, (8), 2026-2031.

IMPORTÂNCIA DAS COMUNIDADES MACROZOOBÊNTICAS NOS PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARBONO E NUTRIENTES EM SEDIMENTOS ESTUARINOS.

MUCHA, A. P.[1]; COSTA, M. H.[2]

RESUMO

Os aspectos estruturais e funcionais das comunidades macrozoobênticas são desde há muito reconhecidos como fundamentais na avaliação da qualidade dos ecossistemas marinhos litorais. Neste contexto é do maior interesse compreender o papel destas comunidades nos processos de transferência de carbono e nutrientes entre a coluna de água e o sedimento. Estes processos são particularmente complexos em ecossistemas costeiros, devido à dinâmica natural destes meios e ao elevado nível de actividade biológica das suas comunidades bênticas.

O objectivo do presente trabalho consiste no estudo dos aspectos estruturais e funcionais das comunidades macrozoobênticas e sua relação com os gradientes de carbono orgânico dissolvido e particulado e nutrientes(NO_3, NO_2, NH_4 e H_2S) no sedimento e água. Este estudo foi desenvolvido em três tipos de biótopos: arenoso (elevada energia), areia vasosa (média energia) e vasa (baixa energia).

A análise dos dados referentes à campanha de outono permite estabelecer uma clara diferenciação entre os três tipos de biótopos, quer em termos de características físicas e químicas quer biológicas. Observa-se um gradiente crescente de carga orgânica e de formas reduzidas de azoto dos sedimentos arenosos para os vasosos, ao qual corresponde uma diminuição em termos de diversidade e abundância e um empobrecimento em termos de grupos tróficos. Verifica-se. uma estreita relação entre determinados grupos tróficos e o grau de contaminação orgânica do sedimento; assim, as espécies depositívoras de sub-superfície tubícolas e as espécies carnívoras encontram-se relacionadas com indicadores de ausência de perturbação e de forte perturbação, respectivamente.

PALAVRAS CHAVE: macrozoobentos, carbono, nutrientes, sedimento, estuários.

---

[1]Mestranda em Ecologia Gestão e modelação do Ambiente Marinho, FCT/UNL. Bolseira do PRAXIS XXI. Email: apcm @ mail.fct.unl.pt

[2]Professora Auxiliar da DCEA, FCT/UNL. Quinta da Torre, 2825 Monte de Caparica. Email: mrc @mail.fct.unl.pt

INTRODUÇÃO

Os fluxos de carbono orgânico dissolvido e particulado e nutrientes, entre o sedimento e a coluna de água nos ambientes marinhos, constituem processos de troca muito complexos. Estes processos são particularmente complexos em ecossistemas marinhos litorais, devido à dinâmica natural destes meios e ao elevado nível de actividade biológica das suas comunidades bênticas.

Diversos estudos sugerem que as comunidades bênticas podem desempenhar um papel fundamental naqueles fluxos a nível da interface água-sedimento. A macroendofauna pode, através da sua actividade trófica e mecânica, redistribuir a matéria orgânica superficial, estimular processos de decomposição aeróbica e anaeróbica e ser responsável pelo transporte activo de solutos através da interface água-sedimento (Andersen, F. Ø. e Kristensen, E., 1991). Essas influências passam por diversos mecanismos que incluem: irrigação e ventilação, construção de tubos e covas; produção de agregados fecais; remistura do sedimento; alimentação à base de bactérias (Henriksen and Kemp, 1988).

O objectivo deste estudo é elucidar os aspectos funcionais das comunidades macrozoobênticas na dinâmica do sistema sedimentar. Para tal é importante entender que essas comunidades afectam esses processos essencialmente de duas formas: através dos organismos que mecanicamente perturbam ou alteram a estrutura do sedimento e através dos organismos que se alimentam ou transformam quimicamente os materiais particulados e dissolvidos. Com base na classificação trofomecânica dos povoamentos, foi estudado o papel funcional dos principais grupos em ambientes caracterizados por distintos níveis de energia.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi efectuado em dois ecossistemas costeiros, o Estuário do Sado (Fig. 1) e a Ria de Aveiro (Fig. 2).No primeiro, a amostragem foi efectuada em três estações. A primeira situa-se a montante, no canal norte, junto à saída do efluente das indústrias de celulose (PORTUCEL), a segunda situa-se junto do cais da SAPEC (SAPEC), zona intermédia do canal norte, e a última na margem sul, imediatamente a montante da embocadura da Caldeira de Tróia (TRÓIA). Esta pode-se considerar de enriquecimento natural, recebendo uma contaminação de tipo difuso. Na Ria de Aveiro foi amostrada uma estação (CB_2) situada junto do Cais Bacalhoeiro, no Canal de Navegação da Ria.

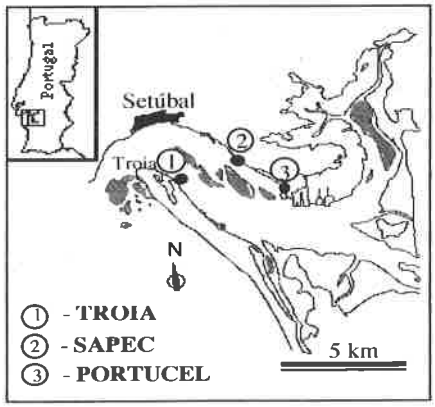


Figura 1 - Localização das estações de amostragem no Estuário do Sado.

Figura 2 - Localização das estações de amostragem na Ria de Aveiro.

Todas as amostragens foram efectuadas na franja superior do infralitoral, em situação de baixa-mar de maré viva. Os dados aqui apresentados referem-se a uma campanha de amostragem realizada em Outubro de 1995. As amostragens foram efectuadas com intervalos de 24 horas entre estações de um mesmo ecossistema e de 15 dias entre os dois ecossistemas. Para cada estação foram recolhidos três tipos de amostras: água sobrenadante, à distância de cerca de 20 cm do fundo, sedimento para análise de nutrientes - corers hermeticamente fechados e transportados no frio para o laboratório em posição vertical (água sobrenadante incluída) e sedimento para análise da macrofauna e parâmetros standard.

Foram efectuadas análises na água sobrenadante e ao longo de um perfil de sedimento superficial (níveis 0 -1, 3 - 4, 6 - 7 e 9 - 10 cm), de parâmetros de caracterização física e química (Temperatura, salinidade, oxigénio dissolvido, pH, Eh, granulometria, matéria orgânica e nutrientes dissolvidos (NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, PO_4^{3-}). Por uma questão de coordenação com os diferentes parâmetros analisados e tendo em vista os objectivos, o macrozoobentos foi amostrado a 5 níveis (0-2; 2-5; 5-8; 8-11; +11). Cada uma destas secções compreende o nível de amostragem para os restantes parâmetros na sua região média.

As leituras dos parâmetros pH e Eh foram efectuadas *in situ* com recurso a eléctrodos ORION, modelos 215283. A01 e 9778SC, respectivamente. A matéria orgânica no sedimento foi determinada através da perda de peso por ignição a 525 ± 25 °C. A análise granulométrica dos sedimentos foi

efectuada por destruição da matéria orgânica com peróxido de hidrogénio, separação da fracção inferior a 63 μm por via húmida e fraccionamento das areias utilizando um agitador automático (1425 rpm durante 10 min).

O procedimento utilizado no tratamento das amostras de água sobrenadante para determinação de nutrientes (NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, PO_4^{3-}), na extracção da água intersticial para determinação dos mesmos nutrientes nos sedimentos e métodos analíticos respectivos encontra-se referenciado em Caeiro *et al.*, 1996).

O macrobentos foi amostrado com um amostrador de sedimentos móveis (TASM), com 0,011m^2 de secção, já utilizado com resultados satisfatórios no Estuário (Costa, 1989). Em cada local de amostragem foram recolhidas 14 sub-unidades, até uma profundidade total de 15 a 20 cm, prefazendo, assim, um volume total de cerca de 27dm^3 sobre uma área de 0,15 m^2. Cada sub-unidade foi seccionada nos cinco níveis atras referidos, integralmente tamisada no local, sobre um crivo de 1mm de malha diagonal e a totalidade do material retido foi fixada com uma solução a 10% de água do mar-formaldeído neutralizado, contendo Rosa de Benguela como corante vital.

No laboratório todo o material sofrou uma triagem hidráulica, sendo os indivíduos vivos preservados em álcool a 70°, ou numa solução de formaldeído a 4% em função do grupo zoológico a que o animal pertence.

Posteriormente, os indivíduos foram identificados e contados, permitindo assim a avaliação da **riqueza em espécies** (n° de espécies) e da **abundância** (n°. de indivíduos). A **biomassa** foi calculada através do peso orgânico.

A **diversidade** foi calculada utilizando o índice de diversidade de Shannon-Wiener (Shannon & Wiener, 1949), cuja equação é:

$$H' = -\sum_{i=1}^{s} (pi \ln pi)$$

em que *s* é o número de espécies e *pi* a proporção de indivíduos da espécie *i*. Este índice é uma medida do grau médio de "incerteza" na previsão da espécie a que pertence um indivíduo escolhido ao acaso de uma colheita de S espécies e N indivíduos.

Para cada estação as abundâncias e biomassas relativas das diferentes espécies foram representadas graficamente sob a forma de **curvas de dominância-*k*** (Lambshead & al, 1983) e **curvas ABC** (comparação abundância / biomassa), descrito por Warwick & al. (1987).

As diferentes espécies foram classificadas nos cinco **grupos trofomecânicos** utilizados por Hily (1984): filtradores, depositívoros de superfície, depositívoros de sub-superfície tubículas, depositívoros de sub-

superfície livres e carnívoros. O processo de classificação das espécies foi feito com base em dados bibliográficos (Hily, 1984; Gros et Hamon, 1988; Costa, 1995).

Construiram-se duas análises hierárquicas (com base nos coeficientes de Pearson e segundo o método de ligação simples - vizinho mais próximo), com os parâmetros nutrientes, percentagem de fracção fina, matéria orgânica total, número de espécies, abundancia total, biomassa total, diversidade e abundância ou biomassa relativa dos diferentes grupos trofomecânicos utilizando o programa STATISTICA 3.6 para Power Macintosh.

RESULTADOS

Tabela I - Valores de $N\text{-}NH_4^+$ (μmol. l^{-1}), NO_2^- (μmol. l^{-1}), NO_3^- (μmol. l^{-1}), PO_4^{3-} (μmol. l^{-1}), matéria orgânica (%), fracção fina (%), temperatura (°C), Salinidade (ppm), oxigénio dissolvido (mg. l^{-1}), potencial redox (mV) e pH.

	Troia					Sapec				
Nível	Ag. S.	0-1	3-4	6-7	9-10	Ag. S.	0-1	3-4	6-7	9-10
NH4	19,5	49,5	109,8	57,2	46,2	22,8	180,5	305,7	50,8	246,3
NO2	0,8	2,7	3,0	4,2	2,7	1,7	0,9	0,5	0,9	1,0
NO3	2,1	9,7	16,1	20,4	19,9	15,4	2,8	2,9		4,8
PO4	0,6	2,9	2,8	2,7	2,4	1,1	11,4	65,7	81,3	57,7
M.O.		2,8	3,1	3,0	3,4		4,5	5,1	4,3	3,3
F. F.		3,8	2,9	3,3	5,1		23,2	16,5	6,7	2,3
Temp.	18,0	18,5	18,5	18,5	18,7	18,0	18,0	18,0	18,5	
Sal.	35,7					35,2				
O.D.	7,9					8,9				
Eh	99	-206	-93	124	118	171	-284	-162	-174	-168
pH	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,9	8,8	8,9	8,8	
	Portucel					CB2				
Nível	Ag. S.	0-1	3-4	6-7	9-10	Ag. S.	0-1	3-4	6-7	9-10
NH4	13,4	266,1	358,5	337,5	143,5	15,0	169,5	300,3	209,1	170,2
NO2	1,2	5,9	6,1	1,0	0,9	1,1	0,6	1,3		
NO3	8,1	2,9	1,1	1,8	2,9		0,1	0,1	4,9	0,0
PO4	1,9	150,0	969,2	912,9	386,0		25,0	430,4	317,7	539,5
M.O.		16,2	13,7	16,7	17,8		7,9	10,5	8,0	8,2
F. F.		94,0	94,2	85,2	95,8		64,8	79,1	78,0	77,5
Temp.	18,5	19,0	19,0	19,5	19,5	17,7	17,0	17,5	18,5	18,5
Sal.	22,8					34,1				
O.D.	5,7					5,6				
Eh	65	-228	-289	-313	-406	100	-410	-386	-406	-442
pH	8,3	8,4	8,5	8,7	8,6	8,4	8,3	8,1	8,2	8,2

Através da **caracterização granulométrica dos sedimentos** foi possível classificar a estação TRÓIA como arenosa e ligeiramente cascalhosa, a estação SAPEC como areia vasosa e cascalhosa e as estações PORTUCEL e CB2 como vasa/vasa arenosa ligeiramente cascalhosa e vasa arenosa ligeiramente cascalhosa, respectivamente.

Os dados relativos aos **parâmetros fisico-químicos** da água sobrenadante, água intersticial e sedimento estão representados na tabela I.

Os valores obtidos para as **variáveis primárias** - abundância, número de espécies, biomassa - e para o índice de **diversidade** de Shannon-Wiener, para as várias estações e a diferentes profundidades estão representados graficamente na figura 3.

A figura 4 representa a proporção, quer em termos de abundancia quer de biomassa, dos vários grupos trofomecânicos considerados, para cada estação e às várias profundidades. Na interpretação destes gráficos há que ter em conta o facto de os valores apresentados serem percentagens dos respectivos totais. Por exemplo: os cerca de 60% de biomassa de suspensívoros no 3º nível (5-8) da SAPEC correspondem a um organismo apenas.

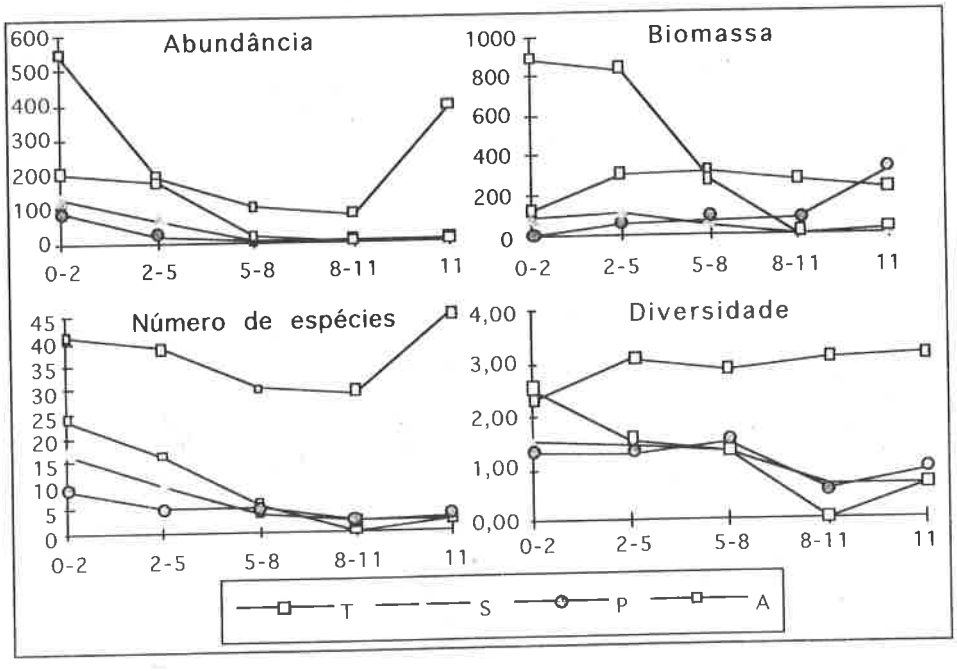


Fig 3 - Valores de abundancia (nº de indivíduos), Nº de espécies, biomassa(mg), e índice de diversidade de Shannon-Wiener para as diferentes estações (T - Troia, S - Sapec, P- Portucel e A - CB2) e para os vários níveis.

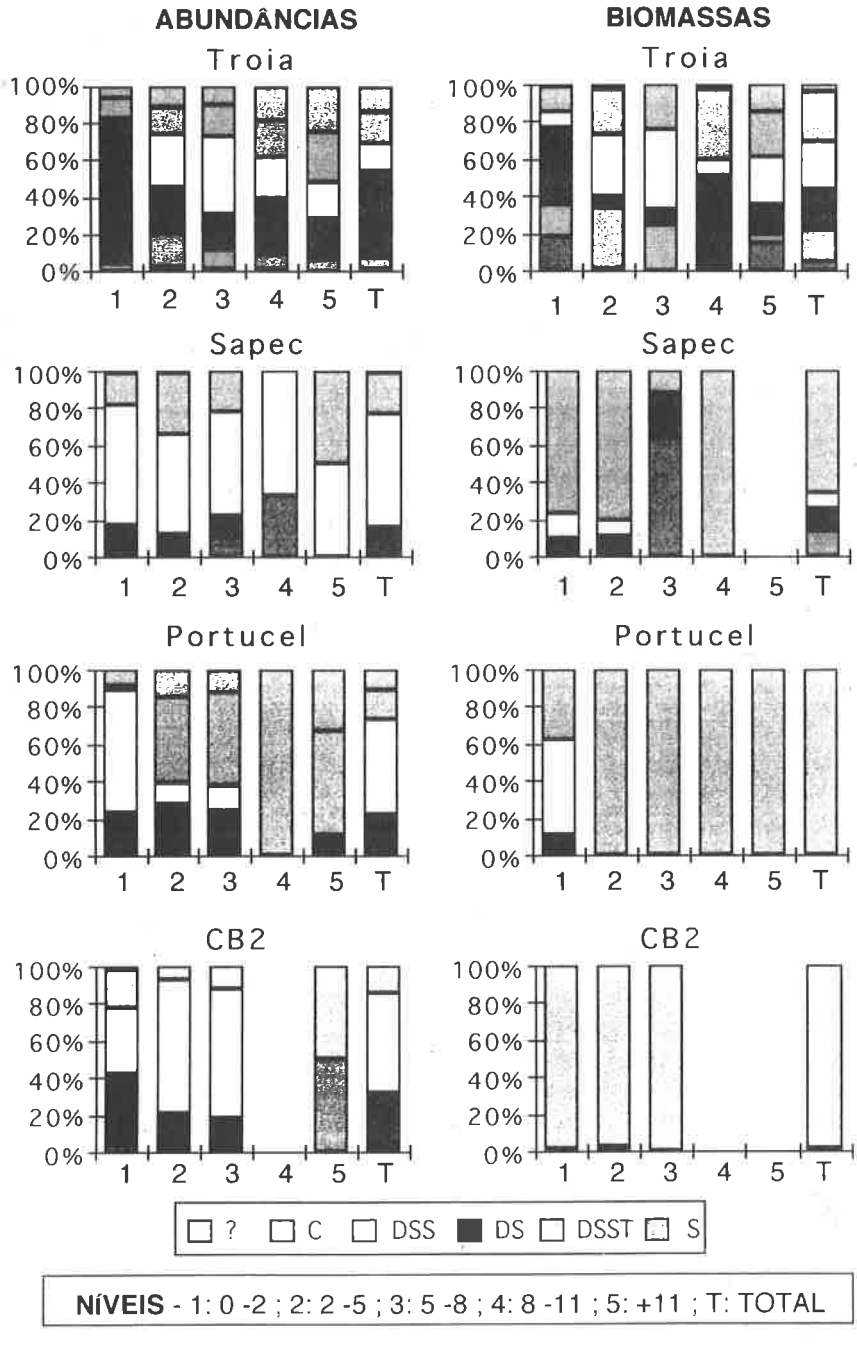


Fig. 4 - Percentagem em termos de abundancia e de biomassa, dos vários grupos trofomecânicos para cada estação e às várias profundidades. (S - suspensívoros, DSST - depositívoros de sub-superfície tubícolas, DS - depositívoros de superfície. DSS - depositívoros de sub-superfície não tubícolas, C - carnívoros, ? - indivíduos não classificados em nenhum dos grupos anteriores).

DISCUSSÃO

Os dados relativos aos parâmetros fisico-químicos (Tabela I) permitem verificar não só uma clara distinção entre o ambiente sedimentar e a água como também dividir as estações em três grupos. Temos por um lado a estação TROIA, com uma carga orgânica reduzida, elevadas concentrações das formas oxidadas de azoto (NO_2^- e NO_3^-) e concentrações relativamente baixas das formas reduzidas de azoto e fósforo (NH_4^+ e PO_4^{3-}). Por outro lado temos as estações PORTUCEL e CB2, com características opostas. A estação SAPEC apresenta características intermédias: os seus teores de matéria orgânica aproximam-se relativamente dos de TROIA, embora mais elevados, mas as suas concentrações em nutrientes apresentam valores proximos das estações mais vasosas. A forte dinâmica dos sedimentos estuarinos poderá explicar a homogeneidade nos teores de nutrientes verificados ao longo do perfil vertical dos sedimentos (Caeiro et al, 1996).

A análise das variáveis biológicas permite-nos estabelecer diferenças significativas entre as várias estações. Observamos assim que a estação TROIA apresenta não só valores mais elevados em todas as variáveis, excepto a biomassa, mas também se destaca pela relativa homogenidade dos seus valores em profundidade (fig. 3). É ainda distinta em termos de grupos tróficos, observando-se a presença de todos os grupos considerados (fig. 4), sendo de destacar a presença significativa de espécies depositívoras de sub-superfície tubícolas (ex: *Clymene sp*) e suspensívoras (ex: *Owenia fusiformis*), espécies sensíveis a situações de poluição (Hily, 1984). A homogenidade em profundidade, das variáveis biológicas, em TROIA, está relacionada com o potencial redox (tabela I)., sendo esta a única estação a apresentar valores positivos para os níveis mais profundos do sedimento. Ponderando quer os parametros fisico e químicos, quer as variáveis biológicas primárias podemos considerar TROIA com um biótopo pouco perturbado.

A estação CB2 apresenta valores de abundância, número de espécies e diversidade superiores a SAPEC e PORTUCEL, e a biomassa mais elevada de todas as estações. No entanto, é de notar que todas essas variáveis decrescem abruptamente apartir do 2º nível (2-5). Esta estação é dominada, em termos de abundância, por depositívoros de sub-superfície de pequena dimensão e ciclo de vida curto (ex: *Tarix marioni*), espécies consideradas oportunistas (Hily, 1984). Em termos de biomassa é dominada por carnívoros não selectivos. Tendo em conta as suas características fisicas, químicas e biológicas, esta estação pode ser classificada como um biótopo perturbado por contaminação orgânica.

PORTUCEL apresenta os valores mais baixos em termos de abundância e número de espécies. A sua biomassa ultrapassa a da SAPEC destacando-se um forte incremento no último nível, correspondendo à ocorrencia de espécies de grande dimensão, carnívoros não selectivos. Também esta estação é dominada, em termos de abundancia por depositívoros de subsuperfície, oportunistas de pequenas dimensões prosperando no nível

superfícial. Esta estação poderá assim ser classificada como um biótopo muito perturbado orgânicamente.

O gradiente crescente de carga orgânica e de formas reduzidas de azoto e fósforo dos sedimentos arenosos para os vasosos, parece de certa forma explicar a diminuição em termos de diversidade e abudância e um empobrecimento em termos de grupos tróficos. SAPEC constitui no entanto uma excepção, pois apesar das suas características granulométricas e de carga orgânica serem intermédias entre a estação mais arenosa e as vazosas, os valores das suas variáveis primárias são próximas, ou mesmo inferiores (diversidade) à estação orgânicamente mais perturbada (PORTUCEL). Tal facto poderá estar relacionado com outros tipos de perturbação, como poderá ser o caso das fortes alterações sedimentares, ao longo de um ciclo anual, descritas por Caeiro *et al* .(1996). Também em termos de dominância de grupos tróficos se encontra proxima da PORTUCEL, diferenciando-se, no entanto pela ocorrência de muitas espécies raras pertencendo aos diversos grupos. Tendo em conta todos estes factores podemos considerar esta estação como um biótopo perturbado, evidenciando grande instabilidade sedimentar.

A análise das curvas de dominância k (fig. 5) vem confirmar a interpretação anterior. Assim, a curva relativa a TROIA encontra-se abaixo de todas as outras, indicando uma menor dominância, o que poderá significar um menor grau de perturbação (Lambshead et al. 1983). A curva da SAPEC cruza com a da PORTUCEL, indicando que os dois povoamentos têm

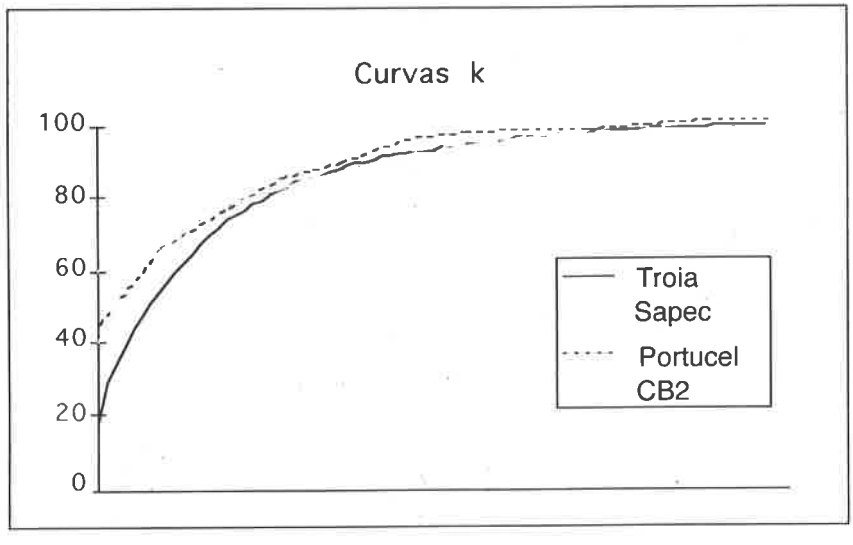


Fig. 5 - Curvas de dominância k (% cumulativa de abundancia das espécies dispostas por ordem decrescente de dominancia) para várias estações.

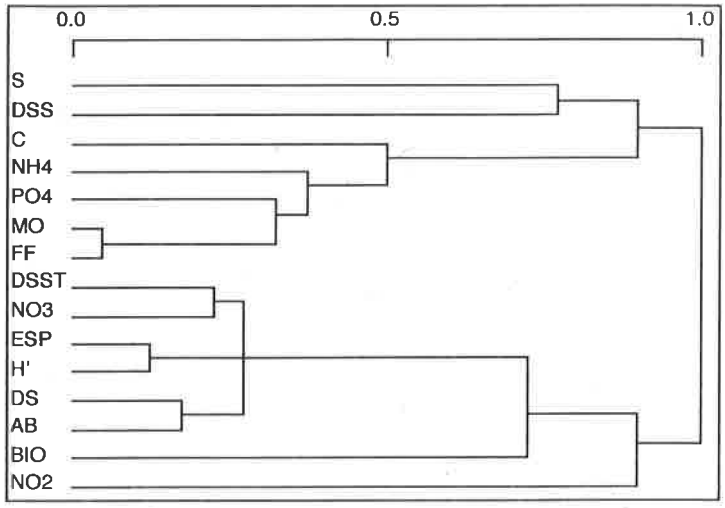


Figura 6 - Dendrograma referente à análise hierárquica aplicada ao conjunto de dados de nutrientes (NH_4^+, PO_4^{3-}, NO_3^-, NO_2^-), percentagem de fracção fina (FF), matéria orgânica total (MO), número de espécies (ESP), abundancia total (AB), biomassa total (BIO), diversidade (H') e abundancia relativa dos diferentesgrupos trofomecânicos (S, DSST, DS, DSS, C) segundo a distância métrica, através dos coeficientes de correlação de Pearson e o método de ligação simples.

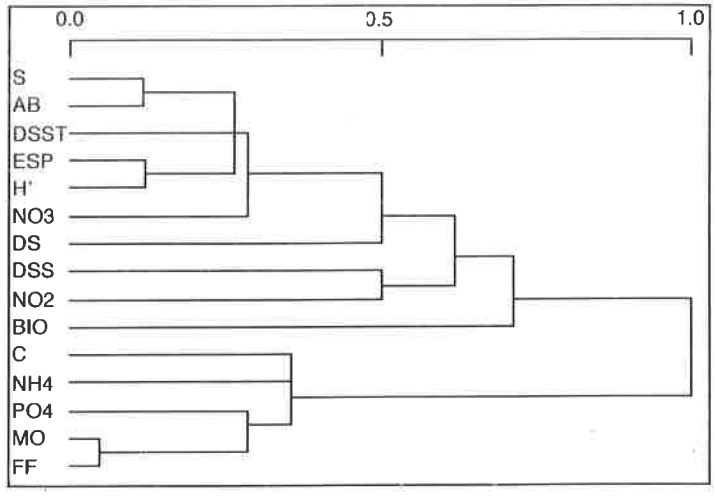


Figura 7 - Dendrograma referente à análise hierárquica aplicada ao conjunto de dados referentes a nutrientes (NO4, PO4, NO3, NO2), percentagem de fracção fina (FF), matéria orgânica total (MO), número de espécies (ESP), abundancia total (AB), biomassa total (BIO), diversidade (H') e biomassa relativa dos diferentes grupos tróficos (S, DSST, DS, DSS, C) segundo a distância métrica, através dos coeficientes de correlação de Pearson e o método de ligação simples.

estruturas diferentes mas não comparáveis em termos de diversidade e dominância, facto que se poderá relacionar com as diferentes origens das suas perturbações. A análise das curvas ABC, não forneceram resultados

conclusivos, uma vez que, para todas as estações se obteve a curva das biomassas acima da das abundancias, o que significaria que nenhuma das estações se encontrava perturbada. Este facto vai de encontro às dúvidas apresentadas por Warwick *et al* (1987), quanto à aplicabilidade deste método a comunidades estuarinas sujeitas a stress natural.

As análises hierarquicas, representadas pelos dendogramas (fig. 6 e 7), permitem-nos observar claramente dois tipos de relações. Por um lado temos os indicadores de enriquecimento orgânico, como a matéria orgânica e as formas reduzidas de azoto e fosfatos, que encontram relacionados com os carnívoros, quer em termos de biomassa, quer em termos de abundância. Por outro lado, temos os indicadores de biótopos não perturbados, como as formas oxidadas de azoto e o índice de diversidade, associados ao número de espécies, à abundância e aos depositíveros de sub-superfície tubícolas.

CONCLUSÕES

A análise dos dados permitiu-nos verificar que nos encontramos perante 4 biótopos diferenciados. Assim temos um biótopo pouco perturbado, TROIA, com uma diversidade elevada, representação significativa de todos os grupos tróficos, incluindo os mais sensíveis à poluição, e homogenidade das variáveis biológicas em profundidade. Temos duas estações organicamente perturbadas, CB2 e PORTUCEL, a segunda em maior grau - com uma diversidade muito menor - e em que se observa, para ambas, a dominância, em termos de número de indivíduos, de oportunistas de pequenas dimensões, limitados praticamente ao sedimento superficial, e em termos de biomassa, de carnívoros pouco selectivos. A SAPEC, não apresentando indícios de forte carga orgânica, é a estação que apresenta uma menor diversidade, facto que poderá ter a sua origem em perturbações mecânicas ao nível do sedimento.

Este trabalho permitiu-nos ainda confirmar a estreita relação entre determinados grupos tróficos e o grau de contaminação orgânica do sedimento. Assim observamos que as espécies depositívoras de sub-superfície tubícolas e as espécies carnívoras se encontram relacionadas com indicadores de ausencia de perturbação e de forte perturbação, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho insere-se no âmbito dos Projectos JNICT PBIC/C/MAR/1308/92 e PEAM/C/GEN/245/93.

BIBLIOGRAFIA

Andersen, F. Ø. e Kristensen, E. 1991. Effects of Burrowing Macrofauna on Organic Matter Decomposition in Coastal Marine Sediment. *Symp. Zool. Soc. London.* **6 3**: 69 - 88.

Caeiro S., Mucha A. P., Costa M. H., Esteves M. A. e Duarte A. 1996. Perfis de nutrientes em ambientes sedimentares costeiros. Relação com níveis de poluição orgânica. V Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente.

Costa, J. A. 1995. Sucessão em comunidades de macrofauna bentónica sob influência de enriquecimento orgânico antropogénico no estuário do Sado. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.

COSTA, M. H. 1989 - Macrofauna bêntica no infralitoral do estuário do Sado. Variabilidade e interacções. Tese de Doutoramento - FCT/UNL.:288p

Henriksen, K e Kemp, W. M. 1988. Nitrification in Estuarines and Coastal Marine Sediments. In: T.H. Blackburn and Sorensen (Eds.), *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments*, 207 - 249. Published by John Wiley & Sons Ltd.

Hily, C. 1984. Variabilite de la macrofaune benthique dans les milieux hyper-trophiques de la Rade de Best. These pour obtenis le Grade de Docteur ES-Sciences. L'Universite de Bretagne Occidentale.

Gros, P. e Hamon, D.1988. Typologie biosédimentaire de la baie de Saint-Brieuc (Manche Ouest), et estimation de la biomasse des catégories trophiques macrozoobenthiques. DERO-88-17 EL,153 p.

Lambshead, P.J.D.; PLATT, H.M.; SHAW, K.M. 1983. The detection of differences among assemblages of marine benthic species based on an assessement of dominance and diversity. *J. Nat. Hist.*, 17:859.

Shannon, C.E. e Wiener, W. 1949. The mathematical theory of communication in Ludwig, J. A. & Reynolds, J. F. 1988. *Statistical Ecology - a primer on methods and computing*. John Wiley & sons, Inc., N.Y., 337pp.

Warwick, R. M., Pearson, T. H. e Ruswahyuni 1987. Detection of pollution on marine macrobenthos: further evaluation of the species abundance/biomass method. *Mar. Biol.*, 95: 193-200.

Química Ambiental e Ecotoxicologia

MONITORIZAÇÃO INTEGRADA DE EFEITOS ECOLÓGICOS DE CONTAMINANTES EM SISTEMAS AQUÁTICOS

Victor QUINTINO[a]

Resumo: Em consequência do crescente uso múltiplo dos sistemas naturais, têm surgido conflitos entre necessidades de produção e desenvolvimento socio-económico e a manutenção de padrões de estética e de qualidade natural. Destes conflitos e de alertas ambientais que indicam que a comunidade humana tem a capacidade de interferir, à escala global, nos processos naturais da biosfera, tem resultado a preocupação internacional crescente em desenvolver meios eficazes de avaliação e de monitorização de perturbações ambientais. Nessa perspectiva, a monitorização integrada dos efeitos ecológicos de contaminantes reveste-se de toda a importância como sistema de apoio ao planeamento para o desenvolvimento, uso e restauro de sistemas aquáticos. A monitorização integrada é definida como a combinação de análises químicas (doseamento de contaminantes), observação biológica (comunidades residentes, biomarcadores) e experimentação biológica (ensaios ecotoxicológicos), de cuja conjugação emergem conclusões que nenhum dos componentes individuais, por si, forneceria.

Palavras-chave: Contaminação; Poluição; Bioavaliação; Monitorização Integrada de Efeitos Ambientais.

1. CONTAMINAÇÃO E POLUIÇÃO AQUÁTICA

O actual conceito de contaminação e de poluição aquática, aceite pelas principais convenções internacionais, foi proposto no âmbito de trabalhos do GESAMP ("Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution", IMO, FAO, UNESCO, WMO, IAEA, UN, UNEP).

[a] Prof. Auxiliar, Universidade Aveiro, Departamento de Biologia, Laboratório de Toxicologia. Centro das Zonas Costeiras e do Mar, 3800 Aveiro (e-mail: vquintino@bio.ua.pt).

Por contaminação do meio aquático entende-se a presença de concentrações elevadas de uma dada substância na água, sedimento ou organismo, ou seja, concentrações que se situem acima dos níveis de fundo, para a área e para os organismos considerados. Por poluição deverá entender-se a introdução antropogénica, directa ou indirecta, de substâncias ou energia, no meio aquático, da qual resultam prejuizos para os recursos vivos, perigos para a saúde humana, ou afectação do uso dos sistemas aquáticos, incluindo actividades de pesca e de lazer (GESAMP, 1969).

A diferença fundamental entre contaminação e poluição introduz assim um conceito de efeitos ambientais negativos, ou seja, enquanto que a contaminação é em si um fenómeno físico-químico, a poluição constitui uma consequência negativa de contaminação, com ênfase nos processos biológicos. Das várias situações identificadas no conceito proposto, sómente a primeira não interfere directamente com interesses da sociedade, nomeadamente em termos de saúde pública, afectação de pesqueiros e de locais de lazer ou recreio.

O primeiro caso contudo diz respeito à afectação dos recursos vivos, não visando critérios ou objectivos de qualidade relativos ao uso dos sistemas, nem directamente a comunidade humana, apesar de a poder atingir indirectamente por via da bioacumulação e cadeias tróficas. Tal como observado por McIntyre (1986), é sobretudo neste caso que pode surgir alguma controvérsia no julgamento sobre quando considerar-se ou não uma situação de poluição.

Posta de outra forma, a questão reside em saber a que nível deverá estabeler-se o patamar de efeitos ambientais negativos, inerentes a determinada actividade antropogénica, quando esse nível for determinado em função de alterações de propriedades, funções ou processos dos ecossistemas ou dos recursos vivos.

O conhecimento, incompleto, sobre a globalidade dos processos ecológicos ao nível do ecossistema, conjuntamente com interesses múltiplos, frequentemente antagonistas, relativamente ao uso ou vocação de determinado sistema natural, contribuem para dificultar o julgamento sobre o nível de aceitabilidade das modificações ambientais induzidas por factores antropogénicos. Subjacente à avaliação socio-económica dos efeitos de poluição, persiste assim um balanço de interesses múltiplos

potencialmente conflituosos, os quais exigem a definição de prioridades relativas ao uso e à protecção de sistemas naturais.

Ao avaliar uma situação de poluição é assim importante responder a um conjunto de questões potenciais, nomeadamente (Clark, 1989; Chapman, 1995):

- qual o nivel de contaminação existente?
- qual a sua forma, origem e destino?
- quais os seus efeitos sobre os recursos?

Na essência, estas questões remetem para uma questão holística:

- em que estado se encontra o sistema em análise?

A resposta a esta questão não é naturalmente desprovida de custos, e, em função das situações, questões de detalhe podem contribuir para dirigir a actividade de monitorização ou avaliação do estado do sistema:

- é importante se plantas e animais são afectados? e para quem?
- que outros interesses são afectados? e com que grau?
- se é importante, o que é que se deve proteger e como?
- que outro destino se poderá dar às substâncias contaminantes?
- a transferência de poluição promove conflitos semelhantes?
- a alternativa é melhor ou pior?
- qual o custo das medidas mitigadoras?
- podemos determinar o custo de não fazer nada?

2. CONTROLO E AVALIAÇÃO DE POLUIÇÃO

O facto de alguns estudos de monitorização ambiental se dedicarem unicamente aos processos de controlo de poluição, entendido como a observação de critérios numéricos estabelecidos para a descarga de resíduos e/ou o doseamento do teor de um dado contaminante em resíduos ou num ou mais compartimentos do meio aquático, tem gerado algum descontentamento sobre o valor ou interesse real da actividade de monitorização ambiental. O mesmo se pode verificar quando os estudos de monitorização se dedicam a medir um número não razoável de

atributos do meio, em todos os compartimentos possiveis - água, sedimento, e organismos. Tais estudos pecam a curto prazo por indefinição de objectivos e a médio/longo prazo pelos custos elevados que comportam, quer para a sociedade quer para o ecossistema, conduzindo a uma das seguintes decisões:

i) interromper o estudo
ii) diminuir o número de descritores a analisar
iii) diminuir o número de compartimentos a analisar
iv) diminuir o esforço de amostragem, por alargamento espacial e/ou temporal da malha de amostragem (redução do espaço ou tempo global coberto pela amostragem, ou aumento do passo espacial ou temporal de amostragem)

Qualquer destas soluções conduz usualmente à inutilização dos dados relativos aos locais ou descritores que entretanto se abandonaram, situação que por vezes resulta na inutilidade do próprio programa de monitorização, originando críticas negativas de alguns autores relativamente ao curso de alguma actividade de monitorização ambiental (McIntyre, 1984; 1986; Segar & Stamman, 1986).

Ao procurar critérios de avaliação baseados na afectação de recursos vivos, é assim fundamental formular objectivamente os vários estágios de conhecimento a atingir sendo imprescindivel que exista uma definição clara dos objectivos de qualidade ou de protecção que se pretendem para o ecossistema em questão. Em estudos de monitorização ambiental dedicados a avaliar as modificações ambientais induzidas por factores antropogénicos esses estágios são nomeadamente (Elliott & O'Reilly, 1991):

i) caracterização do estado de base, ou de referência: definição da situação normal e quantificação da variabilidade espacial e temporal associada;
ii) definição do que deverá ser considerada uma modificação aceitável da situação normal e avaliação e quantificação do respectivo desvio;
iii) determinar o significado e a causa de qualquer desvio da situação normal.

Em termos ideais, uma situação normal será aquela na qual o ecossistema não apresenta modificações devidas a actividades

antropogénicas. Sendo irrealista pressupor a existência de ecossistemas integralmente destituidos de qualquer efeito destas actividades, aceita-se como situação normal o estado de um ecossistema na situação de ante-projecto, sendo um dos objectivos da caracterização do estado de referência determinar a contaminação e alterações biológicas de fundo, pré-existentes. Na fase de pré-construção e de pré-funcionamento, é assim indispensável que se determinem com eficiência áreas de referência apropriadas, com as quais se compare a informação obtida no decurso da fase de operação dos projectos.

3. EFEITOS ECOLÓGICOS DE CONTAMINANTES

Sob um ponto de vista científico, a actividade de monitorização ambiental tem evoluido do controlo de contaminantes para a avaliação dos seus efeitos biológicos e ecológicos (entre outros, Moulder & Williamson, 1986; Capuzzo & Kester, 1987; Underwood & Peterson, 1988; Wolfe & O'Connor, 1988; Landner, 1989; Rees *et al.*, 1990; Chapman, 1995a).

Recentemente, esta evolução tem incluido não apenas a preocupação em observar critérios ao nível das emissões, mas sobretudo definir o que são modificações aceitáveis ao nível do sistema receptor, através da inclusão de estudos que incorporem tanto as características do ecossistema em causa (especificidade dos estudos às regiões de intervenção), como métodos de avaliação experimental que permitam o alerta em tempo útil dos potenciais efeitos associados a dada acção sobre o ambiente (Suécia e Canadá, Chapman, 1995b). Esta evolução implica a passagem de uma esfera de complexidade essencialmente técnica, inerente ao desenvolvimento de equipamentos e metodologias de análise, para uma esfera de complexidade essencialmente científica, cujos objectivos se prendem com:

i) a compreensão dos processos numa escala de integração biológica do nível celular ao nível do ecossistema (Bayne *et al.*, 1988; Addison & Clarke, 1990),
ii) a conjugação (integração) de informação proveniente de variáveis ambientais, variáveis biológicas e o estabelecimento de relações de causa-efeito por meio da identificação dos agentes responsáveis pelos níveis de toxicidade observados

(Capuzzo & Kester, 1987; Jop & Askew, 1994; Chapman, 1995a),

iii) o relacionamento entre subsistemas biológicos de variabilidade espacial e temporal distinta e,

iv) a formulação de modelos preditivos, ou sistemas de gestão, das respostas biológicas a efeitos de perturbação de origem natural e/ou antropogénica (Baretta & Ruardij, 1988; Ten Brink *et al.*, 1991).

Esta evolução de complexidade implica também um incremento nos custos associados quer à investigação quer à própria execução de programas de monitorização ambiental. Contudo, a procura de respostas rápidas tende por vezes a negligenciar o aspecto técnico-cientifico e incertezas da própria ciência do ambiente. A aplicação de certas formas de ver em termos de custo-benefício, obriga por vezes o investigador a defrontar-se com problemas inerentes à obtenção de respostas em intervalos de tempo não raramente incompativeis com a natureza dos problemas abordados. Contudo, raramente as análises de custo-benefício incluem os custos associados ao uso de informação que, por se revelar inapropriada, origina a tomada de decisões erradas (Cairns & Pratt, 1993).

4. ANÁLISE INTEGRADA DE EFEITOS AMBIENTAIS DE CONTAMINANTES

A passagem da apreciação de uma situação de contaminação, em si um fenómeno físico-químico, para a avaliação de uma situação de poluição, inerente à qual estão associados efeitos ambientais negativos, pressupõe a capacidade de medir o impacte de contaminantes no biota, em termos de respostas biológicas com significado.

Os efeitos biológicos de contaminantes lançados no meio receptor, nomeadamente no meio aquático, incluem diminuição da capacidade de alimentação, de crescimento, de desenvolvimento e alterações de metabolismo e de recrutamento das espécies, as quais podem resultar em modificações no sucesso reprodutivo e na manutenção das espécies, com subsequentes modificações na composição, estrutura e dinâmica das comunidades de organismos (entre outros, Blackstock, 1984, Capuzzo & Kester, 1987).

Os efeitos biológicos do lançamento de contaminantes no meio receptor dependem também da composição dos resíduos em causa, da sua persistência, biodisponibilidade e naturalmente, da sua toxicidade.

Sempre que possivel, a avaliação dos efeitos biológicos de contaminantes deverá considerar um espectro amplo de niveis de integração biológica, nomeadamente desde a utilização de métodos moleculares (análise ao nível bioquímico e celular), passando por métodos fisiológicos e estudos de comportamento (análise ao nivel do individuo), métodos de estudo da estrutura e dinâmica de populações (análise ao nível da população), a métodos dirigidos ao estudo de atributos de composição e de estrutura de comunidades (análise ao nível da comunidade). O relacionamento das respostas biológicas a contaminantes e alguns exemplos dos atributos analisados nos vários níveis de organização biológica, podem esquematizar-se da seguinte forma (adaptada de Capuzzo & Kester, 1987):

NIVEIS DE ORGANIZAÇAO BIOLOGICA

SUBCELULAR	CELULAR	ORGANISMO	POPULAÇAO	COMUNIDADE
Respostas citoquimicas e bioquimicas	Respostas da célula e tecidos	Respostas fisiológicas e comportamento	Alterações na estrutura e funções	Alterações na composição, estrutura e funções
Actividade enzimática Carga energética Aminoácidos Cromossomas Metalotioninas	Deformidades Tumores Ciclo gametogénico	Respiração Alimentação Crescimento Reprodução Locomoção Viabilidade larvar	Biomassa Produção Recrutamento Mortalidade Estrutura etária	Abundância (A) Biomassa (B) Riqueza (S) Diversidade (H') Estrutura trófica Variabilidade espacial Variabilidade temporal

Ao analisar efeitos biológicos de contaminantes, é também reconhecido que algumas das variáveis biológicas pertinentes podem apresentar elevada especificidade a determinados contaminantes, sobretudo nas

análises dirigidas ao nível bioquimico e celular, enquanto que outras, menos específicas, são mais relevantes na avaliação de consequências para as populações ou comunidades de organismos (Bayne *et al.*, 1988). Da mesma forma, as próprias determinações de contaminantes no meio biótico e abiótico, apresentam maior ou menor sensibilidade consoante a substância considerada.

Um programa dirigido à avaliação dos efeitos ambientais de contaminantes, deverá preferencialmente incluir uma panóplia de métodos capazes de responder eficazmente a esta série de diferentes atributos, tanto em relação aos níveis de organização biológica como relativamente à especificidade de resposta aos contaminantes.

A manifestação de respostas biológicas a contaminantes segue também a escala de complexidade dos níveis de integração biológica, de forma que respostas a nível inferior ao do organismo poderão não implicar modificações ao nível das populações ou das comunidades. De facto, só quando os mecanismos de compensação ou de adaptação a um dado nível se mostram incapazes de responder, é que se iniciam os mecanismos de resposta e respectivos efeitos biológicos ao nível de organização superior.

Na generalidade os sinais iniciais das respostas a contaminantes surgem ao nível bioquimico e celular, por indução de processos de desintoxicação, bem como ao nível do organismo, por selecção de formas da mesma espécie resistentes ao contaminante, via polimorfismo genético. Só posteriormente se atinge o nível de organização da população e da comunidade, com a selecção das espécies ou unidades taxonómicas superiores capazes de responder satisfatóriamente à presença ou aumento do contaminante no meio.

Na eventualidade de nenhum dos níveis de organização biológica ser capaz de apresentar formas de adaptação aos contaminantes, assiste-se em consequência ao desaparecimento da fauna e da flora na região afectada, o que constitui o efeito ultimo de agressões ao meio ambiente. Em termos de predição, é assim importante conjugar técnicas capazes de compreender os primeiros sinais de aviso de perturbação, antes de se ultrapassar os limiares de capacidade de adaptação de cada nível.

A predição de efeitos de contaminantes em populações e comunidades requer assim a implementação de programas integrados de monitorização

quimica e biológica. Ao avaliar os efeitos a longo prazo da introdução de contaminantes no meio receptor, nomeadamente no meio marinho, é importante compreender as situações que permitem a persistência dos contaminantes bem como os efeitos subletais que promovem diminuição da capacidade adaptativa das populações (nomeadamente reprodução e recrutamento), as quais resultam em declinio e imaturidade das comunidades.

A monitorização ambiental integrada constitui a melhor estratégia presente para atingir estes objectivos, ao combinar informação relativa à descrição de características físico-químicas e teor em contaminantes, com observação biológica (biomarcadores e descritores de composição e estrutura de comunidades residentes na área de intervenção dos projectos) e experimentação biológica (ensaios ecotoxicológicos experimentais, destinados a medir os efeitos dos contaminantes identificados sobre parâmetros biológicos específicos). O sucesso da actividade de monitorização ambiental integrada depende pois não sómente de uma escolha criteriosa dos descritores a incluir, como também da selecção apropriada de locais de referência, contra os quais se avalie a severidade das modificações devidas aos agentes de perturbação (*cf.* Chapman *et al.,* 1987; Chapman, 1995b).

A combinação de técnicas de avaliação do efeito de contaminantes a vários níveis de organização biológica, inseridas nesta estratégia de monitorização integrada de efeitos ambientais, constitui um desafio proposto à investigação actual, dada a potencial resposta que fornece a diversos propósitos. Por um lado, as análises ao nível do organismo e níveis inferiores, fornecem os avisos iniciais de potenciais degenerações futuras e constituem também as técnicas mais sensiveis a poluentes específicos, sendo assim ideais para a avaliação de efeitos a curto prazo. Por outro lado, as técnicas dirigidas ao nível da população e da comunidade constituem melhores indicadores das consequências de poluição sobre valores económicos e sociais investidos no ecossistema, nomeadamente afectação de pesqueiros ou áreas de exploração ou cultivo de espécies específicas de interesse económico, sendo também ideais para a avaliação de efeitos a longo prazo e escala espacio-temporal alargada (*cf.* Pearson, 1980). Os desafios presentes consistem em ligar de forma inequívoca ambas as respostas, por forma a que biomarcadores de exposição (respostas biológicas que revelam que o organismo foi exposto a determinado agente de perturbação), se revelem bioindicadores,

ou seja, identificadores de um efeito biológico negativo associado à exposição (Huggett *et al.*, 1992; McCarty & Munkittrick, 1995).

Em acordo com as conclusões de Underwood & Peterson (1988), não é possivel fornecer no presente uma única medida de poluição, simples e expedita, que satisfaça os requerimentos dos decisores quanto aos potenciais impactes ambientais, económicos e sociais de episódios de poluição. A avaliação completa de uma situação de poluição potencial deverá assim e preferencialmente integrar medidas complementares e a diferentes escalas dos efeitos de contaminantes.

AGRADECIMENTOS

O autor agradeçe à Comissão Organizadora da V Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, o convite para apresentação de uma comunicação no âmbito do tema de métodos biológicos de avaliação da qualidade da água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Addison, R. F. & K. R. Clarke (Eds.), 1990. Biological effects of pollutants in a subtropical environment. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **138**, 1 - 166.

Bayne, B. L., K. R. Clarke & J. S. Gray (Eds.), 1988. Biological effects of pollutants. Results of a practical workshop. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **46**, 1 - 278.

Baretta, J. & P. Ruardij (Eds.), 1988. *Tidal Flat Estuaries. Simulation and analysis of the Ems estuary*. Springer-Verlag. Berlin. xvi + 353 pp.

Blackstock, J. 1984. Biochemical metabolic regulatory responses of marine invertebrates to natural environmental change and marine pollution. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, **22**, 263-313.

Cairns, J. Jr. & J. R. Pratt, 1993. Trends in ecotoxicology. *Sci. Tot. Environ.*, **Supplement 1993**, 7-22.

Capuzzo, J. M. & D. R. Kester (Eds.), 1987. *Oceanic Processes in Marine Pollution. Vol. 1: Biological Processes and Wastes in the Ocean.* Robert E. Krieger Publ. Comp., Florida, USA. 265pp.

Chapman, P. M., 1995a. Ecotoxicology and pollution - key issues. *Mar. Pollut. Bull.*, **31**

Chapman, P. M., 1995b. Recent perspectives in integrated monitoring. In *Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents*. Eds. M.R. Servos, K.R. Munkittrick, J.H. Carey & G. Van Der Kraak, St. Lucie Press, Florida, pp 1-7.

Chapman, P. M., R. N. Dexter & E. R. Long 1987. Synoptic measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition (the Sediment Quality Triad) in San Francisco Bay. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **37**, 75-96.

Clark, R. B., 1989. *Marine Pollution.* 2nd Ed. Clarendon Press. Oxford. 215pp.

Elliott, M. & M. G. O'Reilly, 1991. The variability and prediction of marine benthic community parameters. *ECSA 19 Symposium. Eds. M. Elliott & J.-P. Ducrotoy. Olsen & Olsen, International Symposium Series:* 231 - 238.

GESAMP, 1969. Report of the First Session, London. IMO/GESAMP 1/11.

Huggett, R., R. Kimerle, P. Mehrle & H. Bergmen, 1992. Introduction in *Biomarkers: Biochemical, Physiological and Histological Markers of Anthropogenic Stress.* Lewis, Florida, pp 1-9.

Jop, K. M. & A. M. Askew, 1994. Toxicity identification evaluation using a short-term chronic test with *Ceriodaphnia dubia. Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **53**, 91-97.

Landner, L. (Ed.), 1989. *Chemicals in the Aquatic Environment. Advanced Hazard Assessment.* Springer-Verlag, Berlin.

McCarty, L. S. & K. R. Munkittrick, 1995. Environmental biomarkers: fiction, fantasy or functional? In *Proceedings, 21st Annual Aquatic Toxicity Workshop*, Can. Tech. Rept. Fish. Aquati. Sci. (em impressão).

McIntyre, A. D., 1984. What happened to biological effects monitoring? *Marine Pollution Bulletin*, **15**, 391 - 392.

McIntyre, A. D., 1986. Biological effects and pollution assessment. *Wat. Sci. Tech.*, **18**, 155 - 160.

Moulder, D. S. & P. Williamson (Eds.), 1986. Estuarine and Coastal Pollution: Detection, Research and Control. *Wat. Sci. Tech.*, **18**, 1-364.

Pearson, T. H. 1980. Marine pollution effects of pulp and paper industry wastes. *Helgoländer Meeresunters.*, **33**, 340-365.

Rees, H. L., D. C. Moore, T. H. Pearson, M. Elliott, M. Servile, J. Pomfret & D. Johnson, 1990. Procedures for the monitoring of Marine Benthic Communities at UK Sewage Sludge Disposal Sites. *Dep. Agriculture and Fisheries for Scotland. Scottish Fisheries Information Pamphlet*, **18**, 1-79.

Segar, D. A. & E. Stamman, 1986. A strategy for design of marine pollution monitoring studies. *Wat. Sci. Tech.*, **18**, 15 - 26.

Ten Brink, B. J. E., S. H. Hosper & F. Colijn, 1991. A quantitative method for description and assessment of ecosystems: the AMOEBA-approach. *Marine Pollution Bulletin*, **23**, 265 - 270.

Underwood, A. J. & C. H. Peterson, 1988. Towards an ecological framework for investigating pollution. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **46**, 227 - 234.

Wolfe, D. A. & T. P. O'Connor (Eds.), 1988. *Oceanic Processes in Marine Pollution. Vol. 5: Urban Wastes in Coastal Marine Environments.* Robert E. Krieger Publ. Comp., Florida, USA. 273 pp.

TRANSLOCAÇÃO DE MERCÚRIO NOS CAMPOS MARGINAIS DO ESTEIRO DE ESTARREJA

C.F. TAVARES[1], M.E. PEREIRA[1], A.C. DUARTE[1]

RESUMO

Trabalhos anteriores sobre a distribuição do mercúrio (Hg) nos sedimentos da Laguna de Aveiro identificaram o Largo do Laranjo como uma zona de contaminação acentuada e colocaram a possibilidade dos campos marginais dos seus canais estarem também fortemente contaminados por esse elemento. Foi realizada, durante o Inverno de 1994, uma campanha de amostragem de solo superficial e de plantas herbáceas dos campos marginais do Esteiro de Estarreja. Procedeu-se à determinação do Hg-"total" e do Hg-extraível da fracção de solo < 63 µm, e do Hg-"total" da porção aérea e da porção subterrânea das plantas. Outros metais foram também determinados nas amostras. Os resultados indicaram que os teores em Hg-"total" dos solos (0.64 a 181.93 ppm) e das plantas (0.05 a 1.80 ppm para a porção aérea e 0.07 a 3.21 ppm para a porção subterrânea) são superiores aos níveis de base referidos na bibliografia (respectivamente, 0.056 e 0.015 ppm para os solos e plantas terrestres). Os resultados indicaram que as plantas absorvem o Hg pela raiz de acordo com a sua disponibilidade no solo; o transporte para a porção aérea das plantas parece ser independente do grau de contaminação do solo. A atmosfera deve ser uma fonte alternativa do metal para a porção aérea das plantas.

PALAVRAS CHAVE: Contaminação, Solos, Mercúrio, Translocação, "Ria de Aveiro"

INTRODUÇÃO

A Laguna de Aveiro integra-se numa região altamente industrializada e ao longo dos anos tem sido utilizada como receptor de numerosos efluentes industriais, entre os quais um rico em Hg, proveniente de uma fábrica de cloro e soda cáustica, que tem sido descarregado desde os anos 50 no Esteiro de Estarreja. A zona do Largo do Laranjo é a mais contaminada com Hg e os campos marginais do Esteiro de Estarreja têm grande probabilidade de estarem contaminados com este elemento [Hall *et al.*, 1985]. Para esclarecer este aspecto e avaliar o grau de translocação do Hg do solo dos campos marginais do Esteiro de Estarreja para as espécies vegetais que os povoam, foi realizada uma campanha de amostragem nos finais do Inverno

[1] Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro
Telefone: (034) 370200, Fax: (034) 25143, E-mail: eduper@dq.ua.pt; aduarte@dq.ua.pt

de 1994. O trabalho decorreu na zona periférica (margens esquerda e direita) do Esteiro de Estarreja, numa extensão aproximada de 2400 m a partir do cais. Pretendeu-se fazer uma avaliação longitudinal e transversal do grau de contaminação com Hg do solo superficial e plantas pelo que foram escolhidos seis locais (i = 1, ..., 6) e cada um deles foi amostrado junto à margem (i.0) e a 20 m desta (i.1) (Figura1).

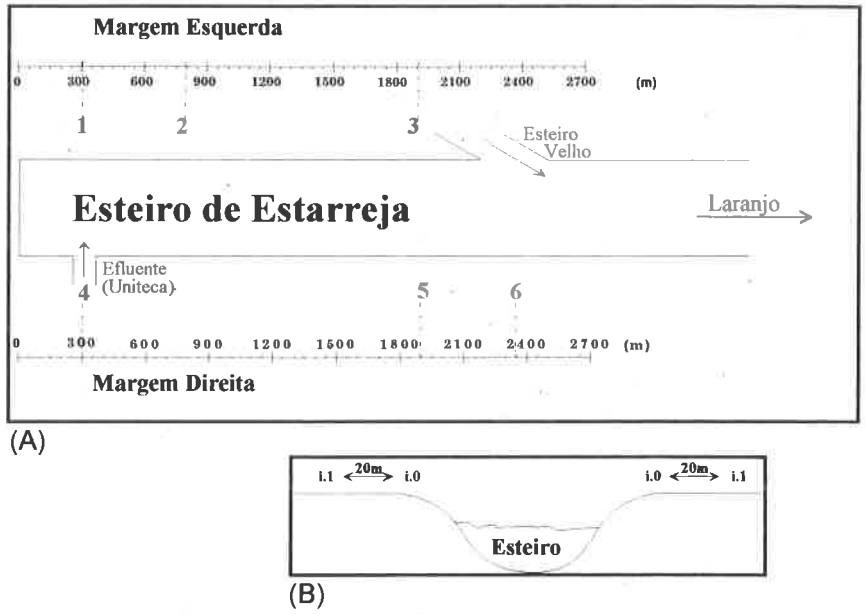


Figura 1 - Rede de amostragem: (A) Localização longitudinal dos pontos de amostragem; (B) Representação em corte transversal da posição dos locais de amostragem.

As espécies de plantas amostradas, todas elas herbáceas, incluem-se genericamente na Família *Poaceae*; são excepção as espécies *Scirpus* e *Juncus* integradas nas Famílias *Cyperaceae* e *Juncaceae*, respectivamente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem e pré-tratamento das amostras

Todas as colheitas (de solo e plantas) foram feitas com o auxílio de uma pá de jardineiro e/ou ancinho de aço inox. Foi amostrada a porção superficial de solo (aproximadamente os 20 cm superficiais), recolhendo-se várias porções numa área próxima de forma a obter uma amostra representativa de cada

local. Relativamente às plantas nem sempre foi recolhida a totalidade da porção subterrânea; os principais factores que condicionaram a extensão de porção subterrânea amostrada foram: i) a idade da planta e consequentemente o estado de desenvolvimento do sistema radicular e ii) a complexidade do sistema radicular de cada espécie de planta. Porém garantiu-se sempre que pelo menos a porção subterrânea mais superficial, ou seja, aquela que directamente contactava com o solo amostrado fosse recolhida.

As amostras, imediatamente após a sua chegada ao laboratório, foram espalhadas sobre papel de filtro qualitativo e colocadas a secar ao ar, durante cerca de uma semana. As plantas foram antes cuidadosamente lavadas com água corrente e posteriormente passadas, várias vezes, por água destilada a fim de serem libertas de quaisquer fracções de solo. Após secagem ao ar as amostras foram colocadas na estufa a 70ºC durante 2 h e 24 h, respectivamente, para os solos e plantas.

Métodos de digestão e análise das amostras de solos e plantas

Além de se proceder à determinação do Hg-"total" e do Hg-extraível da fracção de solo de diâmetro < 63 µm, efectuou-se uma caracterização tendo em conta alguns dos parâmetros que podem influenciar a dinâmica deste metal pesado no solo. Assim procedeu-se: i) à caracterização granulométrica de cada solo, tendo-se calculado o diâmetro médio dos grãos; ii) à determinação do valor de pH usando uma solução salina de cloreto de potássio 1 mol dm^{-3} e uma proporção relativa de solo:água de 1:2.5 [Costa, 1991] e iii) à determinação do conteúdo em matéria orgânica por perda de peso por ignição a 500ºC, durante 4 h [Head, 1985].

As determinações do Hg-"total" e do Hg-extraível da fracção de solo < 63 µm foram feitas por espectrofotometria de absorção atómica sem chama e com vapor frio, usando um espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 3030B, associado a um sistema MHS-20. O Hg-"total" foi determinado após digestão, em triplicado, das amostras utilizando uma solução 4 mol dm^{-3} em ácido nítrico durante cerca de 24 h a frio e posteriormente, 2 h a 70-90ºC usando um banho de areia [Oliver and Kinrade,1972]. A determinação do Hg-extraível foi igualmente feita após ataque, em triplicado, das amostras. Utilizou-se uma solução 1 mol dm^{-3} em acetato de amónio, tamponizada a pH 4.5 com ácido acético [Gatehouse *et al.*, 1977]. Para controlo da qualidade analítica dos métodos (principalmente do grau de pureza do reagente) fizeram-se brancos para cada conjunto de amostras. Após quantificação do teor em Hg das amostras estas foram também analisadas por ICP-AES para determinação do seu teor em outros metais: Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn. O aparelho utilizado foi um Jobin Yvon, modelo JY 70Plus.

A determinação da quantidade de Hg contida nas amostras de plantas foi também feita por espectrofotometria de absorção atómica sem chama e com vapor frio. As plantas foram cortadas e trituradas até se obter uma "massa" fina e uniforme; a partir desta foram feitas três réplicas, para cada amostra. O ataque foi feito com uma solução de HNO_3 50% v/v durante 48 h a frio e, posteriormente, 2 h a 70-90ºC usando um banho de areia [adaptado de Perkin-Elmer, 1981]. Ao conjunto de amostras a digerir em cada dia incluiram-se também brancos contendo apenas a solução oxidante. Tal como se procedeu em relação às amostras de solo, também após quantificação do teor em Hg das plantas, se determinou por ICP-AES o seu teor nos mesmos outros metais.

Ensaios com materiais de referência

Para avaliar a precisão e a exactidão dos resultados obtidos (para solos e plantas) foram também analisados, seguindo as metodologias previamente descritas, materiais de referência comercializados pelo Community Bureau of Reference - CRM 143R e CRM 281; estes materiais correspondem a *sewage sludge amended soil* e *Rye grass*, respectivamente. A exactidão dos métodos analíticos foi avaliada por comparação do valor médio obtido, a partir das determinações efectuadas em várias réplicas, com o valor certificado para cada um dos materiais de referência analisados (Tabela I).

Tabela I - Comparação dos resultados analíticos obtidos no presente trabalho com os valores certificados nos materiais de referência.

Material de Referência	Resultados Analíticos $x \pm s$	Valor Certificado $\mu \pm \sigma$	Erro Relativo $((\mu - x)/\mu)\times 100$
Solo - CRM 143R	0,49 ± 0,019	1,10 ± 0,07	55,45%
Planta - CRM 281	0,0101 ± 0,0018	0,0205 ± 0,0019	50,73 %

x - valor médio (n= 4); s - desvio padrão

Também se avaliou a exactidão por aplicação do teste-t (t_{cal} = 64.2; t_{tab} = 3.18, para um nível de significância de 95%). Concluíu-se que os resultados de Hg estão afectados por um erro sistemático que, em termos relativos, é de 55% para os solos e 51% para as plantas. Porém, visto que a percentagem de Hg determinado em relação ao teor total de Hg do solo e das plantas é semelhante, são credíveis as inter-relações solo-planta que os resultados sugerirem. Além disso a precisão dos métodos utilizados, avaliada recorrendo ao teste-F (F_{cal} = 13.57; F_{tab} = 13.90, para um nível de significância de 95%), é comparável à dos métodos usados na certificação dos materiais de referência. Assim os valores obtidos são precisos mas

correspondem a pouco mais de metade do teor total em Hg das amostras. Refira-se que a exactidão e a precisão relativas às determinações do Hg-extraível das amostras de solo não foram avaliadas dado o seu teor (quer das amostras quer do material de referência) não ter sido quantificado por ser inferior ao limite de detecção (< 0.25 ppb). Saliente-se que o material de referência CRM 143R também não apresenta valor de Hg-extraível certificado.

RESULTADOS

Relativamente à caracterização dos solos (Figura 2) verifica-se que em geral os solos da margem esquerda são ligeiramente mais grosseiros, mais ricos em matéria orgânica e menos ácidos do que os da margem direita (quer junto, quer a 20 m da margem). No que diz respeito aos teores em Hg dos solos da área em estudo (Figura 3) verificou-se serem superiores ao nível base dos solos, que em média é de 0.056 ppm [Brooks, 1972]. Os níveis detectados variaram entre 0.64 (local 4.1) e 181.93 ppm (local 2.0). Os níveis de contaminação mais altos foram encontrados na margem esquerda; na margem direita do Esteiro os teores em Hg mais elevados surgem na porção mais a juzante.

Os índices de correlação entre os parâmetros de caracterização dos solos analisados e os seus teores em Hg-"total" (Tabela II) revelam que, com excepção do pH, nenhum parâmetro parece influenciar de uma forma significativa (P=0.05) o padrão de variação espacial e sazonal da contaminação com Hg da área estudada. Este deverá estar associado, essencialmente, a outros factores condicionantes tais como: a história dos locais, as características topográficas dos locais, o tipo de utilização e/ou ocupação dos locais, o clima, condições de maré e regime de circulação do Hg ao nível da água do Esteiro de Estarreja bem como à periodicidade das emissões de Hg, via efluente líquido e gasoso, da principal fonte do metal. Poder-se-á supôr que os elevados teores em Hg-"total" determinados, nos solos das margens da porção a juzante da área estudada, serão devidos a fenómenos de alagamento e de deposição húmida que no Verão s' contrariados pelo tempo quente, promotor de processos de conversão e volatilização de formas químicas do metal. Os elevados teores em Hg-"tot. " registados junto à margem esquerda da porção a montante da área estudada, deverão estar associados às dragagens do Esteiro nos anos 80 [Hall *et al.*,1985].

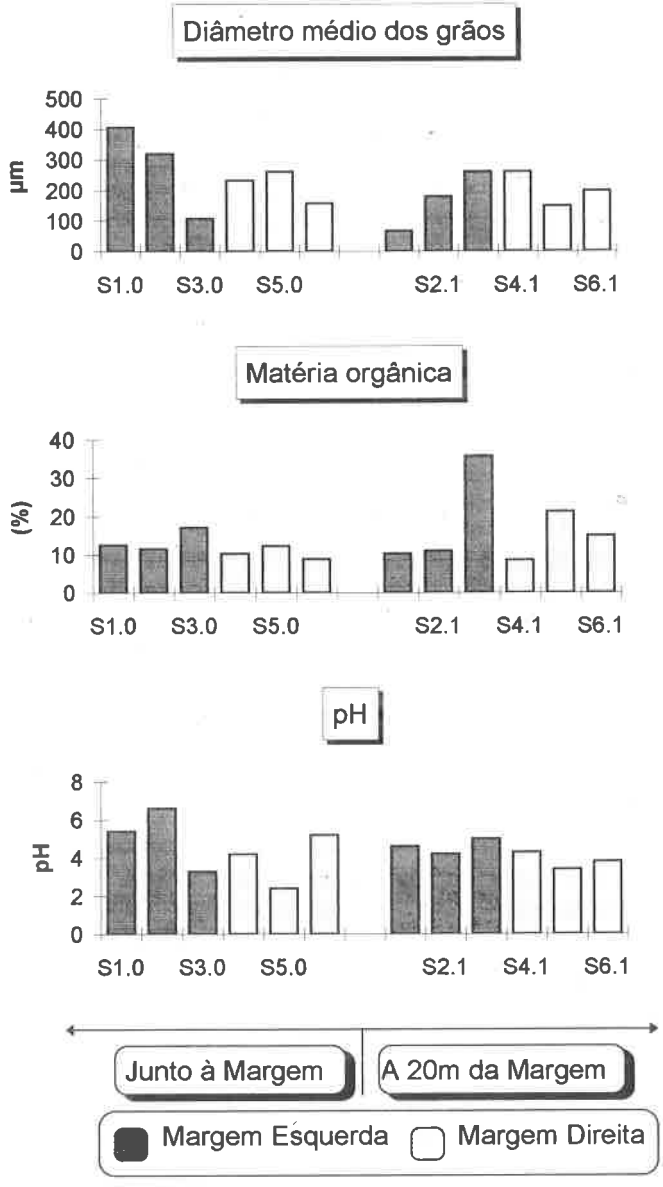


Figura 2 - Flutuação espacial dos valores de pH, teor em matéria orgânica e diâmetro médio dos grãos dos solos recolhidos.

Tabela II - Índices de correlação entre vários parâmetros do solo e o seu teor em Hg-"total" (P = 0.05, r > +0,5760).

Parâmetros do Solo/Hg-"total"	Índice de Correlação
pH	0,7130
M.O.	- 0,0677
D.M.G.	0,4260
% da fracção <63µm	- 0,4834

M.O - Matéria Orgânica; D.M.G - Diâmetro Médio dos Grãos

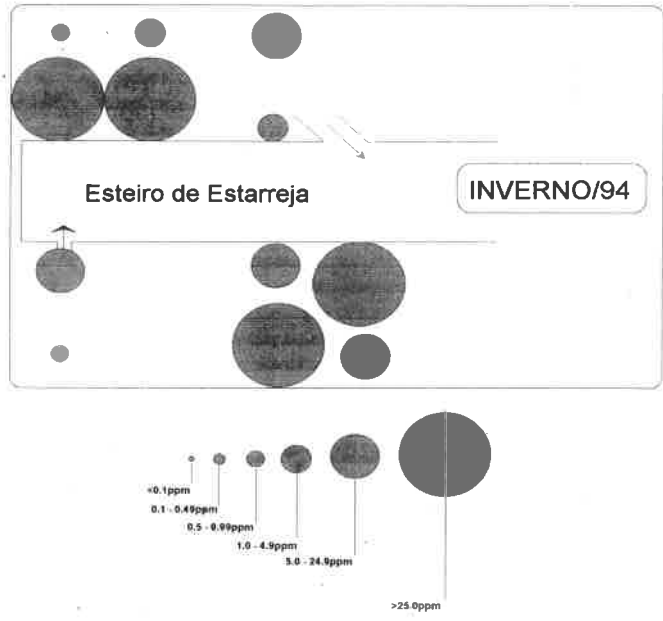


Figura 3 - Teor em Hg-"total" dos solos.

Não foi possível quantificar a parcela do Hg que é móvel e está disponível a curto prazo para as plantas (Hg-extraível) visto esta ser muito baixa (< 0.25 ppb). Este facto sugere que o metal se encontra fortemente ligado às partículas minerais e orgânicas do solo.

Os resultados obtidos relativamente ao teor dos solos em outros metais, evidenciam também serem os terrenos da margem esquerda os que apresentam os teores mais elevados; para um nível de significância de 95%, todos os metais, com excepção do Al, Fe e Mn, se correlacionam de uma forma significativa com o Hg. Possivelmente a variação espacial destes outros metais está também condicionada por alguns dos factores que foram sugeridos para o Hg. Os resultados relativos ao Al e Hg foram ainda

utilizados no cálculo de factores de enriquecimento (FE) dos solos (a comparação com o Al deve-se a este elemento ser, contrariamente ao Hg, um dos principais constituintes da matéria mineral da generalidade dos solos) (Tabela III). Os valores obtidos traduzem e reafirmam a situação anteriormente exposta relativamente à variação do teor em Hg-"total" dos solos.

A Figura 5 apresenta a variação espacial do teor em Hg-"total" das plantas amostradas. Tal como nos solos, também o teor em Hg das plantas é superior ao nível de base, considerado para plantas terrestres como sendo 0.015 ppm [Mason and Moore,1982]. Os níveis de contaminação das plantas variam entre 0.05 (local 4.1) e 1.80 ppm (local 4.0) no que diz respeito à porção aérea e entre 0.07 (local 4.1) e 3.21 ppm (local 2.0) relativamente à porção subterrânea.

Tabela III - Factores de Enriquecimento (FE) dos solos e plantas.

Locais de Amostragem		FE_{solo}	$FE_{p.aérea}$	$FE_{p.subter.}$
Junto à Margem	S1.0	3.76	1.66	2.35
	S2.0	4.37	1.96	3.29
	S3.0	2.42	1.21	2.03
	S4.0	3.30	2.33	2.33
	S5.0	3.00	1.82	2.35
	S6.0	3.72	2.26	1.56
A 20m da Margem	S1.1	1.80	1.20	1.17
	S2.1	2.28	0.42	1.78
	S3.1	3.30	1.96	2.28
	S4.1	1.87	1.58	1.34
	S5.1	3.71	2.11	2.62
	S6.1	2.78	1.53	1.94

Verifica-se que ($P = 0.05$, $r > 0.5760$) os teores em Hg da porção aérea das plantas não se correlacionam de uma forma significativa com os teores em Hg do solo ($r = 0.4687$), mas que esta correlação é elevada entre os teores em Hg da porção subterrânea das plantas e o teor no mesmo metal dos solos correspondentes ($r = 0.9288$). Estes resultados indicam que as plantas amostradas absorvem o Hg pela raiz de acordo com a sua disponibilidade no solo, porém o transporte para a porção aérea das plantas, predominantemente da Família *Poacea*, deverá ser independente do grau de contaminação do solo. Este facto deve ser devido às possíveis características anatómicas de plantas herbáceas que impedem que certos "iões indesejáveis" ultrapassem a endoderme e consequentemente atinjam os tecidos responsáveis pela sua condução às zonas aéreas das plantas [Punz and Sieghard, 1993]. Esta poderá ser uma estratégia de resistência das plantas face à toxicidade do Hg. Vários autores apontam também a

atmosfera como fonte alternativa e/ou complementar ao solo do metal, sobretudo para as porções verdes (e consequentemente aéreas) das plantas [Maserti and Ferrara, 1991;Lindberg *et al.*, 1992].

A acumulação de Hg pelas plantas foi também avaliada através do cálculo de factores de enriquecimento (FE) (comparando os seus teores em Hg e Al, Tabela III). Constata-se que, na generalidade das plantas, os FE da porção subterrânea são superiores aos da porção aérea; esta situação parece confirmar igualmente o facto do transporte de Hg para as porções aéreas da maioria das plantas amostradas ser independente do grau de contaminação do solo e, consequentemente, da taxa de absorção do metal pela raíz.

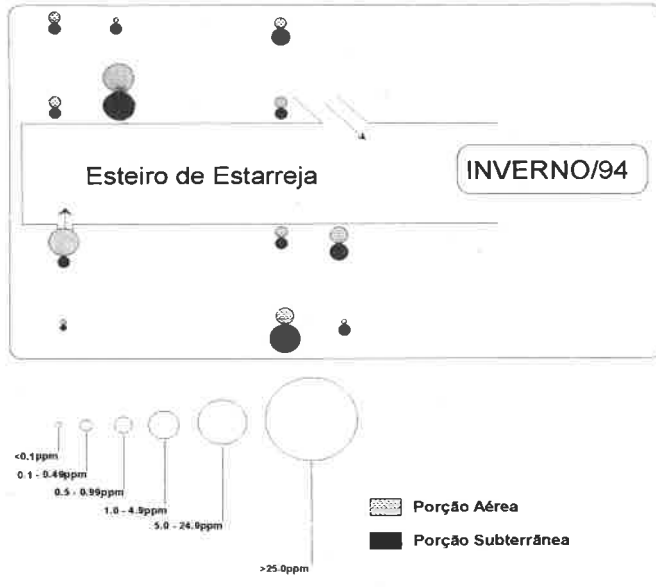


Figura 5 - Teor em Hg-"total" das plantas.

CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho mostram que a área envolvente do Esteiro de Estarreja está contaminada com Hg. Os dados esclarecem que esta situação atinge a componente abiótica (Solo) e a biótica (Plantas/Produtores) do ecossistema. Os solos estão, em geral, mais contaminados na margem esquerda. A sua variação não está directamente associada a factores como características granulométricas, mineralógicas, valor de pH ou teor em matéria orgânica, mas sim, provavelmente, a outros factores que não foram avaliados no âmbito deste trabalho. O grau de contaminação das plantas herbáceas, sobretudo da porção subterrânea, é

dependente do grau de contaminação do solo; o transporte para a porção aérea das plantas parece ser independente do grau de contaminação do solo. A atmosfera deverá ser também uma fonte alternativa do metal para as porções verdes dos produtores. Os níveis de contaminação detectados nas plantas poderão desencadear alterações ao nível do organismo, como sejam a redução do crescimento, o aparecimento de cloroses e necroses ao nível dos principais orgãos fotossintéticos (folhas) e, em situações posteriores, sintomas típicos de senescência. Assim sendo, o equilíbrio ecológico da área envolvente do Esteiro de Estarreja poderá estar a ser afectado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brooks, R. R. 1972. Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration. Harper and Row.

Costa, J.B. 1991. Caracterização e constituição do solo. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, (4ª ed.).

Gatehouse, S., Russell, D.W. and Van Moort, J.C. 1977. Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration,* **8**, 483-494.

Hall, A., Lucas, M.F., Caldeira; M.T. and Duarte, A.C. 1985. Presença de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro, in *Jornadas da Ria de Aveiro.* Camâra Municipal de Aveiro (Ed.), **vol. I - Poluição**, pp 103-125.

Head, P.C. 1985. Practical Estuarine Chemistry. Cambridge University Press. Great Britain.

Lindberg, S.E., Meyers, T.P., Taylor, G.E., Turner, R.R. and Schroeder, W.H. 1992. Atmosphere-surface exchange of mercury in a forest: results of modeling and gradient approaches. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 2519-2528.

Maserti, B.E. and Ferrara, R. 1991. Mercury in plants, soil and atmosphere near a chlor-alkali complex. *Water, Air and Soil Pollution*, **56**, 15-20.

Mason, B. and Moore, C. 1982. Principles of geochemistry. John Wiley and Sons.

Oliver, B.G. and Kinrade, J. 1972. Heavy metal concentrations in Ottawa River and Rideau River sediments, in *Scientific Series Nº 14*, Inland Waters Branch, Ottawa, 10 pp.

Perkin - Elmer 1981. Determination of small quantities of mercury in preanalyzed animal and plant tissue samples with Cold Vapor Technique. *Lab. Notes*, Nº 19.

Punz, W.F. and Sieghardt, H. 1993. The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals. *Environmental and Experimental Botany*, **33**, 85-98.

TESTES DE TOXICIDADE AGUDA DE SEDIMENTOS MARINHOS: PROTOCOLO EXPERIMENTAL COM O ANFÍPODE *Gammarus locusta* (Lineu, 1758).

A.D. CORREIA [1], F.O. COSTA[2] & M.H. COSTA, [3]

RESUMO

É descrito sumariamente um protocolo experimental para execução de testes de toxicidade aguda (10 dias) de sedimentos marinhos com o anfpode *Gammarus locusta*. (Crustacea). Trata-se de uma espécie epibêntica que ocorre ao longo da nossa costa e que preenche grande parte dos requisitos considerados necessários para este tipo de testes. Salienta-se a capacidade de cultivo e reprodução do ciclo seu de vida, facilidade de manipulação, tolerância a factores do sedimento (granulometria e matéria orgânica) e sensiibilidade a contaminantes. Os requisitos logísticos necessários há execução do teste são rudimentares e o material utilizado pouco dispendioso. É um teste que no conjunto apresenta vantagens nem sempre existentes neste tipo de ensaios, mesmo naqueles que se encontram padronizados. Torna-se portanto indispensável a sua divulgação e a realização de experimentação diversa, de forma a criar um registo toxicológico que clarifique a dimensão da sua utilidade e das suas limitações.

Palavras-chave: anfípode, toxicidade, sedimentos, zonas costeiras, *Gammarus locusta*

1. INTRODUÇÃO

Os testes de toxicidade são um instrumento essencial para a gestão da qualidade do ambiente, uma vez que não existe nenhum outro instrumento que substitua os sistemas vivos na medição da toxicidade (Cairns & Mount, 1990) Grande parte dos testes de toxicidade existentes foram desenvolvidos para sistemas dulçaquícolas. Existem comparativamente poucos testes c toxicidade padronizados para ambientes costeiros, particularmente para sua componente sedimentar. São conhecidos contudo alguns exemplo nomeadamente no caso dos E.U.A., em que foram desenvolvidos vários testes com espécies locais de anfípodes (Crustacea), que têm sido aplicados com sucesso na previsão e avaliação da toxicidade de sedimentos marinhos (ASTM, 1992). Os crustáceos anfípodes revelaram-se o grupo de organismos mais indicado para este tipo de bioensaios mas, para que os mesmos tenham relevância ecológica devem ser utilizadas espécies indígenas aos sistemas em estudo (Chapman & Long, 1983).

(1) e (2) Bolseiros de Mestrado do PRAXIS XXI. E-mail: adc.@students.fct.unl.pt
(3) Prof. Auxiliar. Dep. de Ciências e eng. do Ambiente, F.C.T. Universidade Nova de Lisboa, 2825 Monte de Caparica, E-mail:mrc.@mail.fct.unl.pt

No intuito de desenvolver um teste de toxicidade para sedimentos marinhos, aplicável aos sistemas costeiros portugueses, foi efectuado um estudo com o anfípode bentico*Gammarus locusta* . Neste âmbito, duas grandes linhas de investigação foram adoptadas e desenvolvidas em paralelo. Numa das vertentes da investigação foram estudadas as condições de execução dos testes de toxicidade, determinando a sensibilidade do anfípode a variáveis não contaminantes (não associadas à toxicidade - temperatura, salinidade e granulometria e tipo de substracto\densidade de organismos, entre outras). Numa segunda vertente, foi averiguada, com base em ensaios de toxicidade aguada, a sensibilidade da espécie a sedimentos contaminados artificialmente com contaminantes metálicos e organicos e a sedimentos naturalmente contaminados.

A integração dos resultados obtidos neste conjunto de ensaios culminou com a definição de um protocolo experimental para a determinação da toxicidade aguda de sedimentos marinhos utilizando o anfípode *G. locusta*, que será descrito neste trabalho

2. PROTOCOLO EXPERIMENTAL

2.1 Organismo teste

Biologia e ecologia

A espécie *G. locusta* tem uma ampla distribuição geográfica, que se estende desde as zonas costeiras do Atlântico Norte e do Mar Mediterrâneo (Campbell, 1994). Segundo um estudo de Marques (1989), este anfípode foi identificado na costa portuguesa, nos estuários do Mondego, Sado, Mira, Odelouca e Guadiana, nas rias de Aveiro e Alvor e ainda nas lagoas de Albufeira e de Sto. André. Trata-se de uma espécie epibêntica que se encontra em praticamente todos os tipos de substracto desde as areias médias-finas aos lodos. Ocorre também em substracto rochoso associada a cobertos algais de *Chaetomorpha sp., Enteromorpha sp, Fucus spp. e Ulva spp.*. Coloniza desde a franja inferior de sedimentos intertidais estuarinos até aos 14 m de profundidade, tende sido encontrada a salinidades superiores a 17 g/Kg.

Este anfípode reside em locais relativamente limpos do estuário do Sado (38°27´N, 08°43´W) e é especialmente abundante no final da Primavera, atingindo valores máximos de densidade de 1200 indivíduos m^{-2} (Correia *et al*, 1995), altura em que constitui a espécie dominante no epizoobentos.

2.2 Recolha, cultivo e reprodução laboratorial dos organismos teste

Desde Maio de 1994 é mantido em laboratório um manancial de *G. locusta*, ao qual se adicionam mensalmente novos efectivos recolhidos no campo. As colheitas são efectuadas à montante da embocadura da Caldeira de Troia,

através da recolha de macroalgas, fundamentalmente Ulva spp. No laboratório procede-se à separação dos anfípodes das algas por meio de lavagens sucessivas com água do mar. Os novos efectivos só serão adicionados ao restante manancial na campanha de amostragem seguinte, embora entretanto sejam mantidos exatamente nas mesmas condições laboratoriais que os restantes.

As condições de cultivo foram sendo gradualmente definidas atendendo ao bem-estar da espécie e à minimização do esforço técnico e material necessários à manutenção do sistema de cultivo (Tab. I). Os anfípodes são cultivados em sistema estático consistindo em microcosmos plásticos de cerca de 20 L onde é colocada uma camada (<1cm) de sedimento de controlo (2.3) e algumas pequenas pedras e/ou seixos para disponibilizar abrigo. Os machos e fêmeas adultos são mantidos em aquários comuns e reproduzem-se continuamente. Os recém-nascidos são recolhidos numa bateria de crivos durante as operações de renovação da água que se realizam duas vezes por semana. De acordo com a dimensão da malha dos crivos - 1500µm, 1000µm, 475µm e 250µm - os animais são agrupados em quatro classes de comprimento: adultos, sub-adultos, juvenis e recém-nascidos, respectivamente. A dieta é baseada principalmente na alga *Ulva spp.* mantida em laboratório durante os intervalos de amostragem. Ocasionalmente esta dieta pode ser complementada com um produto comercial para peixes - TetraMin™ - particularmente nos casos em que a alga disponível não seja abundante.

Tab. I - Condições de cultivo definidas para *G. locusta*.

	CONDIÇÕES DE CULTIVO
Temperatura e salinidade	temp. amb. (15°C Inv., 20°C Verão), 33-34 g/Kg
Fotoperiodo	12 horas luz : 12 horas escuridão
Sedimento	camada <1 cm ; areia grosseira> 0.5mm do sedimento limpo de controlo do estuário do Sado
Água	água do mar filtrada por 0,45 µm ; camada ± 10 cm
Renovação de Água	renovação de 100% volume, 2x por semana
Arejamento	pedra difusora, borbulhar constante
Densdade	20-30 animaisdm^{-2}
Alimentação	Ulva lactuca e/ou Ulva rigida, várias vezes por semana

2.3 Sedimento

Sedimento de controlo

O sedimento de controlo é proveniente do mesmo local do estuário do Sado onde são recolhidos os anfípodes e consiste numa areia grosseira mal calibrada, que apresenta em média 0.5% fracção fina (FF) e 0.9% solidos

volateis totais (SVT). Este sedimento é utilizado simultaneamente para o cultivo de anfípodes e para a realização de testes de toxicidade para o determinação de CL50 de compostos tóxicos adicionados ao sedimento em laboratório.

Em laboratório, o sedimento é crivado por malha de 1500 µm no intuito de remover a macrofauna bentónica. Este sedimento poderá ser crivado por via húmida caso seja necessário ajustar a salinidade da sua água intersticial . Após esta operação é deixado em repouso, no minimo durante 4 horas, com o objectivo de decantar a água sobrenadante. Posteriormente, é armazenado a 4°C até à realização dos ensaios. O período de armazenamento não deve exceder 72 horas para impedir que as suas propriedades não se alterem.

2.4 Condições gerais de execução dos testes

Os ensaios são conduzidos à temperatura de 15±1°C e, excepto quando especificado, realizados de acordo com as condições descritas na tabela I. São utilizados os juvenis produzidos em laboratório, que têm no mínimo uma semana de idade e cerca de 2 a 4mm de comprimento. Seleccionaram-se os indivíduos pertencentes a esta classe de tamanho em detrimento dos recém-nascidos por razões de facilidade de manuseamento. Os anfípodes são colocados à temperatura de ensaio no mínimo 24 horas antes do início da experiência, em água renovada e com alimento ilimitado.

O número e tipo de controlos a utilizar respeitam o estipulado nas normas da ASTM (1992). Todos os testes requerem um sedimento de controlo ou controlo negativo que permite averiguar se os organismos se encontram em estado normal de saúde. Quando se testam sedimentos com propriedades que possam exceder a gama de tolerância da espécie deve ser usado um controlo com sedimento não contaminado de características idênticas, designado por controlo de referência. Nos casos em que se utilize um solvente é também necessário um controlo de solvente que contenha a mais elevada das quantidades de solvente usadas em qualquer dos tratamentos. A sensibilidade da população laboratorial de *G. locusta* a tóxicos é validada periodicamente mediante a execução de um controlo de tóxico de referência. Este controlo consiste na determinação de CL50 do cádmio em testes de 96 horas sem sedimento. O número mínimo de replicados a utilizar por tratamento é três, de modo a ser testado um mínimo de 50 indivíduos por tratamento.

Nos ensaios de toxicidade com metais, utilizam-se recipientes plásticos de 2L (14,2 cm diametro interno). com tampa através da qual é introduzido o tubo de arejamento. Na terminação do tubo é colocada uma ponta plástica de 5ml que se situará à altura de 2 cm da superfície do sedimento. Nos ensaios de toxicidade com compostos orgânicos usam-se copos de vidro de 1L com 10 cm de diâmetro interno (as consequências das dimensões dos copos para a validade dos ensaios serão discutidas posteriormente - 3.3). Estes recipientes são cobertos com papel de aluminio e vedados com elásticos ou fita aderente. O arejamento é efectuado através de pipetas de

Pasteur. Qualquer dos recipientes devem conter 200 ml de sedimento e 800 ml de água salgada de modo a obter-se uma razão aproximada de 4:1(v/v) entre a água sobrenadante e o sedimento.

2.5 Procedimento experimental

Inicialização

Os sedimentos a testar devem ser homogeneizados e introduzidos nos recipientes do ensaio um dia antes da colocação dos organismos. Estes deverão permanecer fechados, com água sobrenadante (cerca de 500 ml) e com arejamento. O teste estático inicia-se quando os anfípodes são distribuidos pelos recipientes (dia 0). Em cada aquário são introduzidos 20 indivíduos mediante a adição de 300 ml de água do mar saturada em oxigénio. No decurso dos ensaios não é fornecido alimento. Os animais não são removidos dos aquários durante o ensaio mesmo quando se observam indivíduos mortos.

Monitorização

No início do ensaio amostras de sedimento são recohidas para análise das propriedades geoquímicas (% agua, % SVT, carbono orgânico total, granulometria, entre outras) e concentração de contaminantes. Durante os ensaios os parâmetros de qualidade da água e do sedimento são monitorizados (oxigénio dissolvido, temperatura e potencial redox) por meio de eléctrodos. No final do teste, amostras de água sobrenadante e sedimento são igualmente recolhidas para análise química.

Finalização

Os ensaios terminam após 10 dias de exposição. Os anfípodes são recolhidos num crivo de 475 µm mediante um processo de lavagens sucessivas (pelo menos 3) do sedimento com água do mar. O número de sobreviventes e cadáveres é registado. Os indivíduos são considerados mortos quando nenhum movimento dos pleópodes é observado ou quando não existe reacção a um estimulo externo. Os sobreviventes são colocados num aquário com sedimento e água do mar oxigenada e é-lhes fornecido alimento, ficando isolados da restante população estabulada

2.6 Critério de resposta

Nos ensaios estáticos agudos de 96 horas de água e de 10 dias de sedimento o critério de resposta examinado é a sobrevivência. Habitualmente o número de sobreviventes e cadáveres em cada replicado não totaliza 20 indivíduos devendo nestes casos considerarem-se os ausentes como mortes. O desaparecimento dos animais pode ser atribuido à decomposição dos cadáveres no decurso dos testes ou à ocorrência de canibalismo, fenómeno há muito identificado em anfípodes (Sexton, 1928) e

que já foi por nós observado em *G. locusta*.. Swartz *et al* (1985) comprovaram experimentalmente que nos testes de sedimentos com o anfípode *Rephoxinius abronius* a decomposição total ou parcial dos cadáveres era possível no período de 10 dias dos ensaios.

2.7 Aceitação do teste

Em testes realizados em copos plásticos de 2 L e cerca de 2 dm^2 de base, como é caso dos testes com metais, sugere-se como critério de aceitação uma sobrevivência média mínima de 90% no controlo. Individualmente nenhum dos replicados do controlo deve apresentar sobrevivências inferiores a 80%.

Ao aplicar estes critérios de aceitação deve ser tomado em consideração o facto de que a espécie é canibal e embora, em regra geral, este fenómeno, não interfira significativamente na sobrevivência do controlo, ocasionalmente podem registar-se valores irregularmente baixos num dos replicados.

No caso de testes realizados em copos de vidro de 1 L e cerca de 1 dm^2 de base, há indicações de que o canibalismo já poderá ter alguma expressão na sobrevivência do controlo. O assunto será discutido no ponto 3.3.

3.0 SENSIBILIDADE (VARIÁVEIS NÃO CONTAMINANTES E CONTAMINANTES)

3.1 Temperatura e Salinidade

A temperatura de condução dos testes foi considerada um valor médio anual apropriado da temperatura da água no habitat natural do anfípode. Não constitui de forma alguma uma temperatura próxima do limite de tolerância da espécie, já que num ensaio de 10 dias conduzido em laboratório a sobrevivência a temperaturas de 20°C e 25°C não diferiu da registada a 15 °C.

No mesmo ensaio foi constatada a sensibilidade da espécie às baixas salinidades. A sobrevivência foi elevada à salinidade de 19 g/Kg e à temperatura de 15°C. No entanto, nas restantes duas temperaturas acima referidas a sobrevivência diminuiu para 77 e 67%, respectivamente. Esta salinidade deve estar portanto próxima do limiar de tolerância da espécie. Estes resultados estão em concordância com a distribuição da espécie no campo sugerida por Marques (1989). Tal facto limita a aplicação deste teste a sedimentos costeiros ou a locais dos estuários de elevada salinidade.

3.2 Propriedades do sedimento (ganulometria e matéria orgânica)

Esta espécie revelou-se, em testes laboratoriais agudos, tolerante a uma gama variada de tipos de sedimentos desde 0 %FF - 1.7 %SVT a 100 %FF - 17 %SVT (Costa *et al*, 1995). A distribuição conhecida do anfípode no ambiente confirma estes resultados (Marques, 1989). Desta experiência conclui-se que a sobrevivência de *G. locusta* em testes agudos não será afectada pelo tipo do sedimento usado.

3.3 Densidade de organismos

Ensaios realizados estabeleceram que a densidade máxima de organismos a que os testes agudos deverão ser conduzidos, sem comprometer a sobrevivência média minima do controlo (90%), é de 10 ind.dm^{-2}. Não foram testadas densidades superiores mas, nos copos de vidro de 1 L, usados nos ensaios com compostos orgânicos, a densidade foi 2 vezes superior. Os resultados levantam a suspeição de que a essa densidade o canibalismo já pode ter alguma expressão na sobrevivência do controlo.

Embora os testes agudos padronizados pela ASTM (1992) sejam conduzidos nessas condições e o criterio geral seja de 90%, no anfípode epibentico *Hyalella azteca*, foi estipulado um limite de 80% para os testes realizados em copos de iguais dimensões (ASTM, 1993). Parece-nos mais adequado continuar a realizar os ensaios à densidade de 10 ind.dm^{-2} do que reduzir a exigência do critério de aceitação para 80%. Além de passar a usar copos de vidro de 2L que são mais difíceis de manusear, uma outra forma de alcançar este objectivo poderá ser colocar apenas 10 indivíduos em cada copo de 1L e produzir mais replicados, de modo que o número total de indivíduos testados se mantenha. Estas dúvidas serão atempadamente esclarecidas em ensaios programados para breve.

3.4 Cádmio e cobre na água

A CL50 (96h) de cádmio determinado para o *G. locusta* a 15°C e 33 g/Kg foi de 0.59 mgCd/L (limites de confiança de 95%:0,43-0,82 mgCd/L) .(Costa *et al*,1995). Este valor inclui-se na gama de CL50s determinados para outros anfípodes marinhos em condições de temperatura e salinidade semelhantes - 0.79 mgCd/L a 11,4 mgCd/L - (DeWitt *et al*, 1992). A espécie apresenta uma sensibilidade ao cádmio comparável à do anfípode *Rhepoxynius abronius* (CL50 = 0.79 mgCd/L), considerada uma das espécies mais sensíveis à toxicidade dos sedimentos (ASTM, 1992).

A CL50 (96h) de cobre na àgua foi de 0.3 mgCu/L (limites de confianca de 95%: 0,17-0.5 mgCu/L) a 15°C e 33 g/Kg

3.5 Cobre no sedimento

A CL50 (10 dias) de cobre em sedimentos contaminados artificialmente (0,5%FF e 0,9% SVT) foi de 6.8 mgCu /kg sed. seco (limites de confiança de

95%: 5,8-8,3 mgCu /Kg sed. seco). A sensibilidade aguda do *G. locusta* a metais pesados, em particular ao cobre, não poderá ser comparada com outros anfípodes dada a escassez de trabalhos em que a sensibilidade deste metal é avaliada em sedimentos marinhos.

3.6 Hexaclorociclohexano (HCH) no sedimento

A toxicidade do *G. locusta* ao hexaclorociclohexano (HCH) em ensaios preliminares com sedimentos contaminados artificialmente (0,5%FF e 0,9% SVT). O valor de CL50 obtido foi de 60 µg/Kg sed. seco a uma temperatura de15°C e salinidade 33 g/Kg. Esta concentração podera estar sobreestimada uma vez que, conforme discutido em 3.3, há indicacões de que a elevada densidade de organismos utilizada terá incrementado a mortalidade no controlo.

3.7 Sedimentos de campo contaminados

Um estudo preliminar de toxicidade aguda de sedimentos de campo com distintos níveis de contaminação permitiu avaliar a resposta de *G. locusta* a este tipo de exposição (Ribau & Costa, 1994). Os anfípodes revelaram-se sensíveis a sedimentos fortemente contaminados recolhidos na proximidade de efluentes industriais. Registaram-se mortalidades significativas (> 60%) nos sedimentos com elevado teor de matéria orgânica, aos quais estava associado uma contaminação do tipo misto.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ASTM (1992) recomenda a utilização em particular de anfípodes da endofauna nos testes de toxicidade aguda com sedimentos, atendendo ao facto de que estes organismos ao se encontrarem mais expostos ao sedimento também reflectem melhor a sua toxicidade. Contudo, outras espécies, apesar de epibenticas, como é o caso do anfípode dulçaquicola *Hyalella azteca*, tem sido usado com sucesso como indicador da toxicidade de sedimentos (ASTM, 1993). Trata-se de um epibêntico detritivoro que escava na superficie do sedimento (ASTM, 1993)., comportamento igualmente observado no *G. locusta*. O habitat epibêntico desta espécie não deve portanto *a priori* exclui-la de aplicação neste tipo de testes.

Na opinião de Matthiessen (1993), a utilização de bioensaios de sedimento em programas de monitorização do ambiente marinho na Europa tem sido muito limitada devido a inexistência de bioensaios relevantes, pelo menos até recentemente. O guia da SETAC (1994) recomenda que na condução de testes de toxicidade em sedimentos marinhos seja usado um anfípode como organismo padrão, preferencialmente o *Corophium volutator* ou outros anfípodes localmente disponíveis para os quais existam metodologias padronizadas.

Neste trabalho é proposta uma metodologia que utiliza um anfípode marinho da nossa costa e que, embora tenha sido aplicada especialmente ao estuário do Sado, pode igualmente ser utilizada noutras zonas costeiras portuguesas. A espécie seleccionada preenche grande parte dos requisitos considerados necessários para este tipo de testes (Luoma & Ho, 1993: SETAC, 1994). Salienta-se a capacidade de reprodução laboratorial do ciclo de vida, tendo sido criado um sistema eficiente e simples, que produz animais em quantidade suficiente para executar testes de toxicidade continuamente sem depender da abundância de animais no campo. É um organismo de fácil manipulação em laboratório ou no campo, cujos testes de toxicidade exigem uma logistica rudimentar e material pouco dispendioso. Igualmente importante é o facto desta espécie ser tolerante a uma vasta gama de tipos de sedimentos, sendo por outro lado comparativamente sensível a contaminantes, de acordo com os dados disponíveis. Embora não se conheçam estudos específicos sobre o papel de *G. locusta* na estrutura e funcionamento dos nossos sistemas costeiros, é provável que desempenhe um papel relevante, se atendermos à sua abundância no estuário do Sado. Encontra-se em decurso desde Outubro de 1994 um estudo sobre a sua dinâmica populacional e comportamento no referido estuário que poderá esclarecer alguns destes aspectos.

Entre as limitações deste teste de toxicidade destaca-se o seu pioneirismo em estudos toxicológicos com *G. locusta*. A informação geral sobre a espécie é escassa e a informação relativa a aspectos ecotoxicológicos é eventualmente inexistente. No entanto, é um teste que no conjunto apresenta vantagens nem sempre existentes neste tipo de ensaios, mesmo naqueles que se encontram padronizados. Torna-se portânto indispensável, a sua divulgação e a realização de experimentação diversa, de forma a criar um registo toxicológico que clarifique a dimensão da sua utilidade e das suas limitações. Particularmente útil seria a sua inclusão em baterias de bioensaios para comparação com outras espécies, incorporação em projectos de avaliação e monitorização de qualidade de sedimentos e em programas de calibração inter-laboratorial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM, 1992. Standard guide for conducting 10-day static sediment toxicity tests with marine and estuarine amphipods. E1367-90. in *Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology*. Vol 11.04. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

ASTM, 1993. Standard guide for conducting sediment toxicity tests with freswater invertebrates. E 1383-93. in *Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology*. Vol 11.04. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

CAIRNS, J. & MOUNT, D. I. 1990. Aquatic Toxicology. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 154-161.

CAMPBELL, A. 1994. *Fauna e flora do litoral de Portugal e Europa*. Guias do Fundo para a protecção dos animais selvagens (FAPAS), Porto, 320 p.

CHAPMAN, P.M. & LONG, E.R. 1983. The use of bioassays as part of a comprehensive approach to marine pollution assessment. *Mar. Poll. Bull.*, **14**, 81-84.

CORREIA, A.D., COSTA, F.O. & COSTA, M.H. 1995. *Gammarus locusta* (Amphipoda) como indicador biológico. Dinâmica da população e metodologias de manutenção da espécie em laboratório. *Resumos do 1º Congresso Ibérico sobre Contaminação e Toxicologia Ambiental, 5-8 Março de 1995*, P 40, Universidade de Coimbra, Coimbra.

COSTA, F.O.,CORREIA, A.D. & COSTA, M.H. 1995. Sensitivity of a marine amphipod to non-contaminant variables and to copper in the sediment. *Colloque International "Marqueurs Biologiques de Pollution", 21-22 Septembre*, pp. 429-436, Annales ANPP, Chinon, France.

DEWITT, T.H., REDMOND, M.S., SEWALL, J.E. & SWARTZ, R.C. 1992. Development of a chronic sediment toxicity test for marine benthic amphipods. *U.S. Environmental Protection Agency for the Chesapeake Bay Program*, Newport : 99 p.

LUOMA, S.N. & HO, K.T. 1993. Appropriate uses of marine and estuarine sediment bioassays, in *Handbook of Ecotoxicology*. Ed. P. CALOW, Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 193-226.

MATTHIESSEN, P. 1994. The use of sediment bioassays in marine environmental monitoring. *Paper for ICES working Group on Biological Effects of Contaminants* , 21p.

RIBAU, M. & COSTA, M.H. 1994. *Gammarus locusta* (amphipoda) como indicador de meios litorais contaminados. Dados preliminares, in *Actas da 4 º Conferência Nacional de Qualidade do Ambiente*, **1**, 116-125.

SETAC. 1994. Guidance document on sediment toxicity assessment for freshwater and marine environments. *Workshop on sediment toxicity assessment, Renesse, The Netherlands, 8-10 November 1993*, Ed. I.R. Hill, P. Matthiessen & F. Heimbach, Society of Environmental Toxicology and Chemistry - Europe, 100 p.

SEXTON, E.W. 1928. On the rearing and breeding of *Gammarus* in laboratory conditions. *Journ. Mar. Biol. Assoc., New series*, I , **20**, 33-54.

SWARTZ, D.C., DITSWORTH, G.R., SCHULTS, D.W., & LAMBERSON, J.O. 1985. Phoxocephalid amphipod bioassay for marine sediment toxicity, in *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium ASTM STP 854*, Ed. R.D. CALDWELL, R. PURDY & R.C. BAHNER. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 284-307.

NÍVEIS DE METAIS PESADOS EM ÁGUA DO MAR E ALGAS MACROSCÓPICAS DA ZONA COSTEIRA DO GRANDE PORTO - A UTILIZAÇÃO DE ALGAS MARINHAS COMO BIOINDICADORES DE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS

M. FERNANDA C. LEAL[1], M. TERESA S. D. VASCONCELOS[1] e JOÃO P. CABRAL[2]

RESUMO

O objectivo do estudo foi obter informação sobre os níveis de metais pesados na água do mar e em algas macroscópicas marinhas da Costa do Grande Porto, e testar a possibilidade de utilização dessas algas como bioindicadores de poluição por metais pesados. Para tal, seleccionaram-se quatro metais bastante tóxicos, Pb, Cd, Hg e Cu e duas algas abundantes na zona, *Porphyra* spp. e *Enteromorpha* spp. O estudo foi realizado nas praias de Matosinhos, Madalena e Cortegaça e teve a duração de nove meses (Novembro, 1994 - Junho, 1995) com amostragens mensais em maré baixa. Para os quatro metais, as concentrações na água do mar foram da mesma ordem de grandeza nas três praias, embora para Pb e Cd tenham sido episodicamente mais altas em Cortegaça e, menos frequentemente na Madalena. Os níveis médios globais (para as três praias) de Cu na água, 1,8 μg/L, podem considerar-se normais para águas costeiras pouco poluídas, ao passo que os níveis de Pb, 2,6 μg/L, Cd, 1,3 μg/L, e Hg, 0,3 μg/L, são típicos de águas costeiras moderadamente poluídas. Os níveis médios de metal nas algas foram também comparáveis com os que têm sido observados noutras zonas costeiras. Os factores de concentração (FC) de metal na alga apresentaram variações sazonais acentuadas, com perfis idênticos para as duas algas, mas marcadamente diferentes para os diversos metais. Durante o estudo, os valores mensais dos FCs variaram tanto ou mais do que as concentrações de metal na água. Em alguns casos, variaram também de praia para praia. Portanto, a conversão, através dos FCs, dos níveis de metal medidos na alga para os respectivos níveis na água não é fiável, pelo que a biomonitorização com algas não poderá substituir a monitorização directa da água do mar. Podem, no entanto, ser úteis para definir, por exemplo, áreas com diferentes níveis de poluição por metais, ou alterações desses níveis ao longo do tempo num mesmo local.

PALAVRAS CHAVE: Água de mar; Algas marinhas; Metais pesados; Factores de concentração; Bioindicadores.

[1]LAQUIPAI, Departamento de Química, Faculdade de Ciências do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4150 Porto Telefone: 6082956

[2]Centro de Citologia Experimental e Instituto de Botânica, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 823, 4150 Porto Telefones: 6099154 / 6002153

1 INTRODUÇÃO

As orlas costeiras estão a degradar-se em ritmo acelerado. Praias e zonas costeiras em torno das áreas industriais estão contaminadas por petróleos, inundadas por esgotos e sujas com detritos.

Ao longo da costa portuguesa, os resíduos industriais e municipais são bombeados para estuários ou directamente para o mar. A maioria dos sistemas municipais mistura os esgotos domésticos com os das águas fluviais, despejando-os nos estuários ou nas águas costeiras sem qualquer tratamento. As águas costeiras da zona do Grande Porto têm sido sujeitas nas últimas décadas a níveis de poluição crescentes devido à expansão urbana e industrial. Múltiplas fontes contribuem para o desiquilibrio ecológico na área, nomeadamente, industrias, a refinaria, esgotos domésticos e de actividades agrícolas, a foz de dois rios poluídos, o Douro e o Leça, e o intenso tráfego de navios comerciais e petroleiros.

Em Portugal está planeada a instalação de exutores ao longo da costa, em particular na costa Norte. Mas o impacto deste processo de descarga no ecossistema costeiro terá de ser avaliado. Para tal, deveria ser feita a caracterização química e biológica da orla costeira antes e depois da instalação de exutores.

Este trabalho faz parte de um projecto que pretende dar uma pequena contribuição nesse sentido e que poderá servir de arranque para um estudo mais amplo e aprofundado. Concretamente, obteve-se uma primeira informação sobre os níveis de quatro metais pesados bastante tóxicos, chumbo, cádmio, mercúrio e cobre, na água de três praias da zona do grande Porto. Em paralelo, mediram-se os níveis dos mesmos metais em duas algas macroscópicas abundantes nessa zona, *Porphyra* spp. (uma alga vermelha) e *Enteromorpha* spp. (uma alga verde), e calcularam-se os respectivos factores de concentração dos diferentes metais. Com base no conjunto de resultados obtidos, discutem-se as potencialidades destes tipos de algas para funcionarem como indicadores de poluição da água do mar por metais pesados.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Amostragem e conservação das amostras

Foram feitas recolhas de amostras de água do mar, e das algas *Porphyra* spp. e *Enteromorpha* spp., nas praias de Matosinhos, Madalena e Cortegaça da costa Norte (numa extensão de 35 Km de costa, aproximadamente).

As recolhas foram efectuadas mensalmente de Novembro de 1994 a Junho de 1995, sempre na maré baixa. A temperatura da água observada aquando das amostragens, variou entre 13 e 17 ^{o}C, sendo o valor médio de 15$\pm$1 ^{o}C.

A água do mar era recolhida em baldes de plástico e transportada até ao laboratório em sacos de plástico, onde era conservada até à análise, que tinha lugar num período máximo de 24 h.

As algas encontravam-se agarradas a rochas costeiras e foram colhidas à mão e colocadas em sacos de plástico com a água do local. Num prazo máximo de 24 h [Say *et al.*, 1986], as algas eram escorridas e lavadas duas vezes com uma solução de NaCl a 3,5 % (m/v) (concentração em NaCl idêntica à do meio natural para evitar um choque osmótico), secas exteriormente com papel absorvente, e conservadas em recipientes de plástico a -20 ^{o}C até à análise.

2.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade p.a. ou equivalente. Todas as soluções foram preparadas com água desionizada, de resistividade $\geq$14M Ωcm.

A fase estacionária das mini-colunas cromatográficas de pré-concentração era de quelamina (150-300 μm), Fluka (ref. RO4700). No condicionamento das colunas usaram-se soluções tampão de acetato de amónio 0,05 mol/L a pH 8,0 (ajustadas com solução concentrada de hidróxido de sódio) preparadas por dissolução do respectivo sólido em água. Na eluição de metal da coluna usou-se ácido nítrico 2 mol/L.

A solução de água do mar sintética, usada no estudo da recuperação de metal, e na preparação das soluções padrão de calibração foi preparada dissolvendo, por litro de solução, 27,9 g de NaCl, 10,8 g de $MgCl_2.6H_2O$, 1,5 g de $CaCl_2.2H_2O$ [Reimer *et al.*, 1992] e a quantidade de acetato de amónio suficiente para a solução ficar 0,05 mol/L [Olsen *et al.*, 1983] neste composto. O pH da solução foi ajustado a 8,0.

Todo o material utilizado na manipulação das amostras tinha sido foi descontaminado com HNO_3 20 % (v/v) durante 24 horas, lavado várias vezes com água desionizada e seco em estufa a cerca de 50 ^{o}C.

2.3 Equipamento e material

As determinações analíticas dos diferentes metais foram efectuadas num espectrofotómetro de absorção atómica (EAA-C), PU 9200X Philips, sendo o sinal analítico registado num registador PM 8222 Philips, acoplado ao EAA-C. As determinações analíticas de mercúrio foram realizadas usando um sistema de geração de hidretos - vapores frios de mercúrio (GH-VFM), PU 9360X vapour system Philips, acoplado ao EAA, PU 9200X.

A pré-concentração dos metais foi realizada em linha, por meio de um sistema de injecção em fluxo (IF) que incluía uma bomba peristáltica de 4 entradas, Minipuls 2, Gilson. As mini-colunas cromatográficas, de Perspex, com 5,0 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno, foram construídas para o efeito no Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Todas as filtrações foram realizadas por vácuo, num funil de Buckner com filtros de nitrato de celulose de porosidade 0,45 μm, Millipore.

A digestão das algas foi realizada a pressão e temperatura elevadas, num sistema de microondas da Milestone, modelo MLS-1200 Mega.

2.4 Tratamento e análise

As determinações em água do mar incidiram apenas sobre a fracção de metal solúvel e lábil a uma coluna de quelamina. Para tal, o metal da água filtrada era pré-concentrado (250 mL para cobre, chumbo e cádmio e 1 L para mercúrio) e analisado após eluição.

Para análise de cobre, chumbo e cádmio nas algas, tomas de *ca.* 2 g de alga eram secas em estufa a 100 ^{o}C, pesadas rigorosamente, digeridas por microondas em vasos fechados de Teflon com 4 mL de ácido nítrico concentrado, e analisadas directamente por EAA-C.

Para a análise de mercúrio não se procedeu à secagem prévia das algas para evitar perdas do metal. As amostras eram apenas enxutas com papel absorvente, e pesadas. Tomas de *ca.* 0,3 g eram atacadas por microondas em vasos de quartzo [Landi *et al.*, 1994] com 2 mL de ácido nítrico concentrado.

Para determinar a razão peso seco / peso fresco das algas pesou-se rigorosamente *ca.* 1g de alga de cada espécie e de cada sítio de amostragem, que seguidamente se secou a 100 ^{o}C até peso constante. Após arrefecimento, em exsicador à temperatura ambiente, repetiu-se a pesagem. A razão foi praticamente constante para a mesma alga,

independentemente da praia de onde provinha, sendo 0,19 ± 0,01 para a *Porphyra* spp. e 0,24 ± 0,03 para a *Enteromorpha* spp. (são fornecidos os desvios padrão, n=10).

Todas as determinações (tratamento e análise) foram realizadas em triplicado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Optimização de metodologias

Para testar a eficiência do processo de pré-concentração de metal na água do mar, realizaram-se testes de recuperação em água do mar sintética: volumes crescentes de solução de metal com concentrações compreendidas entre 0,10 μg/L e 1,00 mg/L eram injectados numa coluna de quelamina em sistema de IF, analisando-se de seguida o metal retido. O intervalo de confiança da percentagem média de recuperação de qualquer um dos metais incluiu sempre os 100 %. Determinou-se também a capacidade de fixação máxima da quelamina para cada metal e o limite superior de resposta linear do sistema.

Para controlar a qualidade do método analítico usado para tratamento e análise dos metais nas algas, analisou-se um material de referência certificado (CRM No 279) [Griepink *et al.*, 1987], constituído por uma alga verde, *Ulva lactuca*, pertencente à mesma classe da *Enteromorpha*. Os valores experimentais obtidos para os diferentes metais cairam dentro do intervalo de confiança dos respectivos valores certificados.

3.2 Níveis de metais pesados na água do mar e nas algas

As concentrações de cobre, chumbo, cádmio e mercúrio na água do mar foram apenas medidas na fracção de metal solúvel e lábil a uma coluna de quelamina por várias ordens de razões: (i) esta fracção será uma medida do metal biodisponível e, portanto, potencialmente mais tóxico; (ii) a pré-concentração em coluna facilita a análise, porque (iia) elimina a matriz da amostra e (iib) requer uma técnica de detecção menos sensível. De referir que, estudos (não descritos neste trabalho) de especiação de metal na água do mar (quantificação de diferentes fracções) permitiram concluir que embora a concentração de *metal solúvel total* fosse sempre superior à do *metal lábil* (como era de esperar), a diferença não era muito marcada (< 30 %).

Os resultados obtidos nas diferentes praias são apresentadas na Fig 1. Os gráficos evidenciam a ocorrência episódica de níveis de chumbo e de cádmio na água mais elevados em Cortegaça e na Madalena, embora menos

frequentemente nesta última. Curiosamente, foi em Cortegaça que se observaram níveis de cobre nas algas mais baixos (resultados não mostrados), o que poderá ser uma consequência de efeitos tóxicos provocados por cádmio e chumbo.

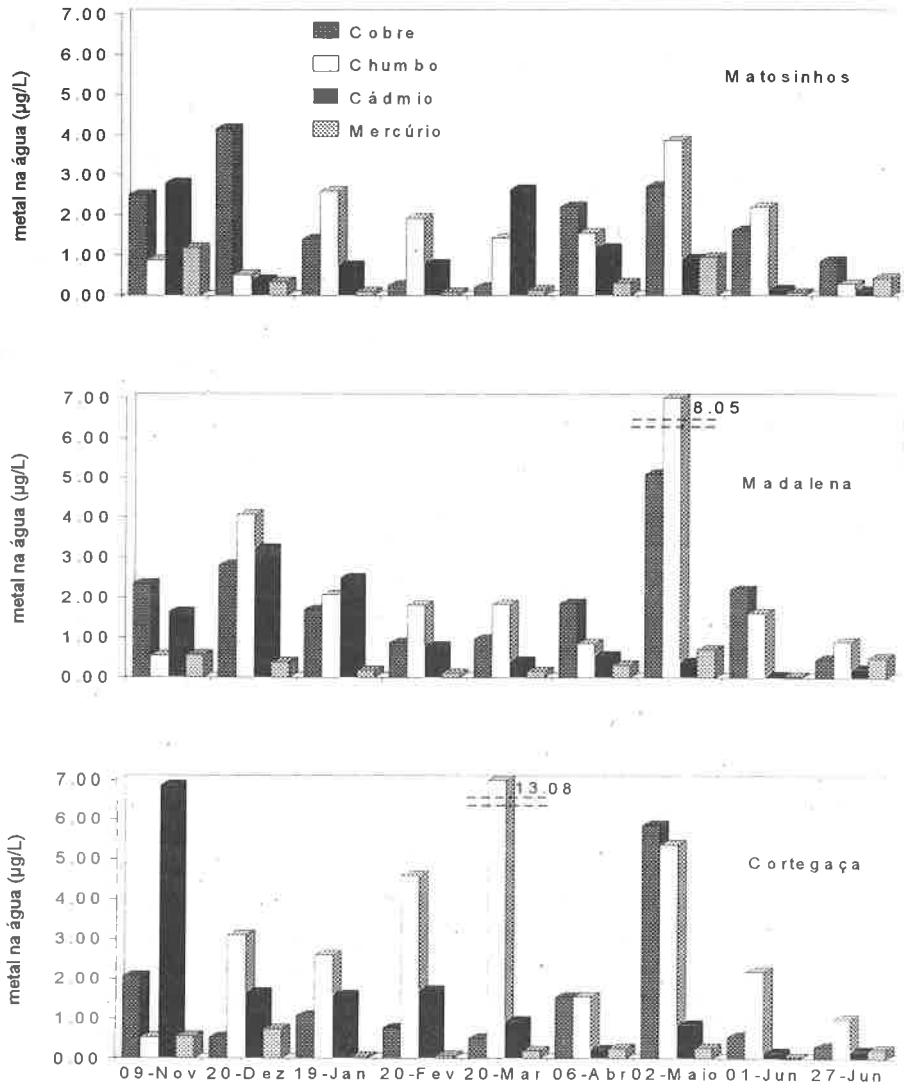


Fig 1 · Níveis (µg/L) dos diferentes metais observados na água do mar de três praias.

A partir dos valores experimentais calcularam-se os valores médios globais de concentração dos metais, quer na água quer nas algas (Tabela I). Esta Tabela mostra que as variações de concentração dos metais pesados foram semelhantes para os diferentes metais (desvios padrão relativos, DPR, entre 70 e 130 %) típicas de águas costeiras.

Tabela I - Valores médios* de concentração de metal lábil na água do mar e de metal total nas algas.

Água do mar µg/L				*Porphyra* spp. µg/g				*Enteromorpha* spp. µg/g			
Cu	**Pb**	**Cd**	**Hg**	**Cu**	**Pb**	**Cd**	**Hg**	**Cu**	**Pb**	**Cd**	**Hg**
				Matosinhos							
1,8 (72%)	1,7 (65%)	1,1 (91%)	0,4 (100%)	9,0 (16%)	1,7 (82%)	0,6 (67%)	0,2 (100%)	12 (17%)	5,6 (63%)	0,9 (44%)	0,2 (50%)
				Madalena							
2,0 (70%)	2,5 (92%)	1,1 (100%)	0,3 (67%)	11 (27%)	2,0 (65%)	0,7 (57%)	0,1 (100%)	13 (46%)	4,9 (53%)	0,9 (67%)	0,1 (100%)
				Cortegaça							
1,5 (120%)	3,7 (105%)	1,6 (131%)	0,3 (67%)	7,7 (22%)	2,6 (54%)	1,1 (45%)	0,1 (100%)	7,2 (19%)	4,4 (55%)	1,0 (60%)	0,1 (100%)

*Desvios padrão relativos (n=9) são dados entre parêntesis.

As variações de concentração de metal nas algas foram, em geral, inferiores às observadas na água mas variaram bastante de metal para metal. A precisão foi máxima para cobre (DPR entre 16 e 27 % na *Porphyra* spp. e entre 17 e 46 % na *Enteromorpha* spp.) e mínima para mercúrio (DPR de 100 % na *Porphyra* spp. e entre 50 e 100 % na *Enteromorpha* spp.). Portanto, a precisão aumentou com a concentração de metal na alga, a qual foi máxima para cobre (entre 7 e 13 $\mu g/g_{alga\ seca}$) e mínima para mercúrio (entre 0,1 e 0,2 $\mu g/g_{alga\ seca}$). Maior precisão dos níveis de concentração d metal nas algas do que na água tem sido também encontrada noutros estudos [Phillips, 1977, Lacerda *et al.*, 1985 e Munda *et al.*, 1991] e constitui uma razão que tem sido invocada para a utilização destas plantas como bioindicadores de metais pesados.

As concentrações de metal observadas nas três praias da região do Grande Porto podem-se considerar típicas de águas com índices de poluição por metais razoavelmente baixos. Mais concretamente, os níveis de cobre são típicos de águas costeiras pouco poluídas e os níveis de chumbo e de cádmio são típicos de águas com poluição moderada nestes metais [Phillips, 1977]. Para mercúrio existem muito menos dados de literatura disponíveis.

Contudo, foram inferiores, por exemplo, aos observados na costa oeste da Malásia entre 1985 e 1987, 3 μg/L [Ramachandran *et al.*, 1994] mas superiores aos medidos em alguns pontos da costa Japonesa em 1981, 0,01 μg/L [Fujita *et al.*, 1981].

A *Enteromorpha* spp. apresentou maior concentração em chumbo do que a *Porphyra* spp. Para tal podem ter contribuido várias causas, designadamente as seguintes: (i) existência de um maior número de sítios de coordenação (CF) por unidade de massa (78,7 $\mu g/g_{alga\ seca}$, *Porphyra* spp., e 1492 μg/g, *Enteromorpha* spp., valores obtidos em experiências *in vitro*); (ii) localização mais acessível na parte exterior das células; (iii) estereoquímica mais favorável e constantes de formação de complexos de chumbo mais elevadas. Para cobre, embora a *Porphyra* spp. apresentasse uma CF maior (1589 μg/g, *Porphyra* spp. e 947 μg/g, *Enteromorpha* spp.), a concentração do metal foi semelhante ou até superior na *Enteromorpha* spp.. Outras razões, do tipo das (ii) e (iii) acima referidas, estarão na base deste comportamento. Para cádmio e mercúrio, os níveis médios foram idênticos nas duas algas, tal como o foram as CF (1933 μg/g, *Porphyra* spp. e 2507 μg/g, *Enteromorpha* spp. para cádmio e 4012 μg/g, *Porphyra* spp. e 4112 μg/g, *Enteromorpha* spp.).

De notar que a quantidade de metal fixado foi, em todos os casos, muito inferior à respectiva CF. Isto justifica o facto das algas parecerem estar bem adaptadas ao meio ambiente, embora não seja de excluir a hipótese das algas terem desenvolvido mecanismos de antagonização dos metais.

3.3 Factores de concentração médios de metal nas algas

A partir dos níveis de metal lábil na água e em cada uma das duas algas obtidos nas diferentes amostragens, calcularam-se os factores de concentração, $FC = |M|_{alga} / |M|_{água}$ (resultados não mostrados). A partir destes calcularam-se os respectivos valores médios (Tabela II). Esta Tabela mostra que a precisão dos valores de FC foi semelhante e até inferior à obtida para as concentrações dos metais na água do mar. Tais variações de FC resultarão, em parte, de variações na actividade biológica das plantas. Mas, além disso, variaram também bastante de praia para praia. Estes resultados indicam que, em termos de precisão (e obviamente também de exactidão), a biomonitorização de metais na água do mar, com base nos valores de FC previamente determinados, não parece ser vantajosa. As vantagens serão apenas de natureza operacional: a recolha, conservação e análise de metais em algas são mais simples do que em água do mar.

A Tabela II mostra, também, que o FC varia de metal para metal e com o tipo de alga. Ambas as algas concentram muito mais o cobre que os restantes metais. A *Enteromorpha* spp. concentra mais (*ca.* dobro) chumbo que a

Porphyra spp. Os factores de concentração de mercúrio foram os mais baixos de todos, nos dois tipos de algas.

Tabela II - Valores médios dos factores de concentração*, FC, dos metais nas algas.

Porphyra spp. FC (mL/g) x 10^{-2}					*Enteromorpha* spp. FC (mL/g) x 10^{-2}			
Cu	Pb	Cd	Hg		Cu	Pb	Cd	Hg
				Matosinhos				
27 (118%)	4,3 (167%)	3,7 (138%)	3,0 (133%)		36 (117%)	9,7 (101%)	5,3 (119%)	2,1 (95 %)
				Madalena				
19 (84%)	3,1 (97%)	7,8 (179%)	1,6 (181%)		24 (96%)	6,2 (82%)	10 (200%)	2,2 (173%)
				Cortegaça				
26 (77%)	3,1 (77%)	5,9 (122%)	0,9 (78%)		18 (72%)	5,1 (90%)	5,8 (119%)	1,8 (106%)

*Expressos em (μg_{metal} / g_{alga}) / ($\mu g_{metal\ solúvel\ e\ lábil}$ / $mL_{água}$). Os resultados são expressos em relação ao peso fresco da alga. Os desvios padrão relativos (n=9) são dados entre parêntesis.

4 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que os níveis médios de concentração de cobre e de mercúrio na fracção solúvel lábil da água do mar foram semelhantes em Matosinhos, Madalena e Cortegaça, embora ligeiramente inferiores nesta última. Os níveis médios de chumbo em Madalena e Cortegaça e de cádmio em Cortegaça, foram mais altos do que em Matosinhos.

Comparativamente com outros resultados publicados, os níveis médios globais observados no conjunto da três praias para cobre, 1,8 μg/L, podem considerar-se normais para águas costeiras pouco poluídas. Os níveis de chumbo, 2,6 μg/L, cádmio, 1,3 μg/L, e mercúrio, 0,3 μg/L, são típicos de águas costeiras moderadamente poluídas por estes metais.

As flutuações, ao longo do período de amostragem, dos níveis de metais medidos nas algas foram inferiores aos observados directamente na água do mar o que poderá justificar a utilização destes organismos como indicadores para definir áreas com diferentes níveis de poluição por metais. Porém, verificou-se que as algas não bioconcentram todos os metais na mesma extensão. Por exemplo, concentram o cobre *ca.* seis (*Porphyra* spp.) ou

quatro (*Enteromorpha* spp.) vezes mais do que o chumbo. Além disso, a um aumento de metal na alga correspondeu, por vezes, uma redução do metal na água e vice versa, devido a actividades metabólicas dos organismos ou a efeitos competitivos de diferentes metais para os sítios ligantes. Logo, a informação fornecida por estes indicadores biológicos pode ser enganadora Os factores de concentração de metal na alga apresentaram desvios padrão relativos iguais e até superiores aos observados na água. Portanto, a conversão, através dos FC, dos níveis de metal medidos na alga para as concentrações na água do mar não é fiável, pelo que a biomonitorização com algas não parece poder substituir a monitorização directa da água do mar. O facto da determinação de metal na alga ser mais simples e, por vezes, mais económica, explica a abundância de dados obtidos por biomonitorização.

5 AGRADECIMENTOS

Agradece-se à JNICT / Programa PRAXIS XXI, uma BM (M. F. C. L.) e à JNICT / Programa Ciência, Sub-Programa III, diverso equipamento utilizado (Proj.27/M/90). À Prof. Doutora M. Isabel Sousa Pinto, do Instituto de Botânica da Faculdade de Ciências do Porto, as valiosas informações e discussões sobre algas marinhas. Ao Sr. António J. T. Sousa a colaboração no trabalho de campo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FUJITA, M. e IWASHIMA, K., 1981, Estimation of organic and total mercury in seawater around the Japanese Archipelago, *Environmental Science and Technology*, **15**, 8, 929-933.

GRIEPINK, B. e MUNTAU, H., 1987, The certification of the contents (mass fractions) of arsenic, cadmium, copper, lead, selenium and zinc in a sea lettuce (*Ulva lactuca*), "BCR Information, Reference Materials", Commission of the European Communities, Bruxelas.

LACERDA, L. D., TEIXEIRA, V. L. e GUIMARÃES, J. R. D., 1985, Seasonal variation of heavy metals in seaweeds from Conceição de Jacareí (R. J.) Brazil, *Botanica Marina*, **28**, 339-343.

LANDI, S. e FAGIOLI, F, 1994, The adaptation of the dichromate digestion method for total mercury determination by cold-vapor atomic absorption spectrometry to the analysis of soils, sediments and sludges, *Analytica Chimica Acta*, **298**, 363-374.

MUNDA, I. M. e HUDNICK, V., 1991, Trace metal content in some seaweeds from the Northern Adriatic, *Botanica Marina*, **34**, 241-249.

OLSEN, S., PESSENDA, L. C. R., RUZICKA J. e HANSEN, E. H., 1983. Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrometry: Determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater, *Analyst*, **108**, 905-917.

PHILLIPS, D. J. H., 1977, The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments-a review *Environmental Pollution*, **13**, 281-317.

RAMACHANDRAN, S. D., MOI, P. S. e TONG, S. L., 1994, Heavy metal content of some malaysian seaweeds em "Algal Biotechnology in the Asia-Pacific Region", Phang et al. (ed.), University of Malaya, Kuala Lumpur, pp 339-343.

REIMER, R. A. e MIYAZAKI, A., 1992, Determination of lead in sea-water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with chelating resin preconcentration and hydride generation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7**, 1239-1242.

SAY, P. J., BURROWS, I. G. e WHITTON, B. A., 1986, *Enteromorpha* as a monitor of heavy metals in estuarine and coastal intertidal waters, Northern Environmental Consultants, "Occasional Publication Number 1", Durham, pp 11-18.

QUANTIFICAÇÃO DA EFICÁCIA DE DIFERENTES MATERIAIS NA PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE BIOFILMES BIOLÓGICOS

J.S. ALMEIDA[1], M.A.M.REIS[2], D.C.WHITE[3]

1. RESUMO

A colonização de cascos de navios por comunidades de microrganismos, algas e invertebrados é responsável por 10-20% dos gastos em combustível. Os gastos associados à remoção da cobertura dos cascos são ainda mais severos, igualando, sensivelmente, os gastos totais em combustível. Por outro lado, a inclusão de biocidas na cobertura de cascos é uma importante fonte de contaminação de estuários e águas costeiras com os inevitáveis impactos na productividade e salubridade desses ecossistemas. Com o objectivo de avaliar a capacidade de prevenir a colonização, procedeu-se à imersão de 174 placas cobertas com 36 materiais diferentes e à sua inspecção periódica para medir a extensão da colonização e grau de adesão. O trabalho de campo foi efectuado em Melbourne, EUA, pelo Instituto de Tecnologia da Florida, ao longo de 3 anos (1993 - 1995). O tratamento dos resultados obtidos teve dois objectivos: calcular coeficientes que avaliem estas duas características (adesão e extensão da colonização); compreender a contribuição dos diferentes factores (tempo de imersão, variações sazonais, estrutura de comunidades) de modo a desenvolver um modelo de colonização que permita sugerir materiais mais eficazes. A concretização do primeiro ojectivo passou pela redução da informação recolhida a dois coeficientes adimensionais, o índice de de adesão (IA) e o índice de colonização (IC). Dada a interdependência entre os diferentes parâmetros considerados, recorrreu-se à utilização de redes neuronais para avaliar a sua contribuição.

Palavras chave: biofilmes, redes neuronais, "fouling", corrosão

2. RESULTADOS

2.1. Ensaios de campo

A quantificação da eficácia de diferentes materiais na prevenção da

[1] J.S. Almeida (Professor Auxiliar) Deptº Química, Universidade Nova da Lisboa /FCT, 2825 Monte da Caparica. Tel:2954464 ext:0917 Fax: 2941517 E-mail: 100275.2026@compuserve.com

[2] M.A.M. Reis (Professora Auxiliar) Deptº Química, Universidade Nova da Lisboa /FCT, 2825 Monte da Caparica. Tel:2954464 ext:0919 Fax: 2941517 E-mail: amr@helium.fct.unl.pt

[3] D. C. White (Distinguished Scientist), Center for Environmental Biotechnology, Univ. Tennessee, 10515 Research Drive, #300, Knoxville, TN 37932, USA.

formação de filmes biológicos começa pela sua avaliação em ensaios de campo. Estes ensaios consistem na submersão de placas de aço cobertas com o material testado. De acordo com as normas ASTM (American Society for Testing and Materials) para a avaliação de coberturas não tóxicas (ASTM D 3623 - 78a), a caracterização inclui três aspectos:

i) Grau de colonização - extensão da placa coberta por organismos, quantificada pela área não colonizada, subtraída em 5% se também ocorre cobertura por limos.
ii) Grau de adesão - dificuldade em remover a massa colonizadora, medida usando jactos de água com pressão crescente.
iii) Grau de danificação - danificação da cobertura, medida pelo tipo de formações observadas (acumulação de minerais, penetração da cobertura, levantamento das extremidades e outros fenómenos de corrosão).

A inspecção das placas é efectuada mensalmente, durante três anos, incluindo o registro do tipo de organismos colonizadores (Tabela 1) e o respectivo grau de colonização.

Tabela 1 - Parâmeteros inspeccionados nos ensaios de campo

Característica	Parâmetero	Código
Colonização (100-%cobertura)	Bivalves	BA
	Briozoários	EB
	Bugula	BU
	Hidroides	HY
	Tunicados	TU
	Vermes tubulares	TUB
	Algas	AL
	Limo inorganico	AS
	Limo microbiológico	BS
	Amfipodos	AM
Adesão	Pressão do jacto de água (psi)	AD
Danificação (escala arbitrária)	Levantamento da cobertura	BL
	Corrosão	CE

Os resultados obtidos permitem descriminar as diferentes coberturas com base no grau de colonização e adesão observados. Estas medições foram usadas para calcular indices cumulativos de colonização (IC) e de adesão (IA), calculados como o incremento médio anual dos respectivos graus de colonização e de adesão.

2.2. Avaliação precoce de coberturas

O padrão de colonização (tipo e abundancia dos diferentes organismos colonizadores) varia acentuadamente com o mês do ano (variações sazonais) e com o tipo de cobertura. Em princípio, esta informação pode ser associada com os índices de colonização e adesão (IC e IA). Uma vez que não existe nenhum modelo mecanístico do processo de colonização, foram desenvolvidas redes neuronais para construir modelos predictivos. O recurso a redes neuronais (RN) tem a vantagem de não requerer a formulação explícita da relação entre o padrão de colonização e a eficácia da cobertura testada na prevenção da colonização. A rede neuronal desenvolvida descreve correctamente a associação podendo ser usada para uma avaliação precoce dos índices de colonização e de adesão (Tabela 2), diminuindo a duração mínima do ensaio para 3 meses (Figura 1). De modo a medir a importância relativa dos diferentes parâmeteros para a correcta previsão de IC e IA, foi efectuada a análise da sensibilidade das previsões a variações do valor desses parâmeteros (Figura 2). Esta análise permite quantificar o facto de que variações sazonais são importantes (variações no mês do ano), assim como o padrão de colonização por macrorganismos. Esta última conclusão está de acordo com a observação de que a colonização por microrganismos e cobertura por materiais inorgânicos é uma ocorrência quase obrigatória, sem relação com a prevenção da colonização por macrorganismos.

Tabela 2 - Cálculo de IA e IC a partir do padrao de colonização. A rede neuronal foi desenvolvida usando resultados de 154 coberturas, e foi testada com os resultados da caracterização de 20 outras, seleccionadas aleatóriamente.

	IA	IC
Desvio padrão, teste	0.96	8.61
Desvio padrão, treino	0.91	9.01
Valor médio do índice	5.97	31.82

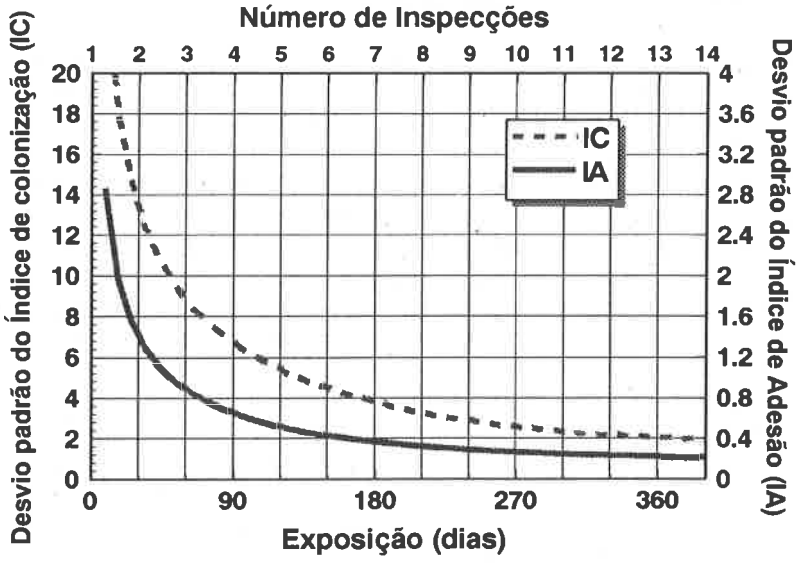


Figura 1 - Decréscimo do desvio padrão da estimativa de IA e IC a partir do padrão de colonização, utilizando redes neuronais para analizar inspeccções mensais.

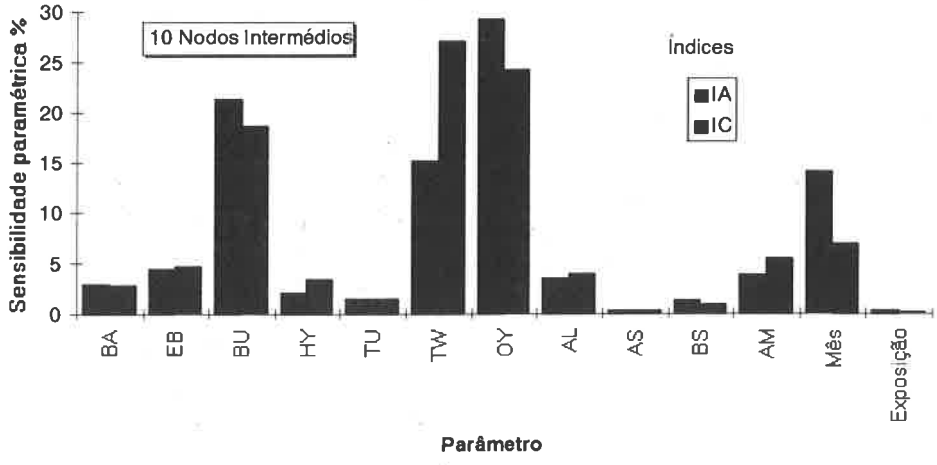


Figura 2 - Sensibilidade das previsões de IA e IC ao padrão de colonização (Tabela 1 para lista de códigos), mês de inspecção e tempo de exposição.

2.3. Utilização de ensaios laboratoriais

Os ensaios de campo, mesmo recorrendo à avaliação precoce com base no padrão de colonização, são morosos e dispendiosos. Deste modo, o passo seguinte é o desenvolvimento de ensaios laboratoriais rápidos que permitam uma avaliação perliminar de novas coberturas de forma a seleccionar os mais promissores. Subsequentemente, avaliação das coberturas seleccionadas em ensaios de campo permite em primeiro lugar confirmar a selecção, e em segundo recalibrar o ensaio laboratorial. O ensaio laboratorial analisado dura uma semana e consiste na utilização de culturas puras de *Vibrio harvii*, uma bactéria marinha naturalmente bioluminescente, crescidas em células de fluxo contínuo (Arrage 1996). O crescimento e actividade metabólica de biofilmes formados sobre a cobertura testada é avaliado pela medição *in vivo* da fluorescência e bioluminescência. Os resultados deste ensaio e os índices calculados a partir dos ensaios de campo são associados recorrendo mais uma vez a redes neuronais (RN). Na figura 3 é feita a comparação entre as previsões a partir dos ensaios laboratoriais e os valores obtidos em ensaios de campo para os mesmos materiais.

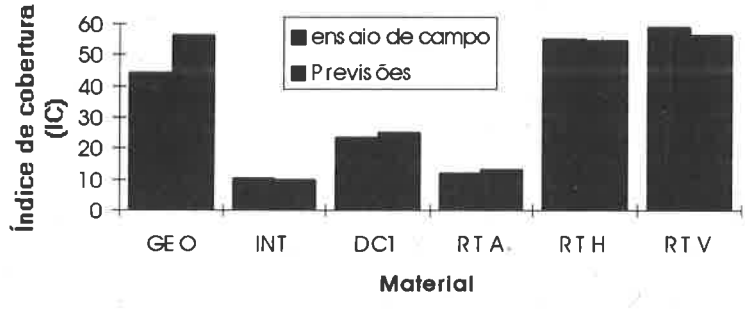


Figura 3 - Comparação dos Índices de colonização para 6 materiais diferentes, calculados a partir dos ensaios de campo e, recorrendo a RN, a partir de ensaios laboratoriais.

O passo final é a associação das propriedades fisico-químicas da cobertura com a sua eficácia na prevenção da formação de filmes biológicos. Presentemente, não existe nenhum modelo do processo de colonização que premita descrever o processo num ambiente marinho. A selecção de novas coberturas é correntemente efectuada de uma forma empírica, de modo que o desenvolvimento de um modelo preditivo representaria um avanço assinalável. Neste estádio do projecto não foi disponibilizada a caracterização fisico-química dos materiais testados que permitam tentar esta associação. No entanto, uma vez que este propósito tem vindo a eludir tantos estudos anteriores, é previsível o recurso a redes neuronais ou outras metodologias que não requeiram a formulação explícita das premissas do modelo.

O esquema na figura 4 resume a construção da teia de associações descrita anteriormente: (⇒) cálculo do valor de IC e IA com base nos resultados de campo, **(1)** previsão do valor de IC e IA a partir do padrão de colonização, **(2)** avaliação de ensaios laboratoriais rápidos para estimar IC e IA, **(3)** Associação directa entre as características fisico-quimias das coberturas testadas e a sua eficácia na prevenção da formação de biofilmes.

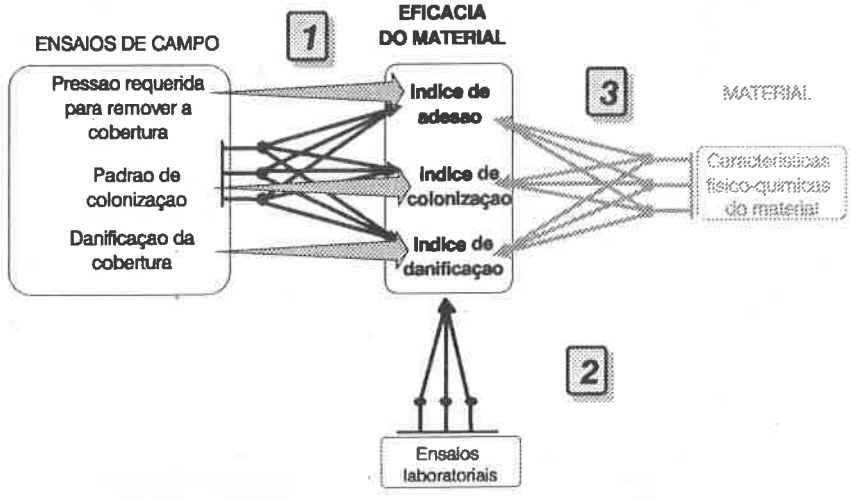


Figura 4 - Resumo das associações establecidas. Descrição da numeração no texto.

3. CONCLUSÃO

Dada a complexidade do processo de colonização de superfícies por filmes biológicos, o recurso a modelos indutivos afigura-se indispensável. A duração do processo de seleccão de novos materiais é grandemente diminuida integrando os resultados de ensaios de campo, de ensaios laboratoriais e o desenvolvimento de um modelo predictivo, conforme esquematizado na Figura 5. A utilização de redes neuronais para associar diferentes medições multiparamétricas (Haykin 1994) é justificada por:

a) nao requerer a formulação do mecanismo subjacente.
b) permitir associações não-lineares.
c) "aprender com os erros", a disponibilização de novos valores vai melhorando a precisao das previsões.

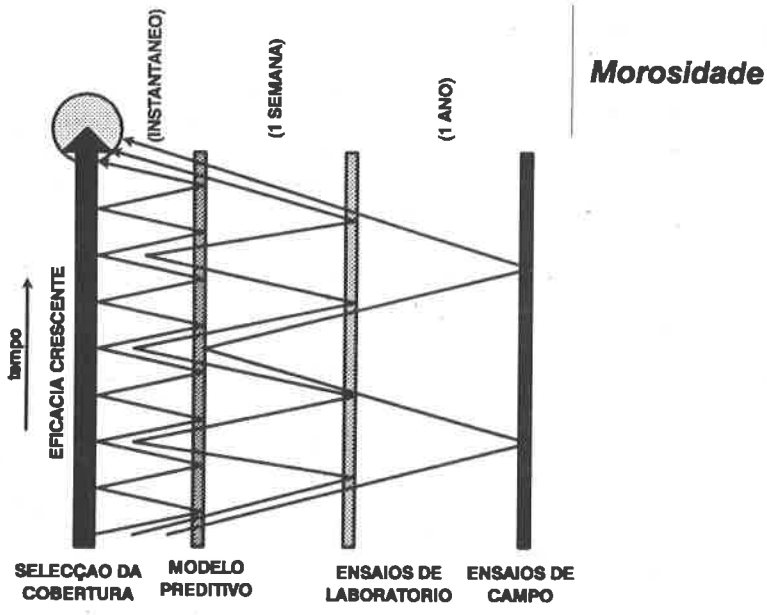


Figura 5 - Integração dos resultados de campo, de laboratório e desenvolvimento do modelo preditivo para optimizar as características da cobertura.

Os processos biológicos in-vivo são tipicamente caracterizados por um elevado grau de complexidade, devida à diversidade de agentes e à interdependência dos parâmetros ambientais (Pahl-Hwostl 1995). No entando, a inexistência de modelos mecanísticos satisfatórios pode ser ultrapassada com uma mudança de perspectiva: em alternativa a identificar as causas de um dado fenómeno e o mecanismo subjacente, pode-se optar por identificar que circunstâncias tornam possível o correspondente padrão de interacções.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente fimanciado por uma bolsas da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (1/B/94/PO) e da Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento (3B/A12/579/94). Os resultados de campo foram disponibilizados pelo Dr. Geoff Swain do Institudo de Tecnologia da Florida (FIT), EUA e os resultados laboratoriais por Andrew Arrage do Centro de Biotecnologia Ambiental (CEB) da Universidade do Tennessee, EUA, e contou ainda com o apoio do Office of Naval Research, US Navy.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arrage, A.A., N.Vasishtha, D.Sundberg, G.Baush, H.L.Vincent, D.C.White (1996) On-line monitoring of biofilm biomass and activity on antifouling and fouling-release surfaces using bioluminescence and fluorescence measurements during laminar-flow. Aceite para publicação no J.Indust.Microbiol.

Haykin, S. 1994. Neural Networks - a Comprehensive Foundation. Maxwell MacMillan Int., NY

Pahl-Wostl, C. (1995) The Dynamic Nature of Ecosystems - Chaos and Order Entwined. John Wiley & Sons, NY.

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM MERCÚRIO TOTAL NOS TECIDOS DE AMÊIJOAS DA RIA DE AVEIRO E SUA RELAÇÃO COM O CICLO REPRODUTIVO

M. J. AMARAL[1], M. T. CALDEIRA[2*], M. L. PEREIRA[3] e A. C. DUARTE[2**]

Resumo

Na Ria de Aveiro as amêijoas estão sujeitas a contaminação por mercúrio, pondo em risco outros organismos na cadeia alimentar, nela incluindo o Homem. Entre os factores que interferem na acumulação de metais, para além da sua concentração no biótopo e da afinidade específica, são relevantes o tamanho, a condição e o estado reprodutivo dos organismos. No presente trabalho, comparam-se os níveis de mercúrio de duas espécies de amêijoas (*Venerupis decussata* e *Venerupis pullastra*) com a actividade reprodutiva das mesmas. Os resultados mostram variabilidade na concentração em Hg total, dependente da espécie e do local. Os teores de mercúrio obtidos a partir de organismos não depurados, reflectem também as variações sazonais da quantidade de sólidos suspensos. As espécies em estudo apresentam estratégias reprodutivas diferentes. Em ambas, a concentração em mercúrio varia com a condição. Os teores mais elevados em Hg total correspondem à fase precedente à postura e os mais baixos à pós-postura, confirmada pelos cortes histológicos das gónadas. Estas observações são relacionadas com a componente lipídica dos oócitos.

Palavras chave: Amêijoas, contaminação, mercúrio, reprodução.

INTRODUÇÃO

Entre os moluscos que se consomem em Portugal, a amêijoa boa - *V. decussata* (L. 1803) e a amêijoa macha - *V. pullastra* (Montagu, 1767) - são exploradas na Ria de Aveiro, em bancos de ocorrência natural e em empreendimentos de aquacultura. São grandemente apreciadas pelo seu valor gastronómico e constituem um recurso de grande impacto sócio-económico, quer pelo seu valor no mercado interno e como produto de exportação (Vieira 1989; Rossi & Peasanti, 1992), quer pela mão de obra envolvida na sua captura.

[1] Bolseira da JNICT - Mestranda em Ciências das Zonas Costeiras - Universidade de Aveiro
[2*] Técnica Superior de 1ª classe Dep. Química; Fax-351.34.25143; Tel. 034-370737 emailMTC@DQ.UA.PT.
[2**]Professor Catedrático-Dep. Química; Fax-351.34.25143; Tel. 034-370723 emailADUARTE@DQ.UA.PT.
[3] Professora Auxiliar-Dep. Biologia; Fax-351.34.26408; Tel. 034-370777 emailLPEREIRA@Bio.UA.PT.
Universidade de Aveiro - Campo Universitário de Santiago - 3810 -Aveiro

Na Ria de Aveiro, o mercúrio foi identificado como um dos mais importantes contaminantes, nomeadamente no sedimento, (Lucas *et al.*, 1986; Hall *et al.*, 1987), embora com grande variabilidade espacial e temporal.

A afinidade específica para acumulação de mercúrio, nas suas diferentes formas, é muito variável e é através da sua ligação ao tecido adiposo que é transferido ao longo da cadeia alimentar (Gesamp, 1990). Embora a concentração de mercúrio nos moluscos seja inferior à verificada em peixes (Nagashima *et al.*, 1983; Lima, 1986), num estuário, parece ser relevante o estudo de filtradores dada a sua relação com o substracto e o seu comportamento cumulativo. A integração de metais nos tecidos depende da sua concentração no biótopo, condição e o estado reprodutivo dos organismos. Pode ainda ser influenciada pelo tamanho dos organismos (Boyden, 1977) pelo que é importante a selecção de espécimes com classes de tamanho, e consequentemente de idade, em que seja possível determinar os níveis de mercúrio acumulado no decurso da vida dos organismos.

No presente trabalho procura-se relacionar o teor em mercúrio total com o ciclo reprodutivo e de condição, através da análise de amostras mensais das duas espécies, em dois bancos de ocorrência natural na Ria de Aveiro, durante um ciclo anual.

MATERIAL E MÉTODOS

Locais de amostragem

Foram seleccionados, na Ria de Aveiro - de que as principais caracteristícas fisiográficas estão descritas em Hall (1982) e GRIA (1990) - dois locais de amostragem: (Canal de Mira - **CM** e Canal de Navegação - **N**), em que ambas as espécies são capturadas por actividade de pesca artesanal, em bancos de ocorrência natural (Fig. 1).

A estação **CM** localiza-se a jusante da Ponte da Costa Nova, num banco de lodo intertidal, situado na zona polihalina do Canal (Moreira, 1988). Dada a sua proximidade da Barra apresenta maior estabilidade térmica relativa, maior capacidade de diluição das afluências terrestres e salinidade mais elevada.

A estação **N** situa-se a NE da anterior - a cerca de 6 km - na margem N do Canal de Navegação, que se estende da Barra para o interior do território, em direcção ao Canal de Ílhavo, entre as bóias de sinalização 11 e 15, a jusante da Cale de Espinheiro, por onde são carreados sólidos suspensos, nomeadamente partículas de argila e detritos orgânicos, provenientes do Rio

Vouga. Apresenta em termos relativos, maior amplitude térmica e de salinidade, resultante quer da insolação, quer da escorrência terrestre.

No que respeita à contaminação, embora o Canal de Mira seja considerado, do ponto de vista global como o menos afectado, no que respeita ao mercúrio, foi determinado um gradiente de concentração deste metal nos sedimentos superficiais, explicado pela inversão de maré, que arrasta para esta zona, o mercúrio proveniente da parte norte da Ria (Lucas *et al.*, 1986).

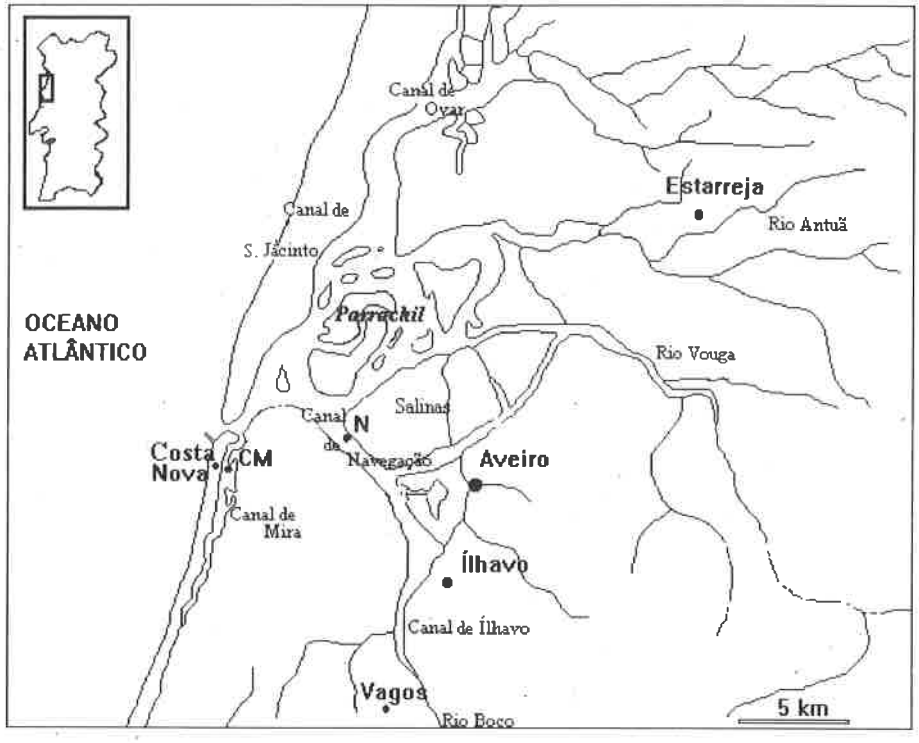


Figura 1 - Localização das estações de amostragem, na Ria de Aveiro
CM- CANAL DE MIRA ; N- CALE DE NAVIOS (adaptado de F. Alcântara)

Amostras biológicas

Com periodicidade mensal - de Janeiro a Dezembro de 1994 - foram recolhidos, nos referidos locais, exemplares de *V. decussata* e *V. pullastra* de tamanho comercial e transportados vivos, para o laboratório onde não foram submetidos a depuração.

Procedeu-se à constituição de três sub-amostras assim constituídas:

20 a 22 exemplares de toda a gama de tamanhos para observação microscópica das gónadas - por exame de esfregaços e de preparações histológicas após fixação de secções da gónada em líquido de Bouin, inclusão em parafina e coloração em hematoxilina/eosina;

12 a 15 exemplares de toda a gama de tamanhos para a determinação da percentagem de água dos tecidos e da concha e ainda da condição, através do cálculo da razão entre a média mensal do peso seco dos tecidos e a média mensal do peso seco da concha (a partir de Março de 1994);

4 a 6 dos exemplares de maior tamanho (Classe 50 mm para *V. decussata* e 40 mm para *V. pullastra*) - apenas a partir de Fevereiro de 1994 - lavagem e congelação a -15 ºC - para o doseamento do mercúrio total, em tecidos homogeneizados, da amostra composta, após digestão com H_2SO_4 e tratamento com $KMnO_4$ e $NH_2OH.HCl$, e análise, por EAA sem chama e com vapor frio. O controlo de qualidade analítica foi realizado com material de referência certificado - *Mytilus edulis* - CRM 278 -Community Bureau of Reference, com valores de recuperação entre os 70 % e 97 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O exame histológico da gónadas e a análise da distribuição de frequências dos diâmetros dos oócitos revelou um padrão reprodutivo distinto nas espécies em estudo. Em *V. pullastra* a gametogénese ocorre durante todo o ano, apresentando dois períodos de postura (primavera e verão). Em *V. decussata* processa-se num período curto e bem definido (Junho e Setembro), com um período de postura no verão, embora com um desfasamento de cerca de um mês entre estações de amostragem, que se explica por prováveis diferenças de parâmetros ambientais dos locais de amostragem.

Com a actividade reprodutiva o peso da carne do animal aumenta de forma significativa durante a gametogénese, enquanto o peso da concha se mantém com o ritmo de acréscimo de material "normal". Em condições ambientais favoráveis a condição do organismo melhora aumentando o valor do seu índice de condição. A postura, com consequente perda de peso do organismo faz baixar esse valor.

O índice de condição (IC) registou valores crescentes no decurso da gametogénese atingindo os mais elevados no período pré-postura. Outros índices de condição (razão entre o peso húmido médio dos tecidos e o peso médio total e razão entre o peso seco livre de cinzas médio dos tecidos e do peso seco médio da concha) calculados para as mesmas amostras, e ainda

o estudo da evolução de peso seco livre de cinzas de um animal padrão revelaram um comportamento paralelo (Amaral, 1995). Os valores do índice de condição foram sempre superiores em *V. pullastra*.

Os resultados das determinações da percentagem de água e da concentração em Hg total nos tecidos de *V. decussata* e *V. pullastra* de ambas as estações de amostragem estão registados na tabela 1.

A percentagem de água nos tecidos de ambas as espécies foi praticamente constante ao longo de todo o período de amostragem.

Tabela 1 - Concentração de mercúrio total ($\mu g\ kg^{-1}$ peso seco) e respectivo desvio padrão nos tecidos de *V. decussata* e *V. pullastra* do Canal de Mira e do Canal de Navegação - Ria de Aveiro-PORTUGAL

Mês	Canal de Mira		Canal de Navegação	
Espécie	% H_2O	[Hg] $\pm\sigma_{n-1}$	% H_2O	[Hg] $\pm\ \sigma_{n-1}$
Venerupis decussata				
Fevereiro	86,00	225,1 14,1	85,60	248,1 16,7
Março	86,42	53,9 8,1	84,93	58,3 4,3
Abril	86,65	165,8 15,2	86,61	165,9 22,2
Maio	86,02	125,3 3,3	85,48	116,3 4,7
Junho	83,15	93,0 5,0	81,62	69,5 6,4
Julho	81,76	100,2 6,8	82,22	83,4 14,9
Agosto	84,58	91,2 2,3	82,45	89,3 1,1
Setembro	82,65	189,8 13,7	83,02	67,7 15,1
Outubro	83,54	92,9 9,8	81,76	146,9 10,5
Novembro	81,55	52,7 3,2	82,95	52,7 6,9
Dezembro	84,04	77,7 3,2	81,99	67,4 7.0
Venerupis pullastra				
Fevereiro	85,29	163,9 18,8	84,86	183,8 30,9
Março	86,46	144,4 37,6	86,60	102,6 29,4
Abril	86,64	70,3 20,1	84,98	121,0 6,1
Maio	84,59	88,2 2,4	83,00	115,8 0,8
Junho	83,15	69,0 2,1	85,28	176,2 24,4
Julho	82,64	22,3 0,4	84,72	68,2 1,4
Agosto	79,04	43,6 8,3	77,71	36,3 2,9
Setembro	79,40	37,9 3,6	79,36	44,0 6,1
Outubro	85,65	91,6 14,7	80,30	155,4 4,4
Novembro	81,01	55,9 12,1	80,58	45,9 7,4
Dezembro	81,30	43,3 5,0	79,77	99,2 8,8

[Hg] - Concentração média de Hg total nos tecidos desvio padrão

Nas duas espécies e locais o teor em mercúrio apresenta os seus valores máximos em amostras do mês de Fevereiro. As amostragens relativas aos meses de Junho e de Outubro ocorreram, após os períodos de maior precipitação atmosférica ocorrida em Aveiro em 1994.

Em *V. decussata* verificou-se maior resistência ao ataque ácido, nas amostras relativas aos meses de Junho a Agosto. Em *V. pullastra* não se constatou essa dificuldade durante o periodo de estudo.

Nos gráficos da figura 2 representa-se a variação temporal do teor em Hg total e da condição de *V. decussata* e *V. pullastra*, nos dois locais de amostragem.

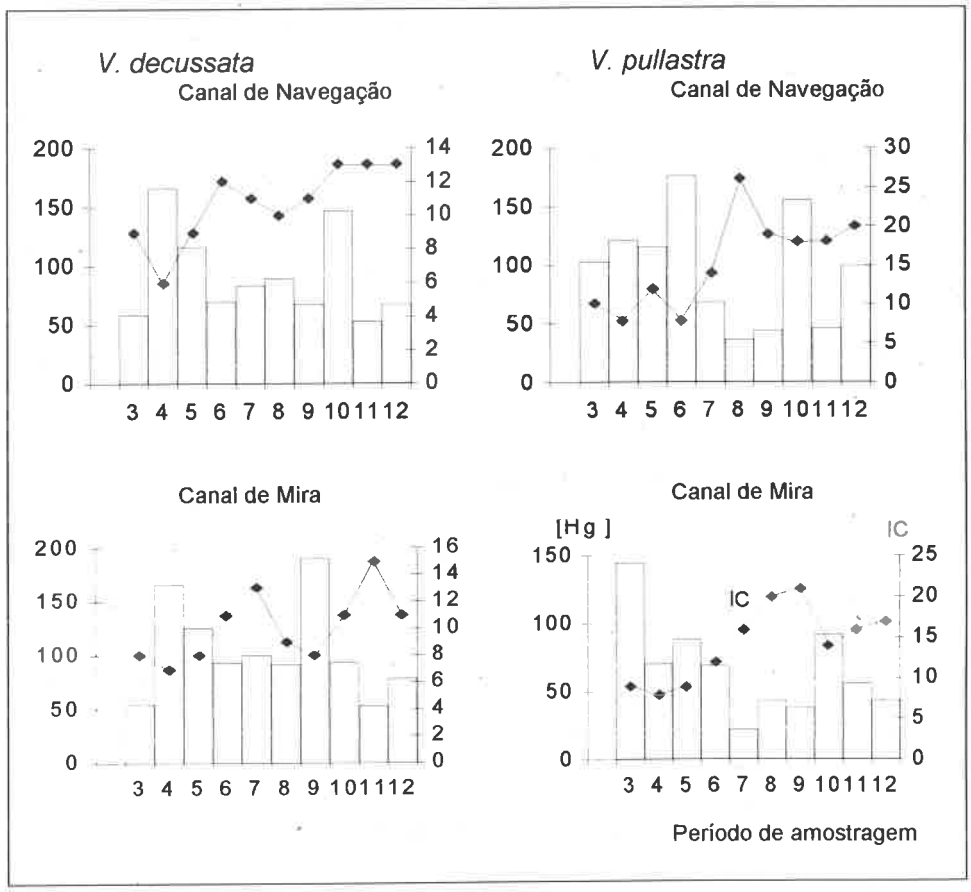


Figura 2 - Variação da concentração em mercúrio total (Hg μg Kg^{-1}) e da condição (IC) de *V. decussata* e *V. pullastra* do Canal de Navegação e do Canal de Mira

Os resultados do presente trabalho, no que respeita à relação entre o índice de condição e o ciclo reprodutivo são concordantes com os de outros autores, nomeadamente os de Beninguer e Lucas (1984) e Rodriguez *et al.* (1993) .

Estudos realizados por Rodriguez *e colaboradores* (1993), em *Tapes decussatus* e *Ruditapes philippinarum*, mostram que a queda do valor do índice de condição se verifica quando ocorre a postura, e ainda que o aumento do valor do índice de condição coincide com os níveis mais elevados do teor em proteínas e lípidos.

Beninguer e Lucas (1984) demonstraram a existência de uma forte correlação entre a condição e a composição bioquímica, incluindo o teor em lípidos, em populações de *T. decussatus* e *T. philippinarum* do mesmo habitat e Beninger (1984), nas mesmas populações, estudou as diferentes fracções lipídicas concluindo que a de tri-acil-glicerol tem um ciclo sazonal que corresponde ao da produção e emissão de gâmetas.

Sendo o mercúrio acumulado por lípidos e estes um constituinte importante da composição dos gâmetas, nomeadamente dos oócitos, o teor em Hg total deveria seguir uma evolução temporal paralela à da condição e do ciclo reprodutivo.

Em ambiente estuarino pouco profundo, como a Ria de Aveiro, a variação dos parâmetros ambientais, quer na água quer do sedimento, estão muito dependentes das condições climáticas envolventes. Se a temperatura e a salinidade variam em função da insolação, precipitação e escorrências terrestres, estas são determinantes na variação da quantidade de matéria em suspensão e elementos a ela adsorvidos.

A variabilidade da concentração em Hg total nos tecidos em ambas as espécies e locais de amostragem pode estar sobre-estimada pela disponibilidade sazonal do elemento no biótopo, dado que os valores mais elevados surgem no inverno e após a ocorrência de períodos de precipitação elevada, em termos relativos, devido a provável ressuspensão de sedimentos. Em relação a *V. decussata*, pode ter ocorrido sub-estimação desse teor em amostras correspondentes à fase activa de desenvolvimento das gónadas.

REFERÊNCIAS

AMARAL, M. J. R. S. B. 1995 Variação sazonal da actividade reprodutiva e da condição de *Venerupis decussata* (L., 1803) e de *Venerupis pullastra* (Montagu, 1767) na Ria de Aveiro. Dissertação de Mestrado em Ciências das Zonas Costeiras Universidade de Aveiro 105 pp.

BENINGER, P. G. e A. LUCAS 1984 Seasonal variations in condition, reproductive activity, and gross biochemical composition of two species of adult clams reared in a commu habitat: *Tapes decussatus* L. (Jefreys, 1863) and *T. philippinarum* (Adams & Reeve, 1850) *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **79**, 19-37.

BENINGER, P. G.1984 Seasonal variations of the major lipid classes in relation to the reproductive activity of two species of clams raised in a commu habitat: *Tapes decussatus* L. (Jefreys, 1863) and *T. philippinarum* (Adams & Reeve, 1850) *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **79**, 79-909.

BOYDEN, C R 1977. Effect of size upon metal content of Shellfish. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **57**, 675 - 714.

GESAMP 1990. *The state of the marine environment.* Blackwell Scientific Publications, Oxford. 146 pp.

HALL, A. 1982. Water quality problems in Ria de Aveiro. In: *Actual Problems of Oceanography in Portugal,* Junta Nacional de Investigação Cientifica e Tecnológica and Nato Marine Sciences Panel (Ed.) Lisboa: 159-169.

HALL. A, A C DUARTE, M T CALDEIRA e M F LUCAS 1987. Sources an sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal. *Science of the Total Environment* **64**,75-87.

LIMA, C 1986. Impacto da poluição por mercúrio nos organismos aquáticos da Ria de Aveiro. *Relatórios do INIP*, Lisboa (66) 27 pp.

LUCAS, M F, M T CALDEIRA, A HALL, A C DUARTE e C LIMA 1986. Distribution of mercury in the sediments and fishes of the lagoon of Aveiro, Portugal. *Water Science Technology* **8** , 141-148.

NAGASHIMA, Y, K SHIOMI, H YAMANAKA and T KIKUCHI. 1983. Accumulation of mercury by tissues in the short-necked clam *Tapes japonica Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries.* **49** (5), 801 -804.

ROSSI, R & F. PAESANTI 1992. Allevamento di vongola verace (*Tapes decussatus* e *Tapes philippinarum*): situazione della produzione e del mercato in Europa e nel bacino mediterraneo *Il Pesce* **3**, 25-29.

VIEIRA, A M F 1989. Adaptação à natureza de duas espécies de amêijoa *Ruditapes decussatus* L. e *Venerupis pullastra* L. produzidas em laboratório. *Açoreana* **7**(1), 209-213.

ACUMULAÇÃO E ELIMINAÇÃO DE COBRE NA GLÂNDULA DIGESTIVA DA AMEIJOA *Ruditapes decussatus* (LINNÉ, 1785): ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO SUBCELULAR

M. A. SERAFIM* e M.J. BEBIANNO*

RESUMO: Este trabalho teve como objectivo o estudo da bioacumulação e eliminação de cobre, assim como a distribuição subcelular deste metal na glândula digestiva da ameijoa *Ruditapes decussatus,* quando exposta a concentrações subletais de cobre. Efectuaram-se ensaios laboratoriais utilizando ameijoas, de tamanho comercial (30-35 mm), que foram expostas a concentrações subletais de cobre (25 µg/l e 50µg/l) durante trinta dias. No ensaio efectuado com 50 µg/l de cobre, o tempo de exposição foi prolongado até ao 40ºdia, após o qual os exemplares foram colocados em água sem qualquer tipo de contaminação para estudar a eliminação deste metal pelas ameijoas. As experiências demonstraram que, o cobre é acumulado pela glândula digestiva de *R. decussatus* linearmente ao longo do tempo. Por outro lado, os teores em metalotionina também aumentaram durante o mesmo intervalo de tempo, o que aparentemente indica que a exposição das ameijoas ao cobre provocou a indução de metalotioninas na glândula digestiva. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a tolerância, por parte da ameijoa *R. decussatus,* ao aumento da concentração de cobre na glândula digestiva reflecte a presença de mecanismos que inibem a acção tóxica deste metal, nomeadamente as metalotioninas.

Palavras-chave: acumulação, bivalves, cobre, eliminação, metalotionina.

INTRODUÇÃO

Os teores em metais encontrados na parte edível dos bivalves, reflectem as concentrações a que estes animais estão sujeitos no seu ambiente natural, pelo que estes organismos são utilizados na monitorização de diversas zonas costeiras que recebem quantidades significativas de metais. Entre os metais que se podem encontrar em ecossistemas poluídos, o cobre tem especial interesse, devido à sua conhecida toxicidade, apesar de ser um elemento essencial à vida destes organismos (Harrison et al., 1983).

A tolerância de alguns bivalves a um aumento de cobre nos seus tecidos, tal como acontece com o mexilhão *Mytilus galloprovincialis*, reflecte a presença de mecanismos que inibem a acção tóxica deste metal. Um processo importante deste mecanismo é a ligação do cobre a proteínas de baixo peso molecular, tais como as metalotioninas (Viarengo *et al*, 1985; Viarengo & Nott, 1993; George & Langston,1994). Assim, os metais ao se

* UCTRA - Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro
Telef. (089) 800900; Fax. (089) 818353

ligarem às metalotioninas encontram-se menos disponíveis para competirem com outros ligandos nomeadamente as enzimas, não entrando no metabolismo vital dos organismos, considerando-se então desintoxicados (Harrison *et al*, 1983; Harrison & Lam, 1985).

O objectivo do presente trabalho foi contribuir para o estudo da bioacumulação e eliminação de cobre, assim como estudar a sua distribuição subcelular na glândula digestiva da ameijoa *R. decussatus,* quando exposta a concentrações subletais deste metal.

MATERIAL E MÉTODOS

Realizaram-se experiências laboratoriais utilizando como organismo bioindicador de contaminação metálica a ameijoa *R. decussatus.* Assim, num primeiro ensaio laboratorial as ameijoas, de tamanho comercial (30-35 mm), foram expostas a uma concentração subletal de cobre de 25µg/l durante trinta dias. No segundo ensaio utilizou-se uma concentração de cobre superior (50 µg/l) e o tempo de exposição foi prolongado até ao 40º dia, após o qual os exemplares foram colocados em água sem qualquer tipo de contaminação para estudar a eliminação deste metal pela a ameijoa *R. decussatus.*

Retiraram-se aleatoriamente, sem reposição, amostras compostas de quatro indivíduos por aquário, após os seguintes dias de exposição: 0, 7, 14, 21, 30 no 1º ensaio com 25 µg Cu/l e nos dias 0, 40 e 90 no 2º ensaio com 50 µg Cu/l.

Os organismos foram dissecados separando-se as glândulas digestivas, as quais foram pesadas e homogeneizadas em TRIS-HCl 0.02 M (pH=8.6) numa razão 1:3 peso/vol, num banho de gelo. Aliquotas do homogeneizado foram utilizadas para a posterior determinação da razão peso seco/peso húmido e ainda para a análise de cobre. Uma outra alíquota do homogeneizado (3ml) foi centrifugada a 30000*g* durante 45 minutos a 4ºC. O sobrenadante (fracção citosólica) foi separado do resíduo e colocado num banho-maria durante 10 minutos a 80ºC, para precipitar as proteínas de alto peso molecular, e subsequentemente centrifugado a 30000*g* durante 45 minutos a 4ºC. Aliquotas de 25-50µl da fracção citosólica tratada termicamente, foram utilizadas para a quantificação das metalotioninas.

A determinação da concentração de metalotionina foi efectuada pelo método de adição padrão, descrito por Bebianno & Langston (1989). Esta foi determinada na fracção citosólica tratada termicamente, utilizando-se a polarografia diferencial com impulsos. As medições foram realizadas num polarógrafo Methrom 646, utilizando-se um sistema de 3 eléctrodos: um eléctrodo de trabalho de mercúrio, um eléctrodo auxiliar de platina e um

eléctrodo de referência de Ag/AgCl. O electólito de suporte - NH_4 Cl 1M, NH_4 OH 1M e 2mM $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ - foi preparado semanalmente e armazenado a 4ºC. Para a quantificação da concentração de metalotionina, foi utilizado um padrão de figado de coelho (MT-I), o qual foi preparado numa solução de 10mg/l.

A determinação da concentração de cobre foi efectuada no total da glândula digestiva e nas diferentes fracções subcelulares tais como: resíduo, fracção proteíca de baixo peso molecular (citosol), fracção proteíca de alto peso molecular (PAPM), após digestão por via húmida com HNO_3 (supra puro), o resíduo foi retomado em HCl 10%, sendo as amostras analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atómica com chama. A exactidão das análises foi assegurada utilizando-se materiais de referência, nomeadamente hepatopâncreas de lagosta - TORT 1 (National Research Council Canada).

RESULTADOS

A evolução da acumulação de cobre total na glândula digestiva e nas diferentes fracções subcelulares (fracção residual; fracção proteíca de alto peso molecular e fracção citosólica), assim como os teores em metalotioninas encontrados nas ameijoas contaminadas com 25µg/l ao longo de 30 dias, encontram-se na Figura 1. As concentrações de cobre determinadas na glândula digestiva dos indivíduos do controlo e nos indivíduos expostos a 25µg Cu/l no último dia de ensaio, encontram-se sumarizadas na Tab.I.

Tabela I - Concentração de cobre (µg/g) na glândula digestiva das ameijoas do controlo experimental comparativamente com as concentrações determinadas no 30ºdia no ensaio efectuado com 25 µg Cu/l.

	Controlo	30º Dia de exposição a 25µg Cu/l
Total	5.1±0.7	16.3
Resíduo	2.2±0.6 (43%)	7.2 (44%)
PAPM	0.8±0.6 (15%)	3.4 (21%)
Citosol	2.7±0.6 (53%)	10.9 (67%)

Como se pode observar na Tabela I, os teores em cobre nas diferentes fracções subcelulares da glândula digestiva das ameijoas do controlo não variaram significativamente ao longo do ensaio, enquanto que nas ameijoas contaminadas com 25 µg Cu/l verifica-se que ao fim de 30 dias de exposição os teores em cobre neste tecido sofreram um aumento significativo de cerca

de 3 vezes no total e na fracção do resíduo, e 4 vezes nas PAPM e na fracção citosólica, em relação ao controlo.

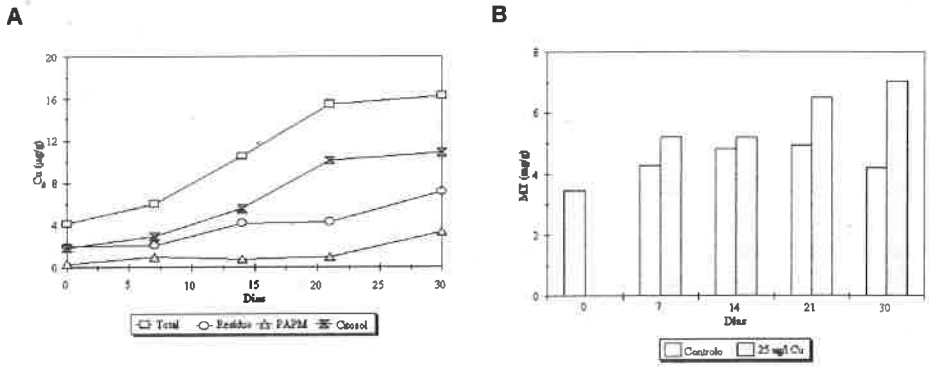


Fig.1 - A) Acumulação e distribuição subcelular de cobre (µg/g); B) Concentração de metalotionina (mg/g), na glândula digestiva de *R. decussatus* exposta a 25µgCu/l.

Pela observação da Figura 1A, verifica-se que o cobre na glândula digestiva das ameijoas expostas a 25µg/l aumenta ao longo do tempo de exposição, com uma taxa de acumulação de 0.45 µg $g^{-1}d^{-1}$. Por outro lado, a distribuição subcelular de cobre neste tecido apresenta a mesma relação decrescente da observada nos organismos do controlo ao fim de trinta dias de exposição: Fracção citosólica (citosol) > Resíduo > Fracção proteíca de alto peso molecular, verificando-se que em todas as fracções os teores em cobre apresentam uma tendência crescente ao longo do tempo, com uma taxa de acumulação de 0.34 µg $g^{-1}d^{-1}$ no Citosol, de 0.17 µg $g^{-1}d^{-1}$ no Resíduo e de 0.08 µg $g^{-1}d^{-1}$ nas PAPM.

Em relação às concentrações de metalotionina determinadas na glândula digestiva da ameijoa *R. decussatus*, quando contaminada com 25µg/l de Cu (Fig. 1B), pode-se constatar que os teores desta proteína nos organismos expostos ao cobre aumentaram com o tempo de exposição, atingindo um teor máximo no 30ºdia de 7.0 mg/g. Nos indivíduos do controlo os teores em metalotionina não variaram significativamente, apresentando uma concentração média de 4.3±0.5 mg/g.

As concentrações de cobre determinadas no total e nas diferentes fracções subcelulares da glândula digestiva das ameijoas, assim como as concentrações em metalotioninas encontrados na glândula digestiva da ameijoa *R. decussatus*, ao fim de 40 dias de exposição a 50µg/l de cobre e de 50 de eliminação (90ºdia), encontram-se na Figura 2.

Analisando o efeito da contaminação de cobre em relação à sua acumulação na glândula digestiva de *R. decussatus* (Fig. 2A), constata-se que nas ameijoas contaminadas com 50µg/l de Cu, a acumulação é muito mais acentuada relativamente às expostas a 25µg/l de Cu. Apesar de estes dois ensaios não corresponderem ao mesmo tempo de exposição, os teores de cobre registados nos tecidos das ameijoas expostas a 50 µg/l de Cu são muito superiores, atingindo valores de 35.3 µg/g no 40º dia de ensaio.

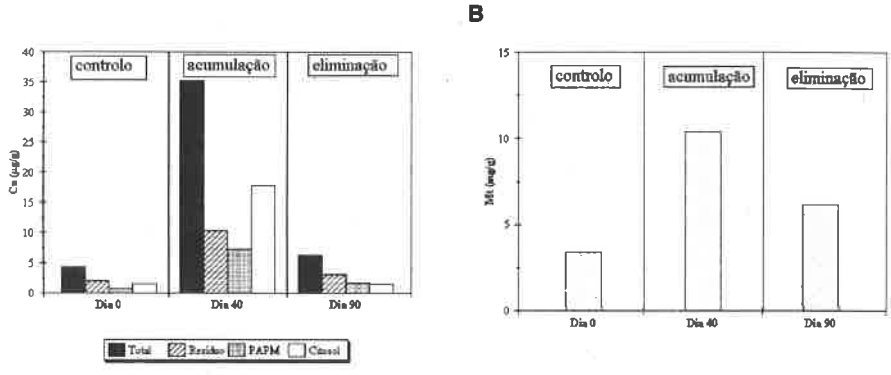


Fig. 2 - A) Acumulação, distribuição e eliminação de cobre (µg/g); B) Concentração de metalotionina (mg/g), na glândula digestiva da ameijoa *R. decussatus* quando expostas a 50µg/l de Cu.

Quanto ao padrão de variação da concentração de cobre nas diferentes fracções subcelulares das ameijoas contaminadas com 50 µg/l Cu, verifica-se que na sua generalidade é muito semelhante ao apresentado para as ameijoas contaminadas com 25 µg/l.

Durante o período de eliminação os teores de cobre sofreram um decréscimo acentuado, ou seja no último dia de ensaio (90ºdia) registaram-se concentrações de cobre de 6.3µg/g na glândula digestiva. Embora este tecido não tenha conseguido eliminar totalmente os teores de cobre acumulados ao longo 40 dias, findo o período de eliminação as concentrações em cobre foram cerca de 1.5 vezes superiores às concentrações médias registadas nas ameijoas do controlo.

No último dia de depuração (90ºdia), os teores em cobre nas diferentes fracções subcelulares não mantiveram o mesmo padrão de distribuição relativamente ao final da exposição, pois a fracção citosólica registou concentrações inferiores à fracção do resíduo e semelhantes à fracção proteíca de alto peso molecular (PAPM).

Os teores em metalotioninas nas ameijoas contaminadas com 50µg/l de cobre (Fig. 2B) quando comparados com 25µg/l, apesar de não

corresponderem ao mesmo tempo de exposição, são cerca de 1.5 vezes superiores, atingindo um valor de 10.4 mg/g.

No que se refere aos teores em metalotionina determinados ao fim do período de eliminação (90º dia), verifica-se que sofreram um decréscimo de 40.4%, atingindo no final da depuração um teor de 6.2 mg/g. Desta forma, pode dizer-se que a glândula digestiva é um tecido sensível à diminuição da concentração de cobre.

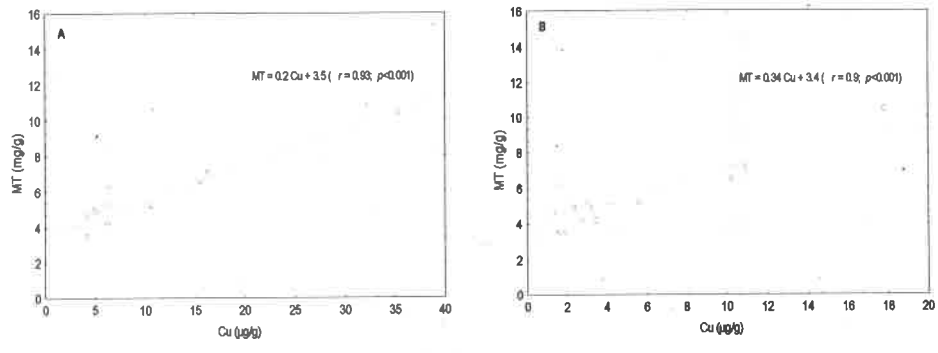


Fig. 3 - Relação entre os teores de metalotionina (mg/g) e as concentrações cobre (µg/g) no Total (A) e na Fracção citosólica (B), nos dois ensaios efectudos com a glândula digestiva da ameijoa *R. decussatus*.

Como se pode observar da figura 3, existe uma relação linear entre o aumento da concentração cobre, quer no total quer na fracção citosólica da glândula digestiva da ameijoa, e os teores de metalotionina.

DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho demonstram que o cobre é acumulado pela glândula digestiva da ameijoa *R. decussatus*, quer em função do tempo de exposição quer em função da concentração do meio. Resultados idênticos foram obtidos por outros autores para a mesma espécie de ameijoa (Roméo & Gnassia-Barelli, 1995; Gnassia-Barelli *et al.*, 1995).

Viarengo (1989), sugere que no mexilhão *Mytilus galloprovincialis* o cobre é inicialmente adsorvido pela membrana celular e subsequentemente

atravessa a dupla camada lipoproteica da membrana plasmática, pelo mecanismo de difusão passiva.

Para compreender a toxicidade de um metal é necessário conhecer os processos celulares e bioquímicos envolvidos no metabolismo dos metais. Os resultados do presente trabalho parecem indicar que a ligação de cobre às proteínas de baixo peso molecular, tais como as metalotioninas (Fracção citosólica), se apresenta como um processo importante na inibição da acção tóxica deste metal, na ameijoa *R. decussatus*. Dado que a quantidade de cobre associada às metalotioninas aumentou com o tempo de exposição, quando os organismos foram expostos a duas concentrações de cobre diferentes (25 e 50 µgCu/l), indicando que este metal se liga preferencialmente a estas proteínas e consequentemente se encontra menos disponível para interferir com a actividade metabólica destes organismos. Resultados semelhantes foram observados por outros autores ao estudarem o efeito do cobre noutras espécies de moluscos bivalves, nomeadamente o mexilhão *Mytilus edulis* (George & Viarengo, 1985; Harrison & Lam, 1985) e a ostra *Crassostrea virginica* (Roesijadi, 1994).

De referir, no entanto, que a partir do 21º dia do ensaio realizado com 25 µg Cu/l, os teores em Cu na fracção proteica de baixo peso molecular (citosol) deixaram de aumentar, ao contrário da fracção proteica de alto peso molecular (PAPM) em que os teores de cobre sofreram um acréscimo, o que indicia que a capacidade das metalotioninas para se ligarem ao cobre começou a ser excedida, e este elemento passou também a ligar-se à fracção proteica de alto peso molecular, na qual se encontram as enzimas. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Harrison *et al.* (1983), ao estudarem a exposição de cobre na glândula digestiva *de Mytilus edulis* a 50 e 75 µg Cu/l.

A indução de metalotioninas na glândula digestiva de *R. decussatus* quando exposta ao metal cobre parece ser mais efectiva do que com a exposição ao cádmio onde os teores de metalotionina obtidos para a mesma razão molecular não atingiram concentrações tão elevadas (Bebianno *et al.*, 1993).

No que se refere à eliminação de cobre, os resultados indicam que a glândula digestiva de *R. decussatus* elimina rapidamente os teores deste metal acumulado, uma vez que no final do período de depuração do ensaio realizado com 50 µg Cu/l, os teores em cobre diminuiram 82% em relação ao máximo acumulado. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Gnassia-Barelli *et al.* (1995) ao estudar a mesma espécie de ameijoa, contaminada com 150 µg Cu/l durante 14 dias e 3 dias de eliminação. Por outro lado, estes resultados contrastam com o que se verifica no caso do cádmio acumulado por estes mesmos espécimes, que ao fim do mesmo tempo de eliminação os teores de cádmio apenas diminuiram cerca de 50% (Bebianno *et al.*, 1994).

Os teores de metalotioninas na glândula digestiva das ameijoas também sofreram um decréscimo durante o período de depuração, indicando que estas proteínas intervieram activamente no sequestro e na eliminação de iões de cobre neste tecido, no entanto a eliminação fez-se também através de lisossomas como se pode observar pelo aumento do teor de cobre na fracção do resíduo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEBIANNO, MJ & LANGSTON, WJ, 1989. Quantification of metallothioneins in marine invertabrates using differential pulse polarography. *Portugaliae Eletrochimica Acta*, **7**: 59-64.

BEBIANNO, MJ; NOTT, JA & LANGSTON, WJ, 1993. Cadmium metabolism in the clam *Ruditapes decussata*: the role of metallothioneins. *Aquatic Toicology*, **27**: 315-334.

BEBIANNO, MJ; SERAFIM, MA & RITA, MF, 1994. Involvement of metallothionein in cadmium accumulation and elimination in the clam *Ruditapes decussata*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **53(5)**: 726-732.

GEORGE, SG & VIARENGO, A, 1985. A model for heavy metal homeostasis and detoxification in mussels. In: *Marine pollution and physiology: recent advances* (Vernberg, F.J., Thurberg, F.P., Calabrese, A. & Vernberg, V.B. (Eds)), University of South Carolina Press, Columbia, Sc.

GEORGE, SG & LANGSTON, WJ, 1994. Metallothionein as an indicator of water quality: assessment of the bioavailability of cadmium, copper, mercury and zinc in aquatic animals at the cellular level. In *Water quality and stress indicators in marine and freshwater systems: linking levels of organisation* (Sutcliffe, DW (Ed)), Freshwater Biological Association. 138-153 pp.

GNASSIA-BARELLI, M; ROMÉO, M & PUISEUX-DAO, S, 1995. Effects of cadmium and copper contamination on calcium content of the bivalve *Ruditapes decussatus*. *Mar. Environ. Res.*, **39**: 325-328.

HARRISON, FL; LAM, JR & BERGER, R., 1983. Sublethal responses of *Mytilus edulis* to increased dissolved copper. *Sci. Total Environ.*, **28**: 141-158

HARRISON, FL & LAM, JR., 1985. Partitioning of copper among copper-binding proteins in the mussel *Mytilus edulis* exposed to soluble copper. *Mar. Environ. Res.*, **16**: 151-163

ROESIJADI, B., 1994. Behavior of metallothionein-bound metals in natural population of an estuarine mollusc. *Mar. Environ. Res.*, **38**: 147-168.

ROMÉO, M & GNASSIA-BARELLI, M., 1995. Metal distribution in different tissues and in subcellular fractions of the Mediterranean clam *Ruditapes decussatus* treated with cadmium, copper or zinc. *Comp. Bichem. Physiol.*, **111C** (3):457-463.

VIARENGO, A, PALMERO, S; ZANACCHI, G; CAPELLI, R; VAISSIERE, R & ORUNESU, M., 1985. Role of metallothioneins in Cu and Cd accumulation and elimination in the gill and digestive gland cells of *Mytilus galloprovincialis* Lam. *Mar. Environ. Res.*, **16**: 23-36

VIARENGO, A., 1989. Heavy metals in marine invertebrates: mechanisms of regulation and toxicity at the cellular level. *Rev. Aquat. Sci.*, **1**: 295-317.

VIARENGO, A & NOTT, JA., 1993. Mechanisms of heavy metal cation homeostasis in marine invertebrates. *Comp. Biochem. Physiol.*, **104C**: 355-372.

MATÉRIA ORGÂNICA E ACTIVIDADE ENZIMÁTICA EXTRACELULAR EM SEDIMENTOS ESTUARINOS

F. ALCÂNTARA[1], A. CUNHA[2], C. FERREIRA[3]

RESUMO

A actividade hidrolítica devida a enzimas extracelulares é o primeiro passo das vias de remineralização e incorporação de compostos orgânicos macromoleculares pelas comunidades bacterianas. Nos sedimentos e na água sobrenadante do estuário do Sado e da Ria de Aveiro, o alto potencial hidrolítico das aminopeptidases e das β-glucosidadses não permitiu, na maioria dos ensaios, a determinação dos parâmetros cinéticos destes dois sistemas enzimáticos pelo método dos substratos-modelo fluorogénicos. A análise da actividade hidrolítica relativa em concentrações fixas (55,6 μM) de substrato-modelo (MUF-glucósido e MCA-leucina) revelou que a camada superficial dos sedimentos (0 a 1 cm de profundidade) encerrava actividades glucosidásica e aminopeptidásica superiores, em 1 a 4 ordens de grandeza, à observada na água sobrenadante. A actividade hidrolítica específica (por célula) foi, contudo, inferior nos sedimentos, em 2 a 3 ordens de grandeza. A distribuição temporal e espacial das duas actividades hidrolíticas mostrou que estes dois sistemas enzimáticos responderam diferentemente às condições de anóxia sedimentar e aos factores sazonais.

PALAVRAS-CHAVE: Actividade hidrolítica extracelular, aminopeptidases, β-glucosidases, estuários, sedimentos

1. INTRODUÇÃO

Os sedimentos constituem sistemas complexos em que se integra a actividade microbiana como factor relevante dos fluxos de energia e de carbono orgânico. Em ambientes pouco profundos, como é o caso dos estuários, os processos biológicos na coluna de água e nos sedimentos relacionam-se de forma directa e estreita. A compreensão do funcionamento destes sistemas marinhos carece de estudos integrados dos compartimentos planctónico e bentónico e, em particular, da medida da participação bacteriana na conversão da matéria orgânica dissolvida e particulada. Uma fracção considerável da matéria orgânica que atinge os fundos é constituíd por compostos de elevado peso molecular que não são substratos directos para o crescimento bacteriano. O passo inicial de hidrólise despolimerização é assegurado pela actividade enzimática extracelular associada, na sua maior parte, à parede ou espaço periplásmico das células bacterianas (Martinez e Azam, 1993). Embora a coluna de água de variados sistemas marinhos tenha sido já estudada por vários autores (ex. Hoppe *et. al.*, 1988), a informação disponível sobre a actividade microbiana em

[1] Professora Associada do Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, 3810 AVEIRO, Tel. 034-370771, e-mail falcantara@bio.ua.pt
[2] Assistente do Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, 3810 AVEIRO, Tel. 034-370784, e-mail acunha@bio.ua.pt
[3] Licenciada, Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, 3810 AVEIRO

sedimentos é ainda muito escassa e, na maior parte dos casos, diz respeito apenas a ambientes de baixa produtividade (Marxsen e Witzel, 1990; Meyer-Reil e Köster, 1992; Poremba e Hoppe, 1995). Isto deve-se essencialmente aos constrangimentos técnicos criados pela susceptibilidade da actividade bioquímica dos sedimentos à sua manipulação (Meyer-Reil, 1990). Existem, no entanto, fortes indicações de que o abastecimento de matéria orgânica é um dos factores determinantes das taxas metabólicas das comunidades bentónicas (Meyer-Reil, 1991).

Este trabalho, integrado num projecto mais amplo de avaliação de processos de transferência de carbono orgânico na interface água-sedimento, destina-se a determinar a relação das actividades hidrolíticas entre a coluna de água e o compartimento sedimentar em dois sistemas estuarinos, tendo em conta a diversidade granulométrica e a riqueza em matéria orgânica dos seus fundos sedimentares.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Localização das estações e amostragem. Nos dois ecossistemas estuarinos estudados (Ria de Aveiro e estuário do Sado) foi definido um total de 5 estações sub-tidais de amostragem cuja localização, tipo granulométrico e de teor orgânico são apresentados em Caeiro *et. al.* (1996b), características que são resumidas na Tabela I. A amostragem teve lugar em Julho e Outubro de 1994 e em Janeiro de 1995. A colheita e a preparação das amostras são descritas em Caeiro *et. al.* (1996a).

Tabela I: Tipos granulométricos e níveis do teor em matéria orgânica dos sedimentos das estações de amostragem (Caeiro *et. al.*, 1996b)

	Ria de Aveiro		Estuário do Rio Sado		
	CB1	CB2	Est1 (Tróia)	Est2 (Sapec)	Est3 (Portucel)
Tipo granulométrico	Areia fina ligeiramente cascalhosa; bem calibrada	Vasa arenosa ligeiramente cascalhosa	Areia ligeiramente cascalhosa	Areia vasosa e cascalhosa	Vasa ou vasa arenosa ligeiramente cascalhosa
Nível de carga orgânica	Médio	Elevado	Baixo	Elevado	Elevado

Actividade enzimática extracelular. Foi utilizado o método de Marxsen e Witzel (1990). A partir dos "pools" de sedimentos frescos dos horizontes S1 (prof. 0 a 1cm), S2 (prof. 3 a 4cm), S3 (prof. 6 a 7cm) e S4 (prof. 9 a 10cm) foram preparadas suspensões a 1:100 (peso/volume) usando para esse fim água da estação filtrada por membranas com retenção de 0,2 µm. A preparação das sub-amostras S2, S3 e S4 de sedimentos e das suas suspensões foi feita anaerobicamente em atmosfera de azoto livre de oxigénio e com água previamente expurgada de ar. Aliquotas de água sobrenadante (A) ou de suspensão de sedimento foram distribuidas por duas séries de tubos "eppendorf" (uma para a a leitura inicial e outra para a leitura final), de modo a constituir-se 3 réplicas de cada sub-amostra. Em ensaios

prévios em que os brancos foram fixados com formol, com $HgCl_2$ ou por fervura, verificou-se ser desprezável a hidrólise não biológica dos substratos-modelo nas amostras de água ou de sedimento (dados não apresentados), pelo que não foram incluidos brancos nos ensaios posteriores. A cada alíquota foi adicionado o substrato-modelo [metil-umbeliferil-β-D-glucósido para as β-glucosidases (GLU) ou L-leucina-4-amida-metil-coumarina para as aminopeptidases (AMP), Sigma Co.] de modo a obter-se a concentração final de 55.6μM, que sendo sub-saturante permite, no entanto, determinar a taxa relativa de hidrólise enzimática. Concentrações superiores, necessárias à determinação da cinética enzimática, levantam dificuldades de solubilidade. A distribuição de alíquotas pelas duas séries e a adição de substrato às sub-amostras S2, S3 e S4 foi feita em anaerobiose, sob atmosfera de N_2. Uma vez fechados e homogeneisados, os tubos foram incubados em atmosfera normal. A fluorescência gerada pela hidrólise dos substratos-modelo foi determinada com espectrofluorímetro Jasco FP777 nas campanhas realizadas na Ria de Aveiro e Spex F-111 Fluorolog nas campanhas do estuário do Sado. Tanto a série inicial como a série incubada à temperatura *in situ* (±2ºC) durante 1 a 2 horas, foram submetidas imediatamente antes das leituras a centrifugação, a 10.000xg durante 10 minutos, para remoção das partículas suspensas. Optou-se por centrifugar também as amostras de água por serem muito turvas. As rectas de calibração foram construidas com soluções-padrão de metil-umbeliferona e metil-coumarina (Sigma Co.), usando o método dos padrões internos (Hoppe *et. al*, 1988).

Número total de bactérias. Determinação por microscopia de epifluorescência pelo método de Hobbie *et. al.* (1977).

Aminoácidos livres e hidratos de carbono totais. Determinação, respectivamente, pelos métodos fluorimétrico e colorimétrico, descritos em Parsons *et al.* (1984), aplicados a amostras de água e de sedimentos conservadas durante menos de 15 dias a -80ºC.

Temperatura e potencial redox. Determinação em sedimentos intactos segundo a metodologia descrita em Caeiro *et. al.* (1996b).

Matéria orgânica (perda de peso por ignição a 550ºC). A matéria orgânica dos sedimentos corresponde às fracções particulada e dissolvida, e a da água apenas à matéria particulada. Métodos e resultados quantitativos apresentados em Caeiro *et. al.* (1996b).

Tratamento estatístico. Os dados foram tratados com os programa Microsoft Excel 7.0 e Lotus Improv.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Limitação da abordagem cinética ao estudo da actividade enzimática extracelular em ambiente sedimentar estuarino

As concentrações de substrato testadas para efeitos de saturação, entre 1.1 e 55.6µM, não foram, na generalidade dos ensaios, suficientes para saturar os sistemas hidrolíticos AMP e GLU, nem nas suspensões 1:100 dos sedimentos nem na água sobrenadante (Fig. 1). Esta dificuldade justifica-se pelo elevado potencial hidrolítico dos sedimentos estuarinos (Mayer, 1989) que se revela de forma mais acentuada em suspensões de sedimentos muito diluídas. Mesmo as suspensões 1:2 a 1:5 de sedimentos resultam em aumento da actividade em mais do que uma ordem de grandeza (Meyer-Reil, 1990) uma vez que, segundo este autor, são destruídos agregados celulares, são alterados os gradientes naturais e é drasticamente aumentada a acessibilidade dos substratos aos sistemas enzimáticos. A perturbação introduzida pela suspensão é tanto maior quanto maior o grau de diluição dos sedimentos. Particularmente crítico é o caso dos sedimentos finos e de elevado conteúdo em matéria orgânica, uma vez que, para além dos factores já mencionados, a diluição diminui significativamente a competição do substrato-modelo com os substratos naturais, sendo por isso introduzido um erro de sobre-estimativa. A água sobrenadante comportou-se, em termos de actividade hidrolítica, como uma suspensão de sedimento, mas com maior actividade específica (ver adiante).

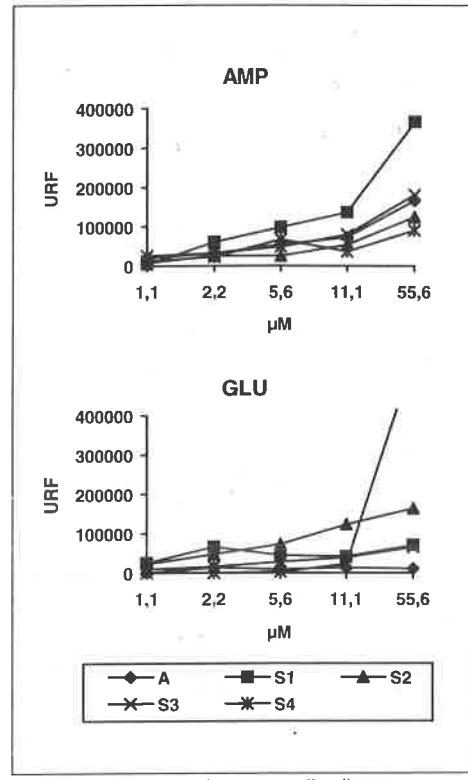


Figura 1: Curvas de saturação (incrementos de fluorescência URF, expressos em unidades relativas, em função da concentração de substrato) para as actividades das AMP e GLU na água (A) e nos sedimentos (S1 a S4) da estação Est 1 (Julho, 1994).

O nível de saturação só foi pontualmente conseguido, nas amostras colhidas na Primavera na Ria de Aveiro, com concentrações de substratos de 1478 a 4762µM de MUF-β-D-glucósido e de 196 a 385µM de Leucina-MCA, em amostras de água diluídas 1:100 e suspensões de sedimento 1:500 a

1:1000. Os respectivos valores de $V_{máx}$, sumariados na Tabela II, representam apenas valores indicativos.

Tabela II: Amplitude de variação dos valores de $V_{máx}$ (µmol leucina ou glucose l^{-1} h^{-1}) das aminopeptidases e β-glucosidases no ensaio de Primavera realizado nas estações da Ria de Aveiro.

	Água	Sedimentos (0-10cm)
aminopeptidases (AMP)	0.04-0.11	5.3-2356
β-glucosidases (GLU)	0.03-4.71	0.05-12836

Consideramos que a utilização de suspensões de sedimentos estuarinos produtivos constituiu um forte factor de sobre-estimativa da actividade hidrolítica natural. Apesar de em sedimentos oceânicos pouco produtivos se ter conseguido, em suspensões 1:2, a saturação com concentrações 50 a 1000µM de substratos (Poremba e Hoppe, 1995), em estuários a elevada actividade dos sedimentos e da água sobrenadante, a óbvia competição com substratos naturais e os limites de solubilidade dos substratos-modelo tornaram impraticável a abordagem cinética, com ou sem dispersão (diluição) das amostras.

Distribuição da actividade hidrolítica nos fundos estuarinos

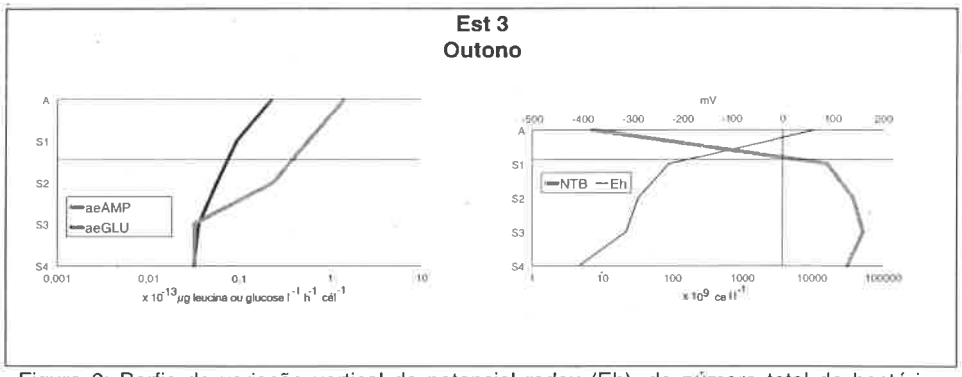


Figura 2: Perfis de variação vertical do potencial redox (Eh), do número total de bactérias (NTB) e das actividades específicas AMP (aeAMP) e GLU (aeGLU) observados nos sedimentos (S1 a S4) e na água sobrenadante (A) na estação Est 3.

As taxas de hidrólise devidas a AMP e a GLU na camada superficial de sedimento foram 1 a 4 ordens de grandeza superiores às registadas na água sobrenadante (Tabela III). Esta transição foi particularmente abrupta nas estações de sedimentos finos e ricos em matéria orgânica, nomeadamente na Est 3. A variação vertical da abundância bacteriana reflectiu de forma ainda mais acentuada o enriquecimento dos sedimentos relativamente à coluna de água. A actividade hidrolítica específica (por célula) foi, no entanto, 2 a 3 ordens de grandeza superior na água (Fig. 2) contrariando aquele enriquecimento. Este facto pode ser explicado em parte, tal como o efeito da suspensão de sedimentos, pela maior acessibilidade dos substratos aos sistemas enzimáticos no caso das comunidades planctónicas. Uma fracção

Tabela III: Valores de potencial redox (Eh), temperatura (T), matéria orgânicao (M. O.), aminoácidos livres (A.A.), hidratos de carbono totais (H. C.), número total de bactérias (NTB), aminopeptidases (AMP) e β-glucosidases (GLU) obtidos nas 3 campanhas na Ria de Aveiro e no Estuário do Sado

			Eh (mV)	T (ºC)	M.O. (gCl^{-1})	A.A (ppm eq. Glicina)	H.C. (µM eq. Glucose)	NTB (cél l^{-1})	AMP (µmol leu $l^{-1} h^{-1}$)	GLU (µmol glc $l^{-1} h^{-1}$)
CB1	Verão	A	73	16.7	0.025	2.13	5.25	$1.8X10^{10}$	0.7	0.1
		S1	-4	16.5	12.6	333	1411	$8.9X10^{12}$	-	20
		S2	-206	16.5	11.8	289	2122	$7.6X10^{12}$	3	-
		S3	-269	16.5	12.6	287	1591	$8.9X10^{12}$	143	105
		S4	-281	16.8	15.5	388	1746	$9.4X10^{12}$	505	48
	Outono	A	187	17.5	0.0067	1.20	6.24	$4.2X10^{9}$	1.2	-
		S1	217	-	12.0	235	432	$2.1X10^{13}$	16	0.6
		S2	153	-	9.7	244	618	$4.3X10^{12}$	9	0.2
		S3	-73	15.8	11.2	232	425	$1.1X10^{13}$	19	2.9
		S4	-128	-	13.5	184	73	$1.5X10^{13}$	11	0.6
	Inverno	A	117	12.5	0.0073	1.90	37.46	$3.7X10^{9}$	0.5	0.3
		S1	160	12.5	7.8	127	5327	$3.5X10^{13}$	75	101
		S2	140	12.5	9.9	196	6542	$3.4X10^{13}$	10	57
		S3	60	12.5	12.2	100	7082	$3.2X10^{13}$	10	29
		S4	-90	12.5	25.0	110	8648	$2.7X10^{13}$	37	43
CB2	Verão	A	161	19.0	0.015	2.64	4.94	$3.7X10^{10}$	1.7	0.02
		S1	-275	18.5	-	243	3242	$1.1X10^{13}$	593	12
		S2	-366	18.5	-	-	3309	$5.6X10^{12}$	333	7
		S3	-437	18.5	-	178	4093	$5.7X10^{12}$	343	10
		S4	-484	18.5	-	248	5670	$5.8X10^{12}$	55	-
	Outono	A	100	17.7	0.0044	1.20	2.96	$4.0X10^{9}$	0.5	1.6
		S1	-410	17.0	30.7	167	3116	$8.8X10^{12}$	168	6
		S2	-386	18.5	4307	191	5272	$1.1X10^{13}$	23	3
		S3	-406	18.5	36.8	163	3774	$1.6X10^{13}$	18	3
		S4	-442	18.5	45.6	217	4476	$7.7X10^{12}$	28	11
	Inverno	A	110	12.5	0.022	2.46	53.22	$3.8X10^{9}$	0.4	0.4
		S1	-20	13.0	32.3	381	19716	$2.7X10^{13}$	22	15
		S2	-230	13.0	41.0	529	26257	$4.0X10^{13}$	29	26
		S3	-290	13.0	37.7	485	25648	$3.6X10^{13}$	18	26
		S4	-360	13.0	44.0	707	29494	$3.7X10^{13}$	22	39
Est 1	Verão	A	241	18.0	0.0041	1.60	9.25	$2.9X10^{10}$	2.0	-
		S1	286	19.5	49.0	855	1458	$2.2X10^{13}$	434	1
		S2	248	19.5	29.7	564	2061	$1.3X10^{13}$	31	1
		S3	135	19.5	32.3	484	1344	$8.6X10^{12}$	343	1
		S4	32	20.0	30.5	427	816	$9.0X10^{12}$	75	4
	Outono	A	99	18.0	0.0091	1.49	1.52	$3.2X10^{9}$	0.1	0.02
		S1	-206	18.5	23.6	231	869	$1.4X10^{13}$	49	1
		S2	-93	18.5	17.9	210	152	$2.0X10^{13}$	122	2
		S3	124	18.5	14.6	229	840	$4.0X10^{13}$	45	3
		S4	118	18.7	25.4	192	1979	$2.1X10^{13}$	32	15
	Inverno	A	329	13.0	0.02	1.86	25.71	$4.8X10^{9}$	0.1	0.04
		S1	290	13.0	27.9	331	8946	$1.9X10^{13}$	36	-
		S2	249	13.5	35.8	412	6077	$2.6X10^{13}$	39	-
		S3	145	14.0	23.9	352	8356	$2.9X10^{13}$	29	22
		S4	254	14.0	36.4	311	9087	$3.3X10^{13}$	14	72
Est 2	Verão	A	95	20.0	0.015	1.57	0.00	$2.6X10^{10}$	0.4	0.9
		S1	-5	20.0	21.4	481	2539	$1.2X10^{13}$	1915	13
		S2	-137	20.0	27.7	365	2117	$9.9X10^{12}$	19	22
		S3	-335	20.0	22.3	327	2785	$1.1X10^{13}$	42	12
		S4	-557	20.0	43.7	467	3292	$1.2X10^{13}$	15	2
	Outono	A	171	18.0	0.016	1.16	20.33	$4.8X10^{9}$	0.8	0.01
		S1	-284	18.0	23.2	174	5526	$2.8X10^{13}$	85	9
		S2	-162	18.0	28.7	183	4298	$3.5X10^{13}$	194	9
		S3	-174	18.5	24.9	198	3835	$3.0X10^{13}$	12	2
		S4	-168	18.5	24.0	196	3427	$3.0X10^{13}$	6	1
	Inverno	A	365	12.0	0.024	3.30	38.74	$4.0X10^{9}$	0.2	0.02
		S1	3	13.0	47.9	770	19313	$6.5X10^{13}$	51	52
		S2	-32	13.0	44.3	904	16474	$3.5X10^{13}$	37	47
		S3	-47	13.5	56.1	829	24925	$5.1X10^{13}$	-	7
		S4	97	14.0	91.8	541	22110	$7.4X10^{13}$	-	13
Est 3	Verão	A	-81	20.0	0.032	1.66	21.25	$4.5X10^{10}$	1.3	0.02
		S1	-274	20.0	42.2	410	3394	$1.4X10^{13}$	1133	129
		S2	-346	20.0	52.4	255	2217	$1.2X10^{13}$	239	67
		S3	-380	20.0	39.6	223	2581	$8.5X10^{12}$	133	30
		S4	-457	20.0	54.2	230	2262	$9.0X10^{12}$	306	28
	Outono	A	65	18.5	0.011	1.15	4.48	$7.2X10^{9}$	0.6	0.04
		S1	-228	19.0	24.7	154	2561	$1.6X10^{13}$	911	600
		S2	-289	19.0	32.9	203	4317	$3.7X10^{13}$	861	135
		S3	-313	19.5	29.9	140	1846	$5.2X10^{13}$	163	127
		S4	-406	19.5	29.7	99	2986	$3.1X10^{13}$	99	34
	Inverno	A	274	14.5	0.11	5.50	16.52	$3.1X10^{9}$	3.4	1.1
		S1	29	15.0	37.5	335	890	$4.3X10^{13}$	102	33
		S2	-59	15.0	29.7	524	2322	$1.6X10^{13}$	77	40
		S3	-159	15.0	63.6	352	7351	$7.2X10^{13}$	83	15
		S4	-153	15.0	36.9	289	7569	$6.3X10^{13}$	26	3

importante das bactérias dos sedimentos encontra-se aderente a detritos e/ou incorporada em matrizes orgânicas que dificultam a difusão de substratos potenciais (Meyer-Reil, 1990). Situações de ressuspensão, bioperturbação ou descontinuidade físico-química desencadeiam a elevação das taxas efectivas de hidrólise (Meyer-Reil, 1990). Por outro lado, podem eventualmente acumular-se no sedimento, células mortas ou senescentes, que não contribuindo para a actividade são, pelo menos em parte, incluídas na contagem do número total de bactérias.

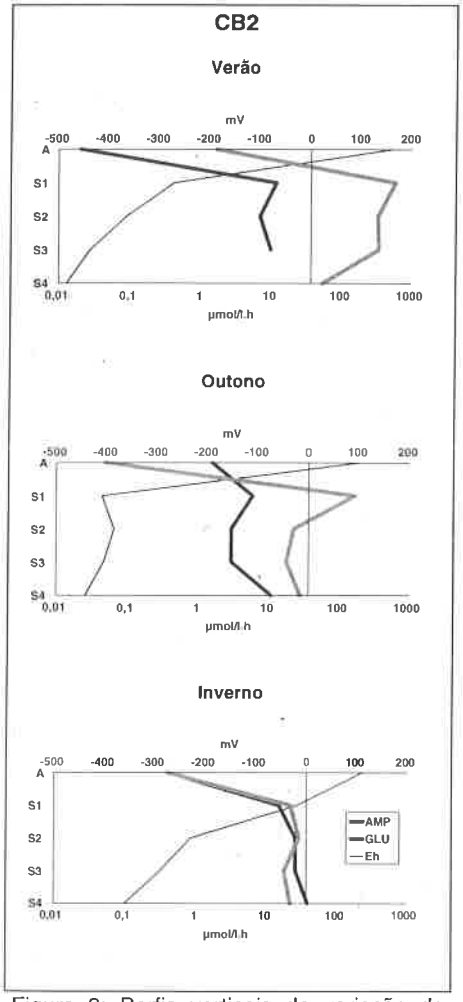


Figura 3: Perfis verticais de variação do potencial redox (Eh) e da actividade das aminopeptidases (AMP) e das β-glucosidases (GLU) em CB2, na água (A) e nos sedimentos (S1 a S4)

Os dois grupos de enzimas hidrolíticos revelaram-se diferentes nos seus perfis de variação ao longo dos 10cm de profundidade de sedimento (Fig. 3). Considerando o conjunto dos dados, verifica-se que a actividade AMP decresceu com a profundidade (r=-0.32, n=75, p<0,05%) enquanto que GLU apresentou perfil vertical variável ou mesmo inverso ao de AMP. Esta aparente insensibilidade de GLU à profundidade pode resultar da sua tolerância às condições de anaerobiose (King, 1986). Pelo contrário, a actividade AMP pode ser inibida na ausência de oxigénio (Meyer-Reil, 1991).

Os sedimentos superficiais apresentaram, geralmente, as taxas de hidrólise mais elevadas. Os valores de actividade em cada um dos níveis S2, S3 e S4, expressos em percentagem relativamente a S1, foram, para AMP, 83%, 64% e 53%, respectivamente. Este decréscimo foi menos acentuado do que o referido para sedimentos do Báltico, onde a actividade a 8cm de profundidade é apenas 15% da actividade na interface (Meyer-Reil, 1986).

A estimulação da actividade bacteriana pela matéria orgânica é desencadeada a partir da camada superficial dos sedimentos sendo a actividade enzimática extracelular uma função metabólica de resposta precoce relativamente à absorção de substratos directos e à divisão celular

(Meyer-Reil, 1991). Em ambientes pouco profundos, o abastecimento de matéria orgânica aos sedimentos está garantido e é mais fácil a sua distribuição em profundidade por fenómenos de ressuspensão/deposição e bioperturbação. Não é, por isso, tão marcada a estratificação da actividade heterotrófica a nível da coluna de sedimento superficial.

O facto de não se encontrar correlação significativa entre a actividade enzimática extracelular e o conteúdo em matéria orgânica nos fundos estuarinos pode ser reflexo da abundância de material de baixa degradabilidade.

Verificou-se ainda que também não existe correlação significativa entre a actividade hidrolítica e a concentração de aminoácidos livres ou hidratos de carbono totais. Em ambientes ricos em matéria orgânica recalcitrante pode acontecer não se observar a inibição pelo produto final sendo que, pelo contrário, a disponibilidade em substratos simples estimula a degradação dos substratos complexos (Meyer-Reil, 1986).

Nos níveis S2, S3 e S4 foram observados valores médios percentuais de actividade GLU, em relação a S1, de 95%, 135% e 204%, respectivamente. Dependendo das estações geográficas, ocorreu por vezes, principalmente no Inverno, inversão total do perfil percentual em relação a AMP. Esta inversão deve-se, não só à insensibilidade da actividade GLU às condições de anaerobiose, como também à adaptação de bactérias sulfato-redutoras às baixas temperaturas (Graf, 1986).

Flutuação sazonal da actividade hidrolítica

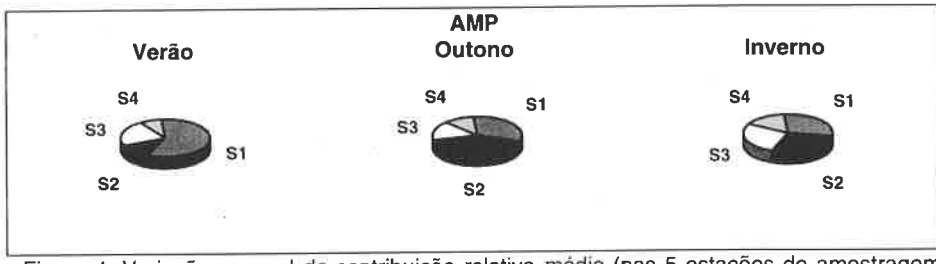


Figura 4: Variação sazonal da contribuição relativa média (nas 5 estações de amostragem) de cada horizonte (S1 a S4) para a actividade total das AMP.

Embora os resultados sejam insuficientes para o estabelecimento de conclusões inequívocas sobre a variação sazonal de AMP e GLU, eles não colidem com as referências de sazonalidade para ambos os sistemas enzimáticos disponíveis na bibliografia (Meyer-Reil, 1986; Mayer, 1989). Os máximos de actividade AMP ocorreram no Verão e eventualmente no Outono. Verifica-se que houve modificação da contribuição percentual dos diferentes horizontes de sedimento para a actividade total das aminopeptidases (Fig. 4). No Verão, o compartimento mais activo foi S1, no Outono foi S2 e no Inverno a contribuição dos 3 níveis superiores S1, S2 e S3 foi idêntica, possivelmente devido à exaustão de substratos proteicos.

A actividade GLU, pelo contrário, apresentou-se maior no Inverno (excepto Est 3). Esta correlação negativa com a temperatura (r=-0.45, n=75, p<0,05%)

não é facilmente explicável mas pode admitir-se que a carência de substratos proteicos no Inverno possa favorecer a maior utilização dos hidratos de carbono, particularmente por populações bacterianas com sistemas enzimáticos tolerantes a baixas temperaturas.

4. CONCLUSÃO

Carece-se de metodologias adequadas à determinação do potencial hidrolítico real em sistemas marinhos de alta produtividade e, em particular, em sedimentos estuarinos, metodologias essas que ultrapassem as limitações encontradas. Trabalhando com suspensões sedimentares mostra-se que, apesar dos níveis altos de taxas de hidrólise, os sedimentos são deficitários, em relação à água, quando se toma em conta os efectivos bacterianos presentes. Os sedimentos comportaram-se, portanto, como acumuladores de potencial hidrolítico mas também como reservatório de células bacterianas de baixa actividade, embora activáveis por ressuspensão.
Os perfis sazonais de actividade enzimática foram semelhantes nos dois estuários, mostrando que as aminopeptidases foram particularmente activas na superfície sedimentar no Verão/Outono e que a actividade β-glucosidásica pode aumentar no Inverno. A metodologia disponível não permite ainda transpor para as condições "in situ" os resultados obtidos que, no entanto, são já indicativos da distribuição dos potenciais de fluxo de carbono orgânico nesta interface.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto "Processos de transferência de carbono, nutrientes e metais pesados entre o ambiente sedimentar e a água em zonas costeiras" com financiamento da JNICT (PEAM/C/GEN/245/93).

5. BIBLIOGRAFIA

CAEIRO, S., MANÃO, M:M. e ALCÂNTARA, F. 1996a. Processos de transferência de carbono orgânico na interface sedimento-água em estuários - produtividade de biomassa bacteriana. Actas da 5ª Conferência Nacional da Qualidade do Ambiente. Aveiro, 10 - 12 de Abril (para publicação).

CAEIRO, S., MUCHA, A., COSTA, M. H., ESTEVES, M. A. e DUARTE, A. 1996b. Perfis de nutrientes em ambientes sedimentares costeiros. Relações com níveis de poluição orgânica. Actas da 5ª Conferência Nacional da Qualidade do Ambiente. Aveiro, 10 - 12 de Abril (para publicação).

GRAF, G. 1986. Winter inversion of biomass and activity profile in a marine sediment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **33**, 231-235.

HOBBIE, J.E., DALEY, R. J. e JASPER, S. 1977. Use of Nuclepore filters for counting bacteria by epifluorescence microscopy. *Appl. Environ. Microbiol.* **33**, 1225-1228.

HOPPE, H.-G., KIM, S. J. e GOCKE, K. 1988. Microbial decomposition in aquatic environments: combined process of extracellular enzyme activity and substrate uptake. *Appl. Eviron. Microbiol.* **54**, 784-790.

KING, G. M. 1986. Characterisation of β-glucosidase activity in intertidal marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **51**, 373-380.

MARTINEZ, J. e AZAM, F. 1993. Periplasmic aminopeptidase and alkaline phosphatase activities in a marine bacterium: implications for substrate processing in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **92**, 89-97.

MARXSEN, J. e WITZEL, K.-P. 1990. Measurement of exo-enzymatic activity in streambed sediments using methyl-umbelliferyl-substrates. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* **34**, 21-28.

MAYER, L- M. 1989. Extracellular proteolytic enzyme activity in sediments of an intertidal mudflat. *Limnol. Oceanogr.* **34**, 973-981.

MEYER-REIL, L.A. 1986. Measurement of hydrolytic activity and incorporation of dissolved organic substrates by microorganisms in marine sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **31**, 143-149.

MEYER-REIL, L.A. 1990. Microorganisms in marine sediments: considerations concerning activity measurements. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* **34**, 1-6.

MEYER-REIL, L.A. 1991. Ecological aspects of enzymatic activity in marine sediments, in *Microbial Enzymes in Aquatic Environments*, Ed. R. J. Chróst, Springer-Verlag, New York, pp 84-95.

MEYER-REIL, L.A. e KöSTER, M. 1992. Microbial life in pelagic sediments: the impact of environmental parameters on enzymatic degradation of organic material. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **81**, 65-72.

PARSONS, T. R., MAITA, Y. e LALLI, C. M. 1984. *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*. Pergamon Press, Oxford. 173 pp.

POREMBA, K. e HOPPE, H.-G. 1995. Spatial variation of benthic production and hydrolytic enzymatic activity down the continental slope of the Celtic Sea. *Mar. Ecol. Pog. Ser.* **118**, 237-245.

GENOTOXICIDADE DO CRÓMIO EM DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO

A. LAIRES[1], J. GASPAR[2], M. SILVA[3], E. RAMOS[4], J. SANTOS OLIVEIRA[5] E J. RUEFF[6]

RESUMO

Realizámos testes de genotoxicidade com crómio 6+ e 3+ utilizando o teste de Ames (estirpes TA 98, TA 100, TA 102 e TA 104). Os resultados foram positivos nas 4 estirpes para o crómio 6+ e negativos para o crómio 3+. A presença da fracção microssomal de fígado de rato (S9) diminuiu a genotoxicidade do crómio 6+ em todas as estirpes bacterianas utilizadas. A explicação parece residir na redução do crómio 6+ a 3+. Em paralelo, e atendendo aos resultados positivos do crómio 6+ nas duas estirpes mais sensíveis a espécies activas de oxigénio (TA 102 e TA 104), realizámos o ensaio químico de degradação da desoxiribose na presença de peróxido de hidrogénio, para detecção de produtos TBA reactivos. O crómio mostrou-se reactivo neste ensaio, em ambos os estados de oxidação. A resposta positiva obtida com crómio 3+ poderá ser explicada atendendo ao facto deste ião ser considerado a última forma activa no interior da célula. Os resultados negativos obtidos com o crómio 3+ no teste de Ames poderão ser atribuídos à pouca permeabilidade das células procarióticas para este ião. Utilizámos ainda o teste de ecotoxicologia Microtox® para estudar o comportamento do crómio nos dois estados de oxidação, tendo-se obtido resultados positivos em ambos os graus de oxidação deste metal.

Palavras-chave: Genotoxicidade, cromio 6+, crómio 3+, Teste de Ames, Microtox.

INTRODUÇÃO

O crómio ocorre na Natureza nos estados de oxidação entre -2 e +6. Sob o ponto de vista de estabilidade química o crómio 3+ é o mais estável. A energia necessária para oxidar o crómio 3+ a 6+ não está disponível na matéria viva, pelo que a maioria do cromio 6+ existente no Ambiente é

[1]Professor Auxiliar. Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL
[2] Professor Auxiliar Convidado, Faculdade de Ciências Médicas, UNL.
[3] Estagiária, Departamento de Genética, Faculdade de Ciências Médicas, UNL,
[4] Monitora, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL
[5] Professor Catedrático, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL
[6] Professor Catedrático, Departamento de Genética, Faculdade de Ciências Médicas, UNL,

produzido pelo Homem O crómio 6+ pode ser reduzido a 3+ em soluções ácidas. O crómio, sob as formas 3+ e 6+, apresenta os graus de oxidação mais importantes no que diz respeito a efeitos adversos nos organismos vivos. Os compostos hexavalentes de crómio são considerados cancerígenos para o Homem (Grupo 1 da "International Agency for Research on Cancer", OMS, IARC), e para animais de Laboratório, e são positivos em diferentes alvos genéticos. Em contraste, os compostos trivalentes não são activos na maioria dos ensaios de Toxicologia Genética nem tão-pouco são considerados agentes cancerígenos para animais de Laboratório. A diferença dos resultados obtidos na actividade cancerígena entre o crómio 6+ e 3+ reside no "uptake" celular. Assim, os compostos hexavalentes de crómio são absorvidos pela célula ~1000 vezes mais que os trivalentes, através de um sistema de transporte aniónico (Salnikow *et al.*, 1992). Neste trabalho ensaiámos o crómio sob as formas de crómio 3+ e do anião dicromato no teste de Ames, utilizando as estirpes TA 98 e TA 100, respectivamente de desfasamento e substituição de bases, em paralelo com duas estirpes desenvolvidas (TA 102 e TA 104) para detectarem genotóxicos do tipo oxidativo. Para esclarecimento dos mecanismos envolvidos na genotoxidade do crómio realizámos o ensaio químico de degradação da desoxiribose, por reacção com o radical hidroxilo, utilizando crómio 3^+ e ião dicromato, na presença de peróxido de hidrogénio, para detecção de produtos TBA reactivos, que podem ser quantificados, espectrofotometricamente a 532 nm.

MATERIAIS E MÉTODOS

Teste de Ames

Os efeitos mutagénicos dos compostos de crómio foram ensaiados recorrendo-se ao teste de Ames que utiliza como alvos genéticos bactérias *Salmonella typhimurium* his^-, que na presença de mutagéneos revertem a his^+. Utilizaram-se as estirpes TA 98, TA 100, TA 102 e TA 104 com e sem activação metabólica citocromo P450 dependente (fracção microssomal de fígado de rato - S9) , de acordo com os métodos descritos (Maron e Ames, 1983; Laires *et al.*, 1989). Foram realizadas pelo menos duas experiências independentes para cada dose testada. As actividades mutagénicas específicas foram determinadas atrvés dos declives, obtidos pelo método dos mínimos quadrados, na parte linear das curvas dose-resposta.

Teste da degradação da desoxiribose para detecção do radical hidroxilo

A detecção de radicais hidroxilo com peróxido de hidrogénio na presença de crómio 3+ e 6+ foi feita utilizando o método da desoxiribose de acordo com Laughton *et al.* (1989) e Gaspar *et al.* (1994), incubando durante 2 horas a 37 °C, 1.2 ml da mistura reaccional contendo na concentração final: tampão fosfato, pH 7.4, (10 mM), desoxiribose (2.8 mM), peróxido de hidrogénio (1.42 mM), EDTA (100 μM) e Cr^{3+} (solução de $CrCl_3$, 6H2O, 20-60 μM) ou ião dicromato (solução aquosa de dicromato de potássio, 40-120 μM). O controlo positivo foi feito com ião Fe^{3+}. A reacção foi interrompida pela adiçao de 1 ml de ácido tricloroacético a 2.8% e 1 ml de ácido tiobarbitúrico (TBA) a 1% em NaOH. A mistura reaccional foi ainda incubada a 100 °C durante 15 min e absorvância lida a 532 nm. Utilizaram-se ensaios brancos de desoxiribose, H_2O_2 e ião metálico. As absorvâncias a 532 nm foram corrigidas subtraindo o branco que não continha o ião metálico.

Teste do Microtox

Os ensaios realizados no sistema Microtox com crómio nos estados de oxidação +3 e +6 foram realizados de acordo com a metodologia do teste Microtox®. Para tal efectuaram-se diluições seriais, de duas soluções aquosas de 400 mg/l de cloreto de crómio hexahidratado e dicromato de potássio, em diluente Microtox com NaCl a 2%. Os testes foram conduzidos sem ajustamento do pH para ambos os compostos de crómio. O pH das soluções de crómio 6+ e 3+ era respectivamente 5.8 e 3.7. Foram realizadas pelo menos 3 experiências independentes em duplicado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 encontram-se representadas as curvas dose-respostas no tes de Ames, nas diferentes estirpes ensaiadas, na presença de dicromato de potássio. O poder mutagénico específico apresenta os valores mais elevados nas estirpes desenvolvidas para detectar moléculas do tipo oxidativo (24 Rev/nmole para a estirpe TA 102 e 41 Rev/nmole para a estirpe TA 104, *versus* 0.9 e 7.8 Rev/nmole, respectivamente para as estirpes TA 98 e TA 100). A presença de activação microssomal reduz significativamente os resutados obtidos, o que poderá ser em parte explicado pela redução do crómio 6+ a crómio 3+, diminuindo assim o "uptake" deste último ião pela célula bacteriana. As experiências realizadas com cromio 3+ apresentaram resultados negativos, que podem ser explicados pelo fenómeno descrito

anteriormente de permeabilidade celular do crómio em função do estado de oxidação. Assim, sugere-se que um mecanismo possível para a acção mutagénica do dicromato possa envolver a formação de espécies activas de oxigénio.

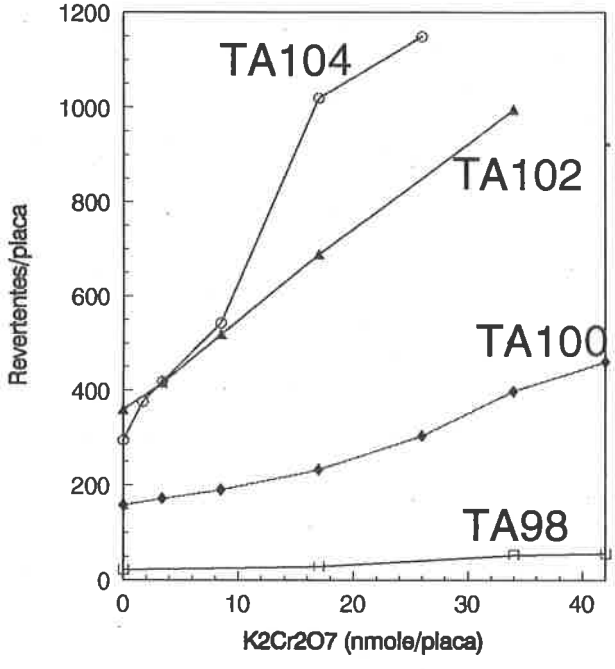


Fig. 1. Curvas dose-resposta do dicromato de potássio nas estirpes de Ames, TA 98, TA 100, TA102 e TA104

A detecção de radicais hidroxilo com peróxido de hidrogénio na presença de crómio 3+ e 6+ foi feita a pH fisiológico (7.4), utilizando-se o método da desoxiribose, através da produção de produtos TBA reactivos, e encontra-se representada nas Figuras 2 e 3. Obtiveram-se para ambos os compostos de crómio resultados positivos, o que está de acordo com aqueles obtidos para o ião dicromato, com as estirpes sensíveis a agentes capazes de induzirem "stress" oxidativo (TA 102 e 104). Os resultados positivos obtidos com o crómio 3+ no ensaio da desoxiribose corrobora a tese de ser esta espécie a forma activa no interior da célula (Léonard, 1988), após redução intracelular do crómio 6+, o único considerado cancerígeno.

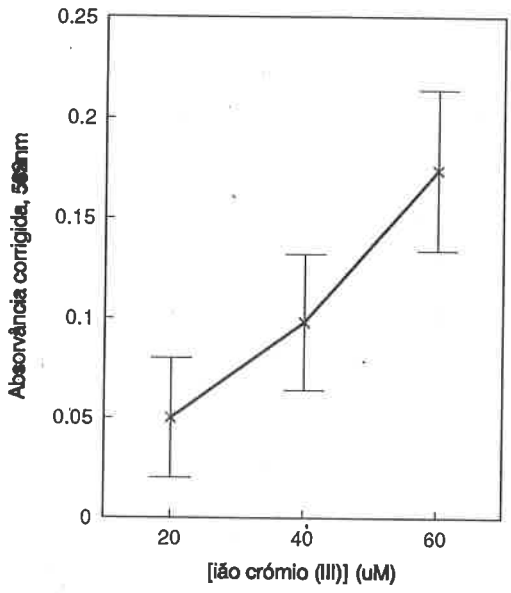


Fig. 2. Formação de produtos TBA reactivos, medidos a 532 nm, resultantes da degradação da desoxiribose pelo peróxido de hidrogénio, em presença do ião Cr^{3+}

Na Figura 4 encontra-se representada a curva dose resposta do dicromato de potássio, para 5 min de exposição, no ensaio de ecotoxicidade Microtox. A resposta é positiva, apresentando um CE_{50} de 35.2 mg/l em equivalentes de crómio 6+. O ensaio de toxicidade realizado com crómio 3+, para o mesmo tempo de exposição, mostrou também resultados positivos (CE_{50} =11.9 mg/l). No entanto é necessário salvaguardar-se que o pH ácido da solução aquosa de cloreto de crómio (3.7) também contribuirá para a toxicidade global da solução testada. Assim, resultados preliminares, indiciaram que aumentando-se o pH da solução de crómio 3+ há uma diminuição da toxicidade deste ião. Surpreendentemente, diversos autores apresentaram trabalhos de genotoxicidade do crómio 3+ em meio líquido (De Flora et al., 1984), sugerindo, que nestas condições possa existir entrada deste ião para a célula bacteriana, interagindo posteriormente com o DNA. Adicionalmente, o crómio 3+ apesar de originar resultados negativos na

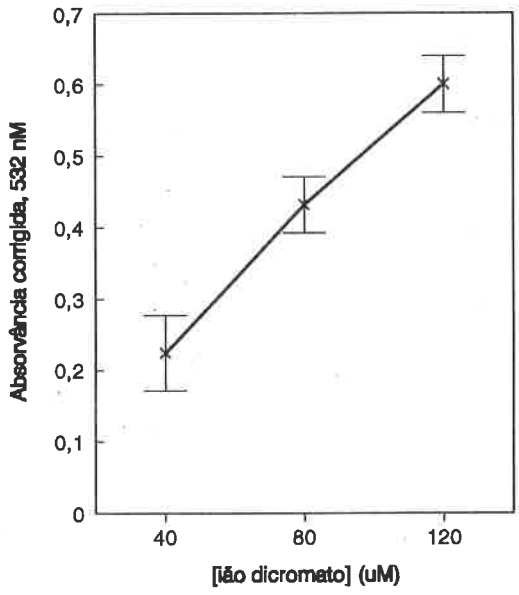


Fig. 3. Formação de produtos TBA reactivos, medidos a 532 nm, resultantes da degradação da desoxiribose pelo peróxido de hidrogénio, em presença do ião dicromato.

indução de funções SOS em *E. coli* no ensaio SOS cromoteste, apresentou toxicidade para esta bactéria superior à apresentada pelo crómio 6+ (Olivier e Marzin, 1987). Este ensaio, tal como o Microtox, é realizado em meio líquido, ao contrário do teste de Ames que é realizado em meio sólido, não havendo neste último teste uma exposição tão prolongada entre o ião Cr^{3+} e as bactérias, podendo-se assim explicar parcialmente os resultados negativos obtidos.

Podemos concluir dizendo que ambos os compostos de crómio são tóxicos em sistemas bacterianos e a sua capacidade genotóxica dependente das condições em que são realizados os ensaios. O cromio 6+ penetra facilmente as membranas celulares, ao contrário do cromio 3+, sendo de seguida reduzido por redutores intracelulares a complexos de Cr (V) e Cr^{3+}, os quais podem reagir com peróxido de hidrogénio originando radicais hidroxilo, que por sua vez iniciarão fenómenos quer de citotoxiciade quer de genotoxicidade.

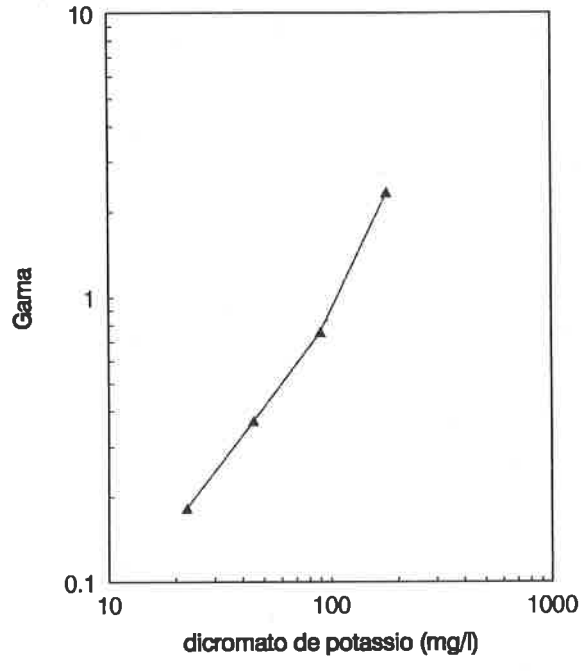


Fig. 4. Curva dose-resposta do dicromato de potássio no Microtox. O valor 1 de gama corresponde ao EC_{50} do dicromato de potássio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

De Flora S., Zanacchi P., Camoirano A., Bennicelli C. e Badolati G. (1984) Genotoxicity activity and potency of 135 compounds in the Ames reversion test and in a bacterial DNA -repair test. *Mutation Research* **133**: 161-198.

Gaspar J., Rodrigues A., Laires A., Silva F., Costa S., Monteiro M. J., Monteiro C. e Rueff J. (1994) On the Mechanisms of genotoxicity and metabolism of quercetin. *Mutagenesis* **9**: 445-449.

LaughtonM. J., Halliwell B., Evans P. J. e Hoult J. R. (1989) Antioxidant and pro-oxidant actions of plant phenolics quercetin, gossypol and myricetin.

Effects on lipid peroxidation hydroxyl radical generation and bleomycin DNA damage *Biochemical Pharmacology* **38**: 2859-2865.

Laires A., Pacheco P. e J. Rueff (1989) Mutagenicity of rutin and the glycosidic activity of cultured cell-free microbial preparations of human faeces and saliva. *Food and Chemical. Toxicology.* **27**: 437-443

Léonard A. (1998) Mechanisms in metal genotoxicity: significance of in vitro approaches *Mutation Research* **198**: 321-326.

Maron D. M. e Ames B. N. (1983) Revised methods for the Salmonella mutagenicty test. *Mutation Research* **113**: 173-215.

Olivier P.h e Marzin D. (1987) Study of the genotoxic potential of 48 inorganic derivatives with the SOS chromotest. *Mutation Research*, **189**: 263-269.

Salnikow K., Zhitkovich A. e Costa M. (1992). Analysis of the binding of chromium to DNA and protein in vitro and in intact cells *Carcinogenesis*, **13**: 2341-2346.

BIOMONITORIZAÇÃO DE TBT RECORRENDO A *Hinia (= Nassarius) reticulata* (L.) (GASTROPODA)

M. F. PESSOA [1] e J. SANTOS OLIVEIRA[2]

RESUMO

A biomonitorização do Tributil-de-estanho (TBT) na costa portuguesa a partir dos efeitos provocados em *H. reticulata*, constitui o principal objectivo de um conjunto de trabalhos que se têm vindo a desenvolver ao longo da bacia do Estuário do Sado, na Costa Bela, na Costa do Sol e no Estuário do Mira. O termo imposex designa o aparecimento dos caracteres genitais masculinos (pénis e /ou canal deferente) em fêmeas adultas de neogastrópodes considerados dioicos ou gonocoristas. Neste trabalho procura-se estabelecer, de uma forma comparativa, os índices VDS, RPS, %de fêmeas afectadas (parâmetros do imposex) nas amostragens provenientes do Estuário do Sado e do Estuário do Mira após um ano de investigações em curso.

PALAVRAS-CHAVE: *Hinia (= Nassarius) reticulata* (L.), imposex, TBT.

1. INTRODUÇÃO

O imposex (=pseudohermafroditismo) é caracterizado pelo desenvolvimento de caracteres genitais masculinos (pénis e/ ou canal deferente) na cavidade paleal de fêmeas adultas de neogastrópodes. O termo imposex deve-se a SMITH (1971). O pénis, nas fêmeas, apresenta uma posição e morfologia idênticas ao do macho, posicionado na regiãc posterior do tentáculo ocular direito do animal.

Desde os finais dos anos 80 que o imposex tem sido relacionado com o então crescente uso das tintas antivegetativas na reparação naval e em aquacultura. A parte imersa dos cascos dos navios é pintada como forma de

(1). Lic. em Biologia, Assistente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, no Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Quinta da Torre, 2825 MONTE DE CAPARICA.

(2). Professor Catedrático e Responsável do Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Quinta da Torre, 2825 MONTE DE CAPARICA
Telef: 2954464, Fax: 2954461.

proteger o aço contra os processos de corrosão e impedir um aumento de rugosidade. Esta é fundamentalmente motivada pela fixação de várias espécies de fauna e flora marinha. O aumento de rugosidade tem como consequência um incremento substancial no consumo de combustível. O copolímero organoestânico TBT utilizado como componente biocida nas tintas antivegetativas deu um grande contributo para o aumento de tempo de serviço dos barcos entre docagens. No entanto, preocupações ambientais levou à introdução de legislação para controlo da utilização deste tipo de antivegetativos, para embarcações inferiores a 25 metros (UNEP/FAO/WHO/IAEA, 1989). Estas embarcações, geralmente de recreio, passam muito tempo estacionárias em zonas de águas paradas (marinas ou docas) podendo a vida marinha ser afectada por pequenas concentrações de TBT dissolvidas na água e depositadas no fundo. O mesmo não acontece para embarcações de dimensões superiores uma vez que não foi provada qualquer ameaça ambiental, devido a circulação dos navois se efectuar no alto mar.

O TBT pode ser o composto mais tóxico que o Homem actualmente introduziu no ambiente marinho (COONEY & MAKKAR, 1989). Embora o TBT se possa concentrar nas camadas superficiais e sob a forma particulada, as concentrações de TBT nos sedimentos são triplas das presentes na coluna de água. Os sedimentos podem servir de "reservatórios" para os compostos tóxicos de estanho, afectando os organismos bentónicos a eles associados (COONEY & MAKKAR, 1989).

Este tipo de preocupações levaram os fabricantes a desenvolver antivegetativos de matriz insolúvel, auto polimentantes e ablativos isentos de estanho, que se aproximam, em comportamento, dos antivegetativos com TBT (CÔRTE-REAL, 1992). No entanto, os antivefetativos continuam a ser utilizados em estaleiros de reparação naval nacionais e internacionais.

A biomonitorização do tributil-de-estanho (TBT) na costa portuguesa a partir dos efeitos provocados em *H. reticulata* constitui, assim, o principal objectivo de um conjunto de trabalhos (PESSOA e OLIVEIRA, 1994, 1995a, 1995b) que se têm vindo a desenvolver no Centro litoral Português.

1.1. Estádios de evolução do imposex

FIORONI *et al.* (1991) e STROBEN *et al.* (1992a) esquematizam a evolução geral do imposex nos Prosobrânquios, destacando os apresentados por *Hinia reticulata* (L.). A Figura 1 esquematiza a evolução geral do imposex em *H. reticulata* de acordo com PESSOA & OLIVEIRA, 1995b:

Estádio 0 - Fêmea sem qualquer vestígio de pénis e/ ou canal deferente

Estádio 1 - Pénis sem canal, por detrás do tentáculo ocular direito. Na fase inicial deste estádio o pénis encontra-se reduzido a uma ligeira protuberância, posicionada por detrás do referido tentáculo.

Estádio 2 - Pénis seguido de um canal, por detrás do tentáculo ocular direito.

Estádio 3- Pénis com um canal o qual termina antes de atingir a abertura vaginal.

Estádio 4- Pénis com um contínuo canal deferente desde a sua base até à abertura vaginal.

Estádio 4.3- Pénis com um contínuo canal deferente desde a sua base, ultrapassando ligeiramente a abertura vaginal.

Estádio 4.7- Estádio final de desenvolvimento do imposex. Canal deferente ultrapassando o nível da abertura vaginal para atingir a face ventral do útero ("capsule gland").

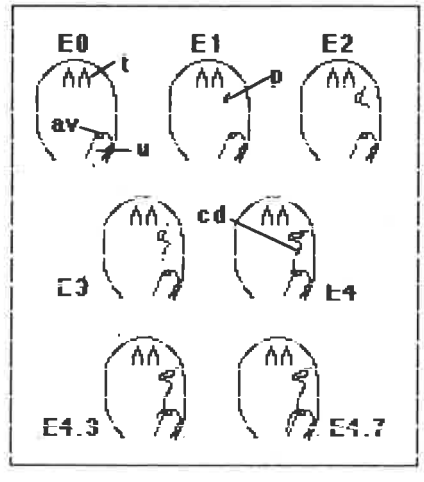


Fig 1 - *H. reticulata* . Estádios de evolução do imposex.
E0, E1, E2, E3, E4, E4.3, E4.7 - Estádios de evolucão do imposex;
cd- canal deferente; p- pénis; t- tentáculo; u- útero ("capsule gland")

Em *H. reticulata* não se verifica a ruptura do útero, nem o abortamento das cápsulas que contêm os ovos.

1.2. Parâmetros do imposex

O tamanho médio do "pénis" feminino relativamente ao masculino (RPS- "Relative Penis Size") constitui um dos parâmetros do imposex (BAILEY & DAVIES 1988).

$$RPS = \frac{\text{Tamanho médio do "pénis" feminino}}{\text{Tamanho médio do pénis masculino}} * 100 \qquad \text{(Eq 1)}$$

O cálculo do estádio médio de imposex (VDS- "Vas Deferens Sequence") constitui um índice valioso pelo qual se torna possível comparar o imposex nas diferentes populações (GIBBS *et al.* 1987):

$$VDS = \frac{\Sigma \text{ Estádios do imposex}}{\text{Número fêmeas da amostra}} . \qquad \text{(Eq 2)}$$

Os índices RPS e VDS constituem os principais parâmetros do imposex. Para além destes, podem-se ainda estimar a percentagem de fêmeas na população amostrada, a percentagem de fêmeas afectadas pelo imposex e ainda a proporção relativa de indivíduos jovens em relação à fracção adulta.

MATERIAL E MÉTODOS

As colheitas de *H. reticulata* efectuaram-se na zona intertidal, nas alturas de baixa- mar de grande amplitude, ao longo da bacia do Estuário do Sado (Ponta de Verde, Caldeira, Albarquel), Costa Bela (Figueirinha, Portinho da Arrábida), Costa do Sol (Caparica, Lagoa de Albufeira) e Costa da Galé (Vila Nova de Milfontes). Os exemplares foram colhidos ao acaso, seguindo-se um transepto imaginário ao longo da zona intertidal. Foram transferidos posteriormente para um aquário e vistos de imediato, para minimizar efeitos de transferência de meios.

Efectuaram-se medições do tamanho axial e altura da concha, com o auxílio de uma craveira (±0.02 mm). O peso (total e após a remoção da concha) foi obtido através de uma balança de precisão (±0.001 g). O animal foi removido da concha, quebrando-se esta cuidadosamente com um torno. Fez-se uma incisão longitudinal no bordo do manto do lado esquerdo do animal, o qual foi rebatido para expor o aparelho reprodutor. As dimensões dos pénis foram determinadas com a craveira, tanto para os machos como para as fêmeas. Mediu-se também, nos dois sexos, a espessura do canal deferente em três regiões (base do pénis, cavidade paleal e porção final do

canal), bem como os receptáculos seminais, recorrendo a um micrómetro. Os tamanhos dos úteros foram determinados com a craveira.

A determinação do sexo foi possível para todos os exemplares recolhidos.

Para a identificação das espécies seguiu-se GRAHAM (1988) e CAMPBELL & NICHOLLS (1979).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A TABELA I sumariza os parâmetros do imposex para os locais amostrados. Verifica-se que a percentagem de imposex apresentado pelas fêmeas foi em quase todos os locais de 100%, exceptuando, com uma certa evidência, Vila Nova de Milfontes.

TABELA I. Parâmetros de imposex: % Fêmeas afectadas, RPS e VDS.

Local	Data de amost.	Dim. amost.	% F	RPS (%)	VDS (%)	%F afec.
Figueirinha	27.04 (1994)	M 26 F 53	67.09	59.82	3.949	100
P. da Arrábida	27.05 (1994)	M 34 F 26	43.33	42.93	3.269	100
Albarquel	22.07 (1994)	M 38 F 51	57.14	75.50	3.989	97.4
Lagoa de Albufeira	25.09 (1994)	M 12 F 15	55.56	31.76	2.00	100
Caparica	06.11 (1994)	M 04 F 04	50.00	35.25	3.00	100
V. Nova de Milfontes	07.11 (1994)	M 43 F 37	46.25	44.20	2.189	94.6
Caldeira	19.12 (1994)	M 09 F 27	75.00	63.35	4.107	100
Ponta de Verde	19.12 (1994)	M 33 F 22	40.00	75.59	4.540	100
Caparica	01.04 (1995)	M 08 F 08	50.00	59.92	3.250	100
V. Nova de Milfontes	13.07 (1995)	M 31 F 43	58.11	21.46	1.250	62.8
V. Nova de Milfontes	28.10 (1995)	M 24 F 32	57.14	36.70	1.65	81.3
Caldeira	29.10 (1995)	M 21 F 18	46.15	81.07	4.094	100

O índice VDS apresenta um decréscimo à medida que o local amostrado se encontra mais afastado das eventuais fontes poluidoras (Fig 2).

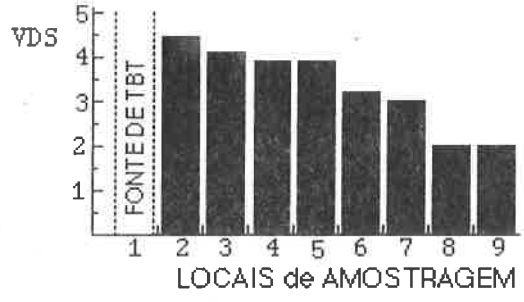


FIG 2 - *H. reticulat a* . Indice VDS em relação à localização da fonte poluidora. 1. Fonte poluidora; 2. Ponta de Verde; 3. Caldeira; 4. Albarquel; 5. Figueirinha; 6. Portinho da Arrábida; 7. Caparica; 8. Lagoa de Albufeira; 9. Vila Nova de Milfontes.

Na Figura 3 estabelece-se a comparação entre as amostragens de 1994 e de 1995, para a Caldeira (Estuário do Sado) e Vila Nova de Milfontes (Estuário do Mira). Na Caldeira (Estuário do Sado) os valores do índice VDS em 1994 e 1995 são muito semelhantes, indicando uma contínua exposição ao TBT por parte dos indivíduos do referido estuário.

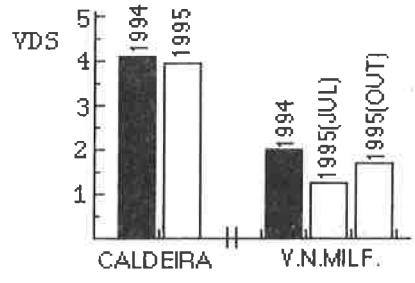


Fig. 3. *H. reticulata* - Comparação entre as amostragens de 1994 e 1995, em Caldeira (Estuário do Sado) e Vila Nova de Milfontes (Estuário do Mira).

Da referida figura, destaca-se uma redução notória do índice VDS em V. N. Milfontes. É curioso notar que na amostragem de Outubro de 95, este aumenta ligeiramente. Este facto pode ter a ver com a crescente actividade de embarcações de recreio na zona devido à época de férias.

A reprodução, em cativeiro, de populações provenientes da Caldeira e de Vila Nova de Milfontes, leva a supor que o imposex causa pouca

interferência no recrutamento e parece tratar-se de um fenómeno irreversível. Ensaios com *H. reticulata* provenientes da Caldeira (19.12.94), demonstraram que após 12 meses livres de exposição ao TBT, não houve sinais de regressão. O valor do índice manteve-se muito próximo do anterior (Tabela II). Este facto encontra-se de acordo com STROBEN *et al.* 1992 *in* STROBEN 1992.

TABELA II- *H. reticulata*. proveniente da amostragem da Caldeira em 19.12.94.

Data Observação	19.12.94	19.12.95
VDS	4.107	4.047

A espécie *H. reticulata* foi escolhida como bioindicadora porque:

a). É uma espécie abundante em ambos os locais amostrados;

b). apresenta uma distribuição geográfica mundial muito ampla;

c) é uma espécie de fácil colheita, quando encontrada na zona intertidal;

d) apresenta fraca mobilidade, provavelmente permanecendo no mesmo local ao longo de todo o seu ciclo de vida.

Encontra-se em estudo avaliar a eventual possibilidade do imposex ser transmitido às gerações seguintes, bem como a longevidade da espécie.

A importância de *H. reticulata* como futura espécie indicadora na detecção de TBT na costa portuguesa parece evidente, pelo que foi exposto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, S.K. & DAVIES, I.M. 1988. Tributyltin contamination around an oil terminal in Sullom Voe (Shetland). *Environmental Pollution* **55**, 161-172.

BRIGHT, D.A. & ELLIS, D.V. 1990. A comparative survey of imposex in northeast Pacific neogastropods (Prosobranchia) related to tributyltin contamination, and choice of a suitable bioindicator. *Canadian Journal of Zoology* **68**, 1915-1924.

BRYAN, G.W., BURT, G.R., GIBBS, P.E. & PASCOE, P.L. 1993. *Nassarius reticulatus* (Nassariidae: Gastropoda) as an indicator of tributyltin pollution

before and after TBT restrictions. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **73**(4), 913-929.

CAMPBELL, A.C. & NICHOLLS. J. 1979. *The Hamlyn Guide to the Seashore and Shallow Seas of Britain and Europe* . Hamlyn. London, New York, Sydney, Toronto. 320 pp.

COONEY, J.J. & MAKKAR, N.S. 1989. Interactions between organotins and aquatic microorganisms. *DECHEMA Biotechnology Conferences, 3 - VCH Verlagsgesellschalf*, 37-39.

CÔRTE-REAL, M.L. 1991. 5. Primários de espera e tintas antivegetativas. *Pesca e Navegação* **89**, 45-51.

EVANS, S.M., HAWKINS, S.T., PORTER, J. & SAMOSIR, A.M. 1994. Recovery of dogwhelk populations on the Isle of Cumbrae, Scotland following legislation limiting the use of TBT as antifoulant. *Marine Pollution Bulletin* **28**(1), 15-17.

FIORONI, P., OEHLMANN, J. & STROBEN, E. 1991. The pseudohermaphroditism of Prosobranchs; morphological aspects. *Zool. Anz.* **226**, 1-26.

GIBBS, P.E., BRYAN, G.W., PASCOE, P.L. & BURT, G.R. 1987. The use of dog-whelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin (TBT) contamination. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* **67**, 507-523.

GRAHAM, A. 1988. Molluscs: Prosobranch and Pyramidellid Gastropods. *Synopses of the British Fauna (New Series), nº2.* 662 pp.

PESSOA M.F. & OLIVEIRA, J.S. 1994. *Hinia* Leach (Gastropoda) como possíveis bioindicadores do TBT em Portugal.*II Congresso Ibérico de Biotecnologia*. Poster. Vilamoura. 1- 4 Outubro 1994.

PESSOA M.F. & OLIVEIRA, J.S. 1995a. Imposex em *Hinia reticulata* (L.). *Congresso Ibérico sobre Contaminação e Toxicologia Ambiental*. Poster. Coimbra. 5-8 Março 1995.

PESSOA M.F. & OLIVEIRA, J.S. 1995b. Estádios de Evolução do imposex em *Hinia reticulata* (L.) (Gastropoda). *8º Congresso do Algarve*.Vilamoura.7-9 Abril 1995. 439- 445.

SMITH, B.S. 1971. Sexuality in the American mud-snail, *Nassarius obsoletus* Say. *Proceedings of the Malacological Society of London* **39**, 377-378.

STROBEN, E. 1992. A survey of the organotin pollution on the French Atlantic coast with special reference to biomonitoring with prosobranchs. *Abstr. 11 Intern. Malacol. Congr.*, 94-95.

STROBEN, E., OEHLMANN, J., & FIORONI, P. 1992a. The morphological expression of imposex in *Hinia reticulata* (Gastropoda: Buccinidae): a potencial indicator of tributyltin pollution. *Marine Biology* **113** (4), 625-636.

STROBEN, E., OEHLMANN, J., & FIORONI, P. 1992b. *Hinia reticulata* and *Nucella lapillus* - Comparison of two TBT bioindicators. *Marine Biology* **114** (2), 289-296.

UNEP/FAO/WHO/IAEA (1989). Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series no. 33, Athens, UNEP.

METALOTIONINAS COMO BIOMARCADORES DE CONTAMINAÇÃO METÁLICA EM *Mytilus galloprovincialis* da COSTA ALGARVIA

L.M. MACHADO e M.J. BEBIANNO[1]

Resumo: O presente estudo teve como objectivo a determinação de metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) na parte edível de mexilhões, *Mytilus galloprovincialis* (4.5 - 5.5 cm) da Costa Algarvia. Pretendeu-se ainda determinar a influência de alguns deste metais na indução de metalotioninas nos mexilhões. Os resultados revelaram um aumento local nas concentrações de metais nos mexilhões próximo de zonas urbanas e de efluentes industriais. As zonas de influência do Rio Arade, do Estuário do Rio Guadiana e da Ria Formosa apresentaram as concentrações mais elevadas de metais. Os resultados permitiram também verificar a relação da concentração de metalotioninas com a concentração de Cd nos mexilhões.

Palavras-chave: biomarcadores, indicadores biológicos, metais pesados, mexilhões, metalotioninas.

1 - INTRODUÇÃO

Muitos compostos que afectam fortemente o ambiente marinho são tóxicos, persistentes e bioacumuláveis, como é o caso de alguns metais pesados (Medina *et al.*, 1990; Martin & Richardson, 1991). Estes últimos são considerados como prioritários nos programas de controlo da poluição marinha (Phillips & Rainbow, 1993).

Os metais pesados incluem um grande número de elementos metálicos presentes nos organismos marinhos. Alguns deles (Cu, Fe, Mn, Zn, entre outros) são essenciais ao correcto funcionamento do metabolismo, podendo ser tóxicos quando presentes em elevadas concentrações. Outros, como os não-essenciais ou sem função biológica estabelecida (Hg, Cd, Ni, entre outros) podem ser tóxicos mesmo quando presentes em concentrações reduzidas (Viarengo, 1985; Rainbow & Phillips, 1993).

Os mexilhões são frequentemente utilizados como bioindicadores de contaminação metálica dos ambientes marinhos, dado que apresentam uma forte tendência para acumularem metais pesados. Estes compostos têm grande afinidade para se ligarem a diferentes tipos de ligandos, principalmente proteínas. A ligação de metais a enzimas ou a outros compostos celulares revela uma relação directa da toxicidade com a

[1] Universidade do Algarve, UCTRA, Campus de Gambelas, 8000 Faro
Tel: (089) 800 900 Fax: (089) 818 353

concentração de metal (Nöel-Lambot *et al.*, 1980). Contudo, muitos bivalves têm a capacidade de desenvolver estratégias subcelulares de desintoxicação. Uma destas estratégias refere-se à síntese de proteínas de baixo peso molecular, conhecidas por metalotioninas, as quais, parecem estar fortemente relacionadas com a acumulação de Cd, Cu e Zn (Viarengo *et al.*, 1980; Viarengo, 1985; Bebianno & Langston, 1991, 1992; Bebianno *et al.*, 1992).

A monitorização dos níveis de metais nos ambientes costeiros e estuarinos é de grande importância, uma vez que as descargas de efluentes domésticos e industriais ocorrem, geralmente, nestas áreas. Na Costa Algarvia, os efluentes domésticos constituem a principal fonte de poluição. Nos últimos 50 anos, a faixa costeira tem sofrido forte pressão urbanística, devido ao desenvolvimento desenfreado do turismo. Por outro lado, o aumento da densidade populacional na época estival acentua as carências já existentes a nível de saneamento básico nesta região.

Programas de monitorização, baseados em análises químicas de contaminantes acumulados na parte edível de mexilhões, vulgarmente designados por "Mussel Watch Programme" (Goldberg *et al.*, 1978), têm sido efectuados em várias zonas costeiras do globo. Em Portugal, o primeiro exercício "Mussel Watch" foi efectuado em 1984 (Vale *et al.*, 1985).

Seguindo o princípio do "Mussel Watch", no presente estudo, utilizou-se o mexilhão *Mytilus galloprovincialis*, colhido em diferentes locais da Costa Algarvia, a fim de se identificarem possíveis áreas contaminadas por metais pesados. Pretendeu-se também relacionar as concentrações destes metais com os teores de metalotioninas, com o intuito de se avaliar a sua utilização como indicador bioquímico ou biomarcador para uma rápida detecção dos efeitos de exposição ao metal (Bebianno & Langston, 1991, 1992). Desta forma, foram determinados os níveis de Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn e as concentrações de metalotioninas na parte edível de mexilhões, *M. galloprovincialis*, colhidos em diferentes estações da Costa Algarvia.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Amostragem

Foram colhidos mexilhões, *M. galloprovincialis* Lmk., em 19 estações ao longo da Costa Algarvia (Fig. 1).

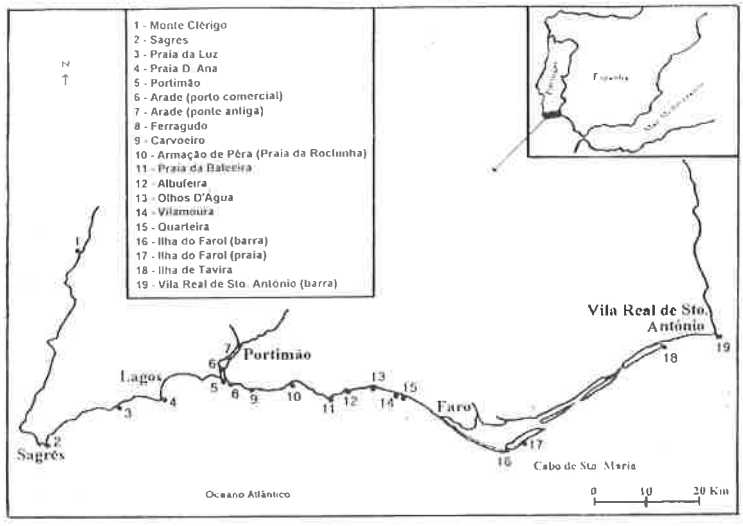


Figura 1 - Distribuição espacial das estações de amostragem na Costa Algarvia.

Foram colhidos 30 organismos da mesma classe de comprimento (45-55 mm, 1.08-2.66 g peso seco) no intertidal, em situação de marés vivas, para determinação das concentrações de metais (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) e de metalotioninas nos tecidos moles. Os organismos amostrados (Abril/Maio de 1994) encontravam-se no período que antecede a desova, com a maioria (91%) no Estado de Maturação III.

No laboratório, os organismos foram sujeitos a um período de 24 hs. de depuração para eliminar o conteúdo estomacal. O líquido intervalvar foi desprezado e os tecidos moles, sem bisso, foram analizados em triplicados de amostras compostas de 5 indivíduos.

A parte edível foi pesada e homogeneizada em três volumes de uma solução padrão, Tris-HCl 0.02M (pH 8.6), em banho de gelo. Foram retiradas subamostras para determinação da razão peso húmido/peso seco.

2.2 - Análise de metais pesados

As amostras dos tecidos secos foram digeridas por via húmida, segundo o método descrito por Bryan *et al.* (1985). As concentrações de cádmio (Cd),

cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni) e zinco (Zn) foram determinadas por Espectrofotometria de Absorpção Atómica (VARIAN-SpecrAA20) com chama. As concentrações de todos os metais são expressas em $\mu g\ g^{-1}$ de peso seco da parte edível.

2.3 - Análise de metalotioninas

O método de análise das concentrações de metalotioninas (MT) utilizado foi o descrito por Bebianno & Langston (1989). As concentrações de MT foram determinadas pelo método de adição padrão nas fracções citosólicas tratadas termicamente, utilizando Polarografia Diferencial por impulsos (Methrom 646) e expressas em $mg\ g^{-1}$ de peso seco do tecido homogeneizado. Para o efeito foi utilizado um padrão comercial de metalotionina MT-I de fígado de rato com uma concentração de $10\ mg\ l^{-1}$.

2.4 - Análise estatística

A análise estatística consistiu na aplicação do Teste Paramétrico de Tuckey ("Honestly Significant Different Tes") para testar diferenças entre pares de estações, relativas às concentrações de metais e metalotioninas. Foi ainda aplicado um método de classificação numérica, Análise de Agregação, em modo R, às concentrações de Cd, Cu, Zn e metalotioninas. Para esta análise foram aplicados os métodos de UPGMA e de coeficientes de correlação sobre a matriz dos dados standardizados.

3 - RESULTADOS

3.1 - Metais pesados

A variação espacial ao longo da Costa Algarvia das concentrações de Cd ($1.3 - 3.1\ \mu g\ g^{-1}$) encontra-se representada na Figura 2. Da sua observação, verifica-se que as concentrações mais elevadas deste metal foram encontradas nos mexilhões das estações 5, 16 e 17, as quais são significativamente diferentes das restantes ($p<0.05$).

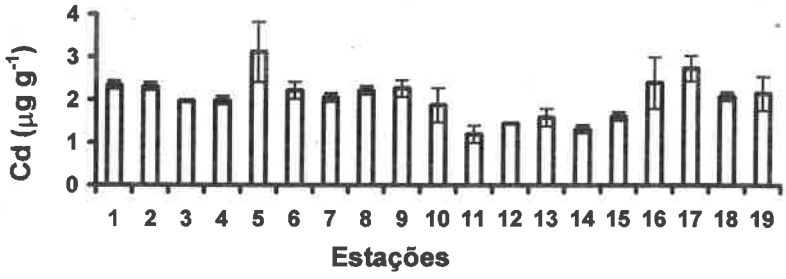


Figura 2 - Variação das concentrações de Cd (µg g^{-1}) em *M. galloprovincialis* da Costa Algarvia.

Da observação da Figura 3 e comparativamente à variação das concentrações de todos os metais em estudo (Figs 2, 4, 5, 6 e 7), verifica-se que as concentrações de Cu nos mexilhões são as que menos variam ao longo da Costa do Algarve (4.8 - 7.0 µg g^{-1}). Esta homogeneidade é confirmada pelo facto de apenas a concentração de Cu nos mexilhões da estação 19 diferir significativamente das restantes estações ($p<0.05$), correspondendo à concentração máxima encontrada para este metal.

Figura 3 - Variação das concentrações de Cu (µg g^{-1}) em *M. galloprovincialis* da Costa Algarvia.

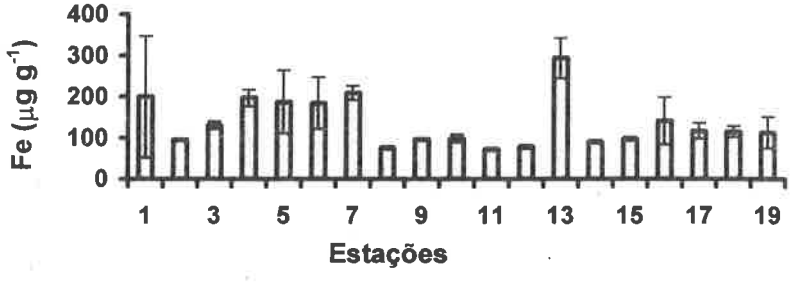


Figura 4 - Variação das concentrações de Fe (µg g^{-1}) em *M. galloprovincialis* da Costa Algarvia.

As variações das concentrações de Fe (72 e 294 μg g^{-1}) e Mn (3.1 - 15.5 μg g^{-1}) nos mexilhões da zona costeira algarvia são semelhantes (Figs. 4 e 5). No entanto, os teores de Fe das estações 4, 5, 6, 7 e 13 diferem significativamente das restantes (p<0.05), enquanto que no caso do Mn, as estações 4, 5, 6, 7 e 19 são significativamente diferentes (p<0.05). Da aplicação deste teste ao Fe e Mn, verifica-se uma diferença significativa para o Fe na estação 13 e para o Mn na estação 19.

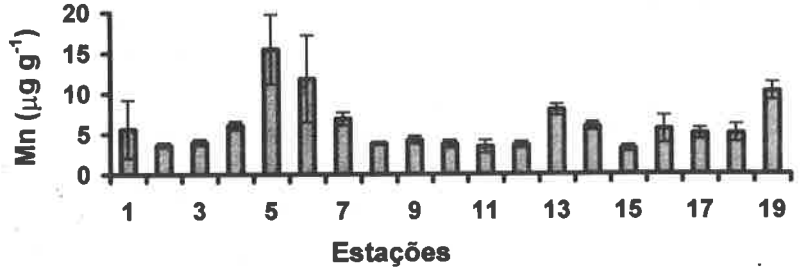


Figura 5 - Variação das concentrações de Mn (μg g^{-1}) em *M. galloprovincialis* da Costa Algarvia.

Na figura 6 encontram-se representadas as concentrações de Ni (0.37 - 0.77 μg g^{-1}). Os mexilhões da zona intermédia da Costa Sul de Portugal, nomeadamente entre as estações 3 e 10 e os da estação 13 apresentam as concentrações mais elevadas deste metal e diferem significativamente das restantes estações (p<0.05).

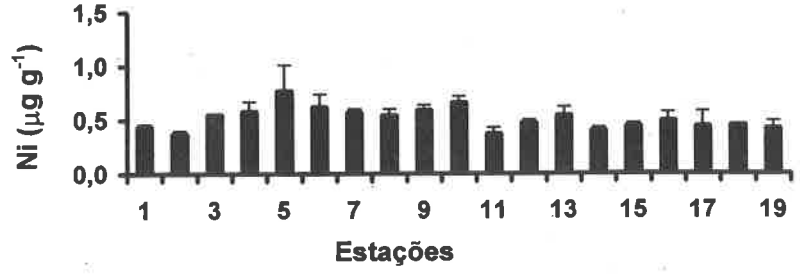


Figura 6 - Variação das concentrações de Ni (μg g^{-1}) em *M. galloprovincialis* da Costa Algarvia.

Ao contrário das concentrações de Cu, as concentrações de Zn detectadas nos mexilhões são as que apresentaram maior variabilidade ao longo da Costa Algarvia (189 - 398 μg g^{-1}) (Fig. 7). Embora a aplicação da ANOVA (p< 0.05) tenha revelado que existem diferenças significativas entre estações, a aplicação do teste de Tukey não evidenciou essas diferenças. Este tipo de

resultados para o Zn foi também encontrado por Hernandez *et al.* (1992). Segundo estes autores, a discordância entre estes dois tipos de análise estatística pode estar relacionada com o carácter mais restrictivo do Zn, em adição da variação de factores que podem afectar a acumulação deste metal nos mexilhões (temperatura, salinidade, pH, variação individual, etc.).

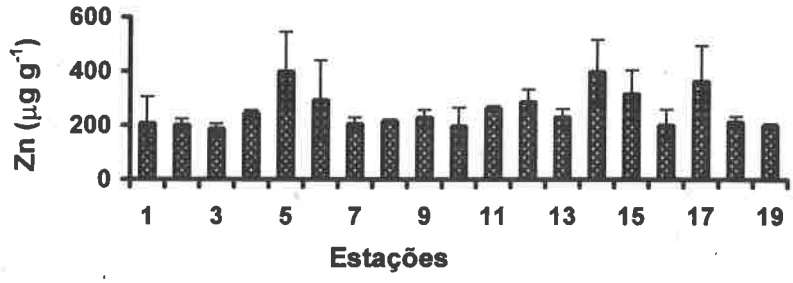


Figura 7 - Variação das concentrações de Zn (μg g^{-1}) em *M. galloprovincialis* da Costa Algarvia.

3.2 - Metalotioninas

A variação espacial das concentrações de MT detectadas nos mexilhões da Costa Sul de Portugal encontra-se representada na Figura 8. A estação 9 difere significativamente das estações 1, 2 e 16 ($p<0.05$), correspondendo a primeira estação à concentração de mínima de MT encontrada (3.6 mg g^{-1}) e as restantes às concentrações mais elevadas, apresentando a estação 16 o máximo de MT (13.0 mg g^{-1}).

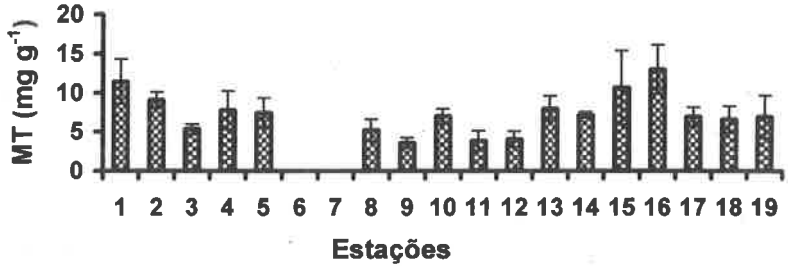


Figura 8 - Variação das concentrações de MT em *M. galloprovincialis* da Costa Algarvia.

Numa tentativa de se relacionar as concentrações de MT com as concentrações dos metais em estudo que podem induzir a síntese destas proteínas (Cd, Cu e Zn) e da aplicação da Análise de Agregação em modo

R, verifica-se que as concentrações de MT nos mexilhões apresentam maior correlacção com Cd e Cu (r=0.16), que com Zn (r=0.07).

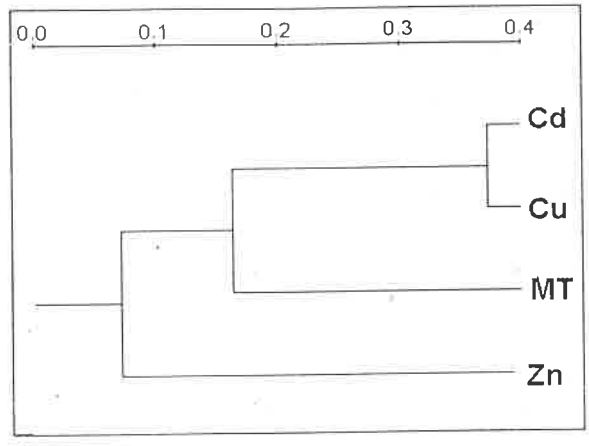


Figura 9 - Dendograma resultante da análise de agregação em modo R.

4 - DISCUSSÃO

As concentrações de Cd e Zn aumentaram nos últimos 10 anos, comparativamente às obtidas por Vale *et al.* (1985). No entanto, as concentrações de Cu, Fe, Mn e Ni revelaram uma redução. A Redução dos níveis destes metais parece estar relacionada com a diminuição da pluviosidade nos últimos anos. Consequentemente, a contribuição em metais de origem terrestre para o ambiente marinho por meio de escorrências tem também diminuído. Em adição, dado que apenas os níveis de Cd e Zn aumentaram nos últimos anos, a origem dos restantes metais parece estar relacionada com a influência da actividade agrícola, uma vez que muitos dos produtos utilizados na agricultura contêm metais pesados, os quais por infiltração nos solos e escorrência durante as épocas chuvosas, podem chegar ao mar. A diminuição de Cu pode ainda ser resulltado da proibição da sua utilização como antivegetativo nas pinturas dos barcos. Quanto ao Cd e ao Zn, o aumentos das suas concentrações parece ser consequência da actividade industrial e do desenvolvimento do turismo.

À excepção do Zn, os mexilhões da Costa Oeste apresentaram concentrações mais elevadas que os da Costa Este. Esta diferença pode estar relacionada com a influência de fenómenos naturais. De acordo com Goldberg & Martin (1983 *in* Wong *et al.*, 1983), a presença de metais pesados e outros poluentes afins junto a zona costeira pode, para além da influência humana, estar relacionada com a presença de fenómenos

naturais, como Upwelling. De facto, na Costa Oeste do Sul de Portugal ocorrem dois upwelling de águas mais frias e menos salinas durante o ano. Para além do factor salinidade, que pode influenciar a especiação dos metais pesados (Phillips, 1977;1980; Furness & Rainbow, 1990), o upwelling pode transportar para as águas superficiais da Costa Oeste, sedimentos contendo metais, dado que segundo Fiúza (s/d *in* JNICT & NMSC, 1980), estes upwelling transportam massas de água de profundidades entre 60 e 120 metros. Esta profundidades, por sua vez, correspondem a zonas de mar aberto, onde, segundo Warren (1981 *in* Waldichuk, 1985) se acumulam sedimentos finos, os quais apresentam maiores quantidades de metais adsorvidos. Desta forma, estes sedimentos podem, através do upwelling, ser transportados até à zona costeira, onde acabam por se transformar em autênticos reservatórios de poluentes adsorvidos. Estes últimos, por diferentes processos de hidrodinamismo podem, por sua vez, passar a diferentes formas biodisponíveis à acumulação em organismos marinhos. Importa aqui referir ainda que a Costa Oeste apresenta um regime de agitação marítima mais forte que o da Costa Este (Dias, 1988), o que favorece a mistura de massas de água, podendo permitir que muitos metais adsorvidos ao sedimento se tornem biodisponíveis aos organismos marinhos.

Os resultados obtidos dos níveis de metais nos mexilhões da Costa Sul de Portugal evidenciam o seu aumento próximo de zonas urbanas e de efluentes industriais. As zonas de influência do Rio Arade (estações 5, 6 e 7), do Sistema Estuarino-lagunar "Ria Formosa) (estações 16 e 17) e do Estuário do Rio Guadiana (estação 19) são, de um modo geral, as que apresentam níveis mais elevados de metais nos mexilhões.

Portimão (estação 5) é, de todas as estações, a que apresenta as maiores concentrações de metais pesados e como as concentrações, à excepção do Fe na estação 7, diminuem para montante do rio (estações 6 e 7), supõe-se que existam fonte(s) poluidora(s) próxima(s) da foz do Rio Arade.

As concentrações de metais apresentam-se na ordem decrescente: Zn > Fe > Mn > Cu > Cd > Ni. Os mexilhões da Costa do Algarve revelam contaminação de Cd e Zn, dado que as concentrações destes metais estão acima dos valores recomendados pelo "Food Standard Committee" (Talbot & Chegwidden, 1982).

As concentrações de MT nos mexilhões da Costa Algarvia revelaram maior correlação com as concentrações de Cd e Cu, que com as de Zn. Desta forma, e para uma rápida detecção da acumulação de Cd e Cu nos mexilhões, a concentração de MT poderia ser considerada como um bom biomarcador destes dois metais nos mexilhões da Costa Algarvia.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEBIANNO, M.J. & LANGSTON, W.J. 1989 - Quantification of metallothioneins in marine invertebrates using differential pulse polarografy. *Portugalie Electroquimica Acta* **7**, 59-64.

BEBIANNO, M.J. & LANGSTON, W.J. 1991. Metallothionein induction in *Mytilus edulis* exposed to cadmium. *Mar. Biol.* **108**, 91-96.

BEBIANNO, M.J. & LANGSTON, W.J. 1992. Metallothionein induction and cadmium binding in *Mytilus galloprovincialis*. *Comp. Bioch. Phisiol.* **103C**, 79-85.

BEBIANNO, M.J.; LANGSTON, W.J. & SIMKISS, K. 1992. Metallothionein induction in *Littorina littorea* (Mollusca: Prosobranchia) on exposure to cadmium. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* **72(2)**, 329-342.

BRYAN, G.; LANGSTON, W.; HUMMERSTONE, L. & BURT, G. 1985. A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators. *Mar. Biol. Assoc. U. K. (Occasional Publication)* **4**. England. 92p.

DIAS, J.M. 1988. Aspectos geológicos do litoral algarvio. *Geonovas (Lisboa)* **10**, 113-128.

FURNESS, R.W. & RAINBOW, P.S. 1990. *Heavy metals in marine environment*. CRC Press Inc. Boca Raton. Florida. pp. 67-121.

GOLDBERG, E.; BOWEN, V.; FARRINGTON, J.; HARVEY, G.; MARTIN, J.; PARKER, P.; RISEBROUGH, R.; ROBERTSON, W.; SCHNEIDER, E. & GAMBLE, E. 1978. The Mussel Watch. *Environ. Conserv.* **5(2)**, 101-125.

HERNANDEZ, H.; PASTOR, A.; GISBER, M.; ANSUATEGUI, J. & SERRANO, R. 1992. Biomonitoring of heavy metal distribution in the Western Mediterranean area of Spain. *Mar. Poll. Bull.* **24(10)**, 512-515.

JUNTA NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA & NATO MARINE SCIENCES PANEL. 1980. Actual problems of oceanography in Portugal. *Seminar, Lisbon on 20 and 21th November 1980.* 258p.

MARTIN, M. & RICHARDSON, B. 1991. Long term contaminant biomonitoring: views from Southern and Northern hemisphere perspectives. Mar. Poll. Bull. **22(11)**: 533-537.

MEDINA, J.; ANSUÁTEGUI, J.; CONESA, M. & HÉRNANDEZ, F.H-. 1990. Heavy metal concentrations in some marine organisms from the Mediterranean Sea (Castellón, Spain): metal accummulation in different tissues. *Ent. Mar.* **54(2)**, 113-129.

NÖEL-LAMBOT, F.; BOUQUEGNEAU, J. & DISTECHE, 1980. Some mechanisms promoting or limiting bioaccumulation in marine organisms. *ICES CM 1980/E* **39**, 183-208.

PHILLIPS, D.J. 1977. The commom mussel *Mytilus edulis* as an indicator of trace metals in Scandinavian waters. I. Zinc and cadmium. *Mar. Biol.* **43**: 283-291.

PHILLIPS, D.J. 1980. *Quantitative aquatic biological indicators*. Mellanby, K. (Ed.). Pollution Monitoring Series. Applied Science Publishers Ltd. London.

PHILLIPS, D.J. & RAINBOW, P.S. 1993. *Biomonitoring of trace aquatic contaminants*. Elsevier Science Publishers Ltd. England.

TALBOT, V. & CHEGWIDDEN, A. 1982. Cadmium and other heavy metal concentrations in selected biota from Cockburn Sound, Western Australia. *Australian J. Mar. and Freshwaters Researchs* **33**: 779-988.

VALE, C.;FERREIRA, A.; CORTESÃO, C.; BARROS, M., CASTRO, O. & MENDES, R. 1985. A Mussel Watch in the Portuguese Coast, 1984. *ICES C.M. 1985/E* **18**.12p

VIARENGO, A.; PERTICA; M.; MANCINELLI, G. ZANICHI, G. & ORUNESU, M. 1980. Rapid induction of copper-binding proteins in the gills of metal exposed mussels. *Comp. Biochem. Physiol.* **67C**, 215.

VIARENGO, A. 1985. Biochemical effects of trace metals. *Mar. Poll. Bull.* **16(49)**, 153-158.

RAINBOW, P.S. & PHILLIPS, D.J. 1993. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Mar. Poll. Bull.* **26(11)**, 593-601.

WALDICHUK, M. 1985. Biological availability of metals to marine organisms. *Mar. Poll. Bull.* **16(1)**: 7-11.

WONG, C.; BOYLE, E.;BRULAND, K.; BURTON, J. & GOLDBERG, E. 1983. *Trace metals in sea water*. Nato Conference Series, Series IV: Marine Sciences. Plenum Press. New York. 920p.

EXTRACÇÃO DE MICRONUTRIENTES CATIÕES DO SOLO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA SUA BIODISPONIBILIDADE. ESTUDO COMPARATIVO DE 4 MÉTODOS

COSTA, A.S.V.; FERNANDES, R.M.C. [1]

A análise química de terra é um método de avaliação da fertilidade do solo, consistindo na extracção química de elementos e seu doseamento, no sentido de avaliar as quantidades «bioassimiláveis» pelas culturas. Os teores do solo e a sua relação com as quantidades absorvidas pelas plantas constitui um dos processos da sua calibração. A utilização de soluções de extracção simultânea de vários elementos conduz a economias de tempo, reagentes e trabalho. Nos laboratórios do Ministério de Agricultura têm sido utilizados os métodos de Lakanen (Lak), para extracção de Fe, Mn, Zn e Cu e Égner-Riehm (AL), para o P, K e Mg, pelo que se procedeu a um estudo comparativo entre aqueles dois métodos e os do DTPA e Mehlich3 (M3). O método AL, apresenta correlações elevadas e altamente significativas com o método Lak, r=0,872***, r=0,860***, r=0,749*** e r=0,947***, respectivamente para o Fe, Mn, Zn e Cu; com o método M3, r=0,911***, r=0,803*** e r=0,931***, respectivamente para o Mn, Zn e Cu. A melhor correlação com o DTPA foi obtida com o Cu, (r=0,971***) e, a mais baixa, com o Zn (r=0,522***). A absorção de Zn e Cu pelo milho apresentou as correlações mais elevadas com o método AL. Os resultados obtidos sugerem que o método AL poderá ser utilizado para a extracção de Fe, Mn, Zn e Cu.

Palavras chave: micronutrientes, teor de nutriente, análise do solo, métodos.

1 - INTRODUÇÃO

A análise química, tanto do solo como das plantas, é uma técnica utilizada para estimar a biodisponibilidade dos nutrientes do solo. Os dois métodos baseiam-se, contudo, em princípios diferentes. No primeiro, a extracção química do elemento segue as leis da química, enquanto a absorção dos nutrientes pela planta é governada por processos bioquímicos e pela fisiologia da planta. Um método fiável químico implica, necessariamente, que as fracções do nutriente extraído estejam correlacionadas com a absorção desse mesmo nutriente pelas plantas. Havendo inúmeros factores do solo que afectam os dois processos, como o pH, a capacidade de troca catiónica, o teor

[1] Engºs agrónomos. Investigador auxiliar e Técnico superior de 1ª classe respectivamente, do Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (LQARS). Tapada da Ajuda. Apartado 3228. P - 1306 Lisboa codex.

de matéria orgânica, etc, é díficil afirmar que um dado método é melhor que outro na generalidade dos casos .

Os estudos sobre micronutrientes em Portugal só a partir dos fins da década de sessenta começaram a ser estudados de forma sistemática [12]. Os métodos utilizados não foram, no entanto, calibrados com a absorção pelas plantas, tendo o Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (LQARS) adoptado o método de Lakanen [4], para extracção do ferro, manganês, zinco e cobre, dada a sua recomendação como método de referência no Research Network on Trace Elements da FAO-Europe, que o passou a utilizar em estudos a nível mundial [11].

Os métodos de extracção simultânea de vários nutrientes apresentam vantagens de economia de tempo, trabalho e reagentes, factores de relevo quando os laboratórios de análises de terra e recomendações de fertilização contam por centenas o número de amostras de terra analisadas diariamente. Neste sentido, o LQARS tem procurado estudar a utilização de métodos de extracção de nutrientes que, a par de uma boa correlação com a absorção pelas plantas, permitam a extracção simultânea de vários elementos, tanto macro como micronutrientes [2] [9].

O método de Égner-Riehm (1958) [10], conhecido pelo método do lactato de amónio (AL), é utilizado no LQARS para extracção de P, K, Ca e Mg, tendo-se vindo a estudar a possibilidade da sua utilização para a extracção simultânea de outros elementos [1] [2], nomeadamente os micronutrientes ferro, manganês, zinco e cobre.

Com o presente trabalho pretende-se comparar a extracção de Fe, Mn, Zn e Cu, pelo método de Égner-Riehm, já referido, com os métodos de Lakanen [4], Mehlich [7] e DTPA [5], através de um estudo laboratorial, fazendo-se ainda referência ao estudo de calibração através de ensaios em vasos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Métodos químicos

Os métodos químicos ensaiados diferem pela constituição da solução extractiva respectiva, pela proporção entre o peso da amostra de terra e o volume da solução e pelo tempo de agitação.

Método do lactato de amónio *(Riehm, 1958) -AL*

A solução extractiva é constituída pela mistura de lactato de amónio ($CH_3CHOHCOONH_4$) - 0,1 N + ácido acético (CH_3COOH) - 0,4 N, ajustada a pH 3,65. A proporção terra : solução utilizada foi de 1/20 (p/v) (2 g de terra/40 ml de solução) e o tempo de agitação de 2 h.

Método Mehlich 3 *(Mehlich, 1984)- M3*

A solução extractiva é constituída pela mistura de ácido acético (CH_3COOH) - 0,2 N + nitrato de amónio (NH_4NO_3) - 0,25 N + fluoreto de amónio (NH_4F) - 0,015 N + ácido nítrico (HNO_3) - 0,013 N + ácido etilenodiaminatetraacético [($HOOCCH_2)_2$ NCH_2CH_2N $(CH_2COOH)_2$] - 0,001 M, ajustada a pH 2,50. A proporção terra:solução utilizada foi de 1/10 (p/v) (2,5 g de terra / 25 ml de solução) e o tempo de agitação de 5 minutos.

Método do acetato de amónio - EDTA *(Lakanen e Erviö, 1971) - Lak*

A solução extractiva é constituída pela mistura de ácido acético (CH_3COOH) - 0,2 N + acetato de amónio (NH_4CH_3COO) - 0,5 M + ácido etilenodiaminatetraacético - EDTA [($HOOCCH)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$] - 0,02 M, ajustada a pH 4,65. A proporção terra:solução utilizada foi de 1/5 (p/v) (2 g de terra/20 ml de solução) e o tempo de agitação de 2 h.

Método de DTPA - $CaCl_2$ - TEA *(Lindsay e Norvell, 1978) - DTPA*

A solução extractiva é constituída pela mistura de ácido dietilenotriaminapentaacético - DTPA [$(HOCOCH_2)_2$ NCH_2CH_2N $(CH_2COOH)_2$] - 0,005 M + cloreto de cálcio ($Ca\ Cl_2$) - 0,01 M + trietanolamina - TEA [$(HOCH_2CH_2)_3N$] - 0,1 M, ajustada a pH 7,30. A proporção terra:solução utilizada foi de 1/2 (p/v) (2 g de terra / 20 ml de solução) e o tempo de agitação de 2 h.

As extracções foram realizadas em duplicado, sendo o doseamento dos elementos em causa efectuada por espectrofotometria de absorção atómica, nos extractos obtidos.

As amostras de terra foram caracterizadas quanto ao $pH_{(H2O)}$ que foi determinado potenciometricamente em suspensão solo:água de 1:2,5 (10 g de terra/25 ml de água; ao teor da matéria orgânica (MO), resultante da multiplicação de 1,724 pelo teor de carbono determinado pelo método de Walkley-Black modificado [13]; à capacidade de troca catiónica (CTC), pelo método de Mehlich [6].

2.2. Solos

O material de estudo consistiu em 39 amostras de solos de diferentes famílias, colhidas na camada arável (0 a 20 cm), em várias regiões do país submetidos a cultivo com culturas diversas. No Quadro I apresenta-se a distribuição de frequência das amostras por classes relativas a algumas das características que maior influência exercem na libertação e retenção de catiões no solo. No Quadro II apresentam-se, de forma mais pormenorizada, algumas das características das amostras estudadas com ensaios em vasos. Nestes ensaios, realizados ainda só com um pequeno número de amostras - pelo que se lhes faz apenas uma ligeira referência - utilizaram-se vasos e carros bancada Kick-Brauckmann, e um esquema subtractivo, tendo-se utilizado o milho como planta indicadora.

Quadro I - Distribuição de frequência das amostras de solos estudadas por classes de $pH_{(H2O)}$, teores de matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiónica (CTC).

		Classes de $pH_{(H2O)}$				
		≤5,5	5,6 - 6,5	6,6 - 7,5	>7,5	4,5 -8,2
Teor de MO	%					
≤1	%	2	2	3	2	9
1,1 - 2,5	%	3	9	2	6	20
>2,5	%	8	1	1	0	10
Intervalo de variação		0,6-6,3	0,6-3,7	0,9-2,8	1,0-2,1	0,6-6,3
CTC	$cmol(+)\ kg^{-1}$					
≤9,0	$cmol(+)\ kg^{-1}$	3	2	0	0	5
9,1 - 14,0	$cmol(+)\ kg^{-1}$	6	5	0	0	11
14,1-20,0	$cmol(+)\ kg^{-1}$	3	4	2	4	12
>20	$cmol(+)\ kg^{-1}$	1	1	5	4	11
Intervalo de variação		3,1-24,45	6,1-21,1	15,1-40,3	16,3 -32,6	3,1- 40,3
Total das amostas		13	12	6	8	39

2.3. Métodos estatísticos

Na interpretação dos resultados utilizou-se a análise de variância e o teste de Tukey para comparação de médias entre métodos, tendo-se ainda procedido às análises de correlação linear simples e regressão linear múltipla, para relacionar entre si os teores de Fe, Mn, Zn e Cu extraidos pelos vários métodos e sua absorção pelas plantas.

QUADRO II.- Características das amostras estudadas com ensaios em vasos e absorção média de Zn, Mn e Cu, pelo milho.

Tipo de solo	pH	Text	MO (%)	CTC cmol(+) kg -1	Zn_{abs} mg vaso-1	Mn_{abs} mg vaso-1	Cu_{abs} mg vaso-1
Mng	4,62	FA	6,29	12,86	1,77	9,96	0,52
A	5,11	FAL	3,22	15,80	4,08	14,22	0,92
Mng	4,50	FA	3,28	10,51	1,85	3,83	0,84
Sb	5,15	F	2,52	11,80	2,19	4,11	0,42
Cbc	7,50	ArgL	1,81	32,45	1,67	5,49	0,64
Px	5,65	F	2,21	11,56	2,12	13,26	0,76
Asac	7,70	FAL	0,95	23,55	2,01	4,96	0,68
Ap	5,45	A	0,83	3,33	3,02	30,16	0,68
Pg	5,70	FA	3,14	12,24	2,32	4,99	0,45
Pg	4,55	FA	1,33	7,27	0,69	4,37	0,21
Ac	7,90	FA	1,62	14,41	0,32	3,34	0,37
Pc	8,13	CalF	1,63	14,18	1,01	2,58	0,49

F = franco; A = arenoso; L = limoso; Arg = argiloso; Cal = calcário; abs = absorvido

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de extracção pelos quatro métodos em estudo constam do Quadro III, ali figurando igualmente os respectivos intervalos de variação. No Quadro IV constam as correlações encontradas entre os teores dos vários elementos obtidos por aqueles métodos e algumas características do solo, bem como as equações de regressão do método AL como variável dependente do método Lak.

A extracção média de ferro mais elevada foi obtida com o método M3, apresentando o DTPA o valor mais baixo, diferindo significativamente ($p \leq 0,05$) dos restantes. O método AL não se mostrou estatisticamente diferente dos métodos M3 e Lak. O DTPA, que é tamponizado a pH 7,30, apresenta um equilibrio com o $CaCO_3$ que é estabelecido a níveis de concentração de CO_2 cerca de dez vezes superiores aos da atmosfera [5], não dissolvendo os carbonatos, evitando deste modo a libertação dos nutrientes que não se encontram, normalmente, disponíveis para as plantas naquele tipo de solos. Os métodos AL, Lak e M3, tamponizados a valores de pH mais baixo, dissolvem, naturalmente, parte daqueles carbonatos, extraindo, desta forma, fracções diferentes deste e outros elementos[2]. Note-se que o autor do método M3[7] não faz referência à sua utilização para a extracção de ferro.

A correlação mais elevada entre os teores de Fe verifica-se entre os métodos AL e Lak, r=0,872***, Contrariamente ao que seria de esperar, as

correlações do Fe extraído pelos vários métodos com o pH não são significativas, embora a solubilidade do ferro, tal como a dos outros micronutrientes catiões, seja dependente do pH [8]. A correlação com a matéria orgânica assume algum significado com o método M3, embora não seja significativa.

A extracção de Mn apresenta os teores médios mais elevados com o método Lak, pertencendo os mais baixos ao DTPA. Há diferenças significativas entre os métodos, diferindo significativamente o método do DTPA dos restantes. As correlações entre os vários métodos são, na generalidade, superiores às encontradas com a extracção de Fe. A mais elevada verifica-se entre os métodos AL e M3, com r = 0,911*** e a mais baixa entre os métodos Lak e DTPA. O método Lak apresenta uma correlação significativa com o pH, (r = 0, 467 **) e CTC (r = 0, 557***).

O método DTPA é aquele que apresenta os teores médios de extracção de zinco mais baixos, tal como nos casos do Fe e Mn, diferindo significativamente de todos os outros, que são iguais entre si. As correlações mais elevadas verificam-se entre os métodos AL e M3, com r = 0,803***, apresentando o AL e Lak um valor de r = 0,749***. As correlações com o pH, MO e CTC são praticamente nulas. Mehlich [7], verificou que a inclusão do EDTA na solução extractiva conduzia a um aumento da extracção de Zn com o aumento dos teores de matéria orgânica, facto que parece não se verificar no conjunto das amostras estudadas.

Quadro III.- Valores médios de extracção de Fe, Mn, Zn e Cu e comparação de médias

Elemento	Método	Média		Valores absolutos	
				Mìn	Máx
Fe	AL	129,63	ab	15,00	729,00
	M3	147,27	a	29,00	642,00
	Lak	97,81	b	13,00	427,00
	DTPA	45,91	c	5,80	160,00
Mn	AL	111,42	a	8,00	370,00
	M3	111,72	a	10,00	438,00
	Lak	146,67	a	12,00	565,00
	DTPA	53,41	b	3,70	391,50
Zn	AL	2,574	a	0,20	6,10
	M3	2,788	a	0,40	7,56
	Lak	2,741	a	0,50	7,20
	DTPA	1,579	b	0,36	4,00
Cu	AL	3,140	c	0,07	33,00
	M3	7,782	a	0,18	43,55
	Lak	7,531	ab	0,23	44,07
	DTPA	4,040	bc	0,20	28,40

Médias seguidas de letras iguais não diferem entre si significativamente (P≤0,05)

Os teores médios de cobre extraível mais elevados correspondem, mais uma vez, ao método M3, apresentando o AL os teores médios mais baixos, diferindo dos métodos M3 e Lak. As correlações entre os vários métodos são, no caso deste elemento, bastante mais elevadas (r>0,94) que as encontradas com os outros três elementos. No caso do cobre parece, assim, que os quatro métodos extraem proporcionalmente as mesmas fracções de Cu do solo.

Em estudo sobre a toxicidade do cobre em solos de vinha[3], relacionou o Cu extraído pelos métodos AL e Lak, tendo encontrado correlações altamente significativas, tendo as rectas de regressão coeficientes de determinação da ordem dos 90%. Verificou-se ainda que os dois métodos estavam altamente correlacionados com os teores de Cu total do solo a várias profundidades.

As correlações encontradas entre o Zn e Cu, absorvidos pelo milho, e os teores do solo, constam do Quadro V. Apenas a correlação do Zn absorvido e o Zn extraído pelo método AL, embora com um nível de significância relativamente baixo, apresenta significado do ponto de vista biológico, sendo a correlação entre o Zn absorvido e o pH negativa. A introdução desta variável na equação de regressão melhora ligeiramente o coeficiente de determinação. A introdução de logarítmos eleva aquele coeficiente para R^2=73,5%, isto é, cerca de 74% da variação do Zn absorvido pelo milho pode ser explicada pelo seu teor no solo, extraído pelo método AL e considerando o $pH_{(H2O)}$. A introdução da variável MO eleva ligeiramente a-

QUADRO IV.- Coeficientes de correlação linear simples dos teores de Fe, Mn, Zn e Cu extraídos pelos métodos ensaiados e algumas características do solo e equações de regressão entre os métodos AL e Lak (n=39)

		M3	Lak	DTPA	pH	MO	CTC
Fe	AL	0,644***	0,872***	0,606***			
	M3		0,667***	0,708***		0,418	
	Lak			0,635***			
Mn	AL	0,911***	0,860***	0,626***	0,302		0,401
	M3		0,840***	0,712***			0,342
	Lak			0,415	0,467**		0,553***
Zn	AL	0,803***	0,749***	0,522***			
	M3		0,743***	0,603***			
	Lak			0,448			
Cu	AL	0,931***	0,947***	0,972***			
	M3		0,963***	0,971***			
	Lak			0,986***			

Fe_{AL} = 51,5097 + 0,9529 Fe_{Lak}	R^2 = 76,06 % ***
Mn_{AL} = 11,4329 + 0,6117 Mn_{Lak}	R^2 = 76,62 % ***
Zn_{AL} = 0,3303 + 0,8603 Zn_{Lak}	R^2 = 56,07 % ***
Cu_{AL} = - 1,6961 + 0,6359 Cu_{Lak}	R^2 = 89,71 % ***

* - P≤0,05; ** - P≤0,01; *** - P≤0,001

-quele coefeciente passando a R^2=79,8 %. Refira-se, a propósito, que o milho é uma planta adequada para estudos com Zn, o mesmo se não podendo dizer para o caso dos outros micronutrientes catiões. A utilização de outra planta indicadora, como por exemplo a cevada, para os estudos com Mn e Cu é, assim, fundamental. Note-se que, nos ensaios de calibração com plantas, não foi considerado o ferro.

Quadro V - Coeficientes de correlação linear simples entre o Zn e Cu absorvidos pelo milho e os teores extraídos pelos vários métodos e algumas equações de regressão do Zn (n=12)

	Métodos	Zn_{abs}	$LnZn_{abs}$	$LnCu_{abs}$	pH	MO
Zn	AL	0,734 NS			- 0,499 NS	0,551 NS
	M3	0,413 NS				
	Lak	0,427 NS				0,560 NS
	DTPA	0,542 NS			- 0,531 NS	0,750***
LnZn	AL		0,840***			
	M3		0,577 NS			
	Lak		0,571 NS			
	DTPA		0,535 NS			
Zn abs					- 0,548 NS	
LnCu	AL			0,612 NS		
	M3			0,581 NS		
	Lak					
	DTPA			0,413 NS		

Zn_{abs} = 2,200 - 0,219 pH + 0,358 Zn_{AL} — R^2 = 50,0 % **

Zn_{abs} = 3,122 - 0,317 pH - 0,235 MO + 0,460 Zn_{AL} — R^2 = 58,5 % **

Ln Zn_{abs} = 0,622 - 0,122 pH + 0,696 Ln Zn_{AL} — R^2 = 73,5 % ***

Ln Zn_{abs} = 1,241 - 0,183 pH - 0,126 MO + 0,8 Ln Zn_{AL} — R^2 = 79,8% ***

NS - não significativo; ** - P≤0,01; *** - P≤0,001; Ln - logaritmo neperiano; abs = absorvido

4. CONCLUSÕES

O trabalho realizado revelou diferenças significativas entre os vários métodos na extracção de Fe, Mn, Zn e Cu. O método DTPA deu origem aos menores teores médios extraíveis de Fe, Mn e Zn e, o método AL, aos menores teores médios de Cu. Os valores médios mais elevados de Fe, Zn e Cu foram obtidos pelo método M3 e os de Mn com o Lak.

O método AL está altamente correlacionado com todos os outros métodos na extracção de Fe, Mn, Zn e Cu, sendo os coeficientes de correlação particularmente elevados no caso do método M3.

O método AL apresenta as melhores correlações com o Zn e Cu absorvidos pelo milho o que indica, não obstante o reduzido número de

ensaios, que poderá vir a ser utilizado para a extracção dos micronutrientes catiões, para efeitos de avaliação do estado de fertilidade do solo e recomendações de fertilização, em substituição do método Lak.

É necessária a continuação da investigação nesta área, em especial no tocante à calibração dos métodos, recorrendo a ensaios em vasos e de campo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores manifestam o seu sincero agradecimento às analistas Ana Barros e Ana Pires, pela colaboração prestada na realização das inúmeras análises efectuadas. À Engª Agronª. Fátima Calouro o seu agradecimento pelo apoio na interpretação estatística dos resultados. Agradecimentos são ainda devidos ao apoio prestado pela Engª Agronª. Cristina Sempiterno pela ajuda na realização de alguns ensaios em vasos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] COSTA, A.S.V.C. 1987. Projecto 86 - Estudo e calibração de métodos analíticos para avaliação da fertilidade do solo e recomendações de fertilização. LQARS, Lisboa, 15 pp.

[2] COSTA, A.S.V.C.; FERNANDES, R.M.C.; CALOURO, F.; TORRES, M.O.P.. 1995. Determinação dos teores de magnésio e recomendações de fertilização no cultivo de pastagens e forragens. Com. à XVI Reunião de Primavera da Soc. Port. Past. e Forragens. Luso, Maio de 1995.

[3] DIAS, R.M.S. 1995. Estudo da contaminação com cobre dos solos de vinha das regiões do Dão e do Ribatejo e Oeste. Dissertação para efeitos de prestação de prova de mestrado. Univ.Téc. de Lisboa. ISA. 97 pp.

[4] LAKANEN, E.; ERVIÖ, R. 1971. A comparsion of eight extractants for determination of plant available micronutrients in soils *Acta Agr. Fenn.* **123**, 223-232.

[5] LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A., 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 421-428.

[6] MEHLICH, A. 1953. Rapid determination of cation and anion exchange properties and pH of soils. Assoc. of Offic. Agricult. Chemists - *J. of ADAC* **36** (2), 445-457.

[7] MEHLICH, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Comun. in Soil Science and Plant Anal.* **15** (12), 1409 - 1416.

[8] MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. 1987. *Principles of plant nutrition*. 4th ed. Worblaufer, Bern, Int. Potash Institut. 687 pp.

[9] NOGUEIRA, M.G.B. 1971. Correlações entre as fracções do fósforo inorgânico do solo e o fósforo extraído por alguns métodos. *Rev. Agron.* **54** (1), 125-145.

[10] RIEHM, E. 1958. Die ammoniumlaktatessigsaure - Methode zur Bestimungder Leichtloslichen Phosphorsaure in Karbonathaltigen Boden. *Agrochimica* **3**, 49-65.

[11] SILLANPÄÄ, M. 1982. Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study. Roma. *FAO Soils Bulletin* **48**, 444 pp.

[12] TEIXEIRA, A.J.S. *et al.* 1971. Soil micronutrients map of Portugal. *Agronomia Lusitana* **31**, 293-304.

[13] WALKLEY, A. 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic matter in soils - effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science* **63**, 251-264.

PERFIS DE NUTRIENTES EM AMBIENTES SEDIMENTARES COSTEIROS. RELAÇÃO COM NÍVEIS DE POLUIÇÃO ORGÂNICA.

S. CAEIRO[1], A. P. MUCHA[2], M. H. COSTA [3], M. A. ESTEVES[4], A. DUARTE[5]

RESUMO

Este trabalho consistiu no estudo de 3 estações no Estuário do Sado e 1 na Ria de Aveiro, caracterizadas por diferentes níveis de energia e contaminação orgânica. Foi analisada a variação sazonal, ao longo de um ano de amostragem, dos perfis verticais referentes aos parâmetros de caracterização *standard*, sulfuretos e nutrientes dissolvidos. A análise dos dados permitiu verificar não só a diferença de comportamento entre os três tipos de sedimentos como uma clara distinção entre o ambiente sedimentar e a água. É evidente a acumulação de nutrientes, como a $N\text{-}NH_4$ e os PO_4, e de sulfuretos, nos sedimentos, caracterizada por uma elevada variabilidade temporal e espacial (18 a 586 μmol/l para a $N\text{-}NH_4$ e 0,2 a 1225 μmol/l para os PO_4). Em termos de variação sazonal de amónia e fosfatos observaram-se picos de concentração, no Outono e na Primavera, para as estações de características arenosa e vaso-arenosa, fenómeno eventualmente relacionado com "blooms" algais e escorrências difusas no outono.

PALAVRAS CHAVE: Nutrientes, sedimentos, estuários, contaminação orgânica.

1. INTRODUÇÃO

Os fluxos de nutrientes entre o sedimento e a coluna de água nos ambientes marinhos, constituem processos de troca muito complexos. Estes processos são particularmente complexos em ecossistemas marinhos litorais, devido à dinâmica natural destes meios e ao elevado nível de actividade biológica das suas comunidades bênticas.

[1]Mestranda em Ciências das Zonas Costeiras da Universidade de Aveiro. Bolseira JNICT da FCT/UNL. Email: SSSC@mailfctunl.pt
[2]Mestranda em Ecologia Gestão e Modelação do Ambiente Marinho da FCT/UNL. Bolseira PRAXIS XXI. Email: APCM@mail.fct.unl.pt
[3]Professora Auxiliar do DCEA, FCT/UNL. Quinta da Torre, 2825 Monte de Caparica. Email: mrc @mail.fct.unl.pt
[4]Assistente da Universidade dos Açores.
[5]Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Email: Aduarte@dq.ua.pt

Os gradientes de azoto e fósforo nos sedimentos superficiais reflectem processos de tranferência, de natureza química e biológica de degradação da matéria orgânica, particularmente por bactérias e a passagem dos nutrientes para a coluna de água por processos de difusão e bioperturbação.

O Estuário do Sado e a Ria de Aveiro são ecossistemas costeiros geomorfologicamente distintos, que têm em comum o facto de receberem efluentes urbanos e industriais e escorrências difusas e directas através do rio. Esta situação conduziu à existência de níveis de contaminação elevados nos sedimentos, particularmente em termos de carga orgânica. Pretende-se com este trabalho estudar os perfis de carbono, nutrientes e sulfuretos, como um contributo para o estudo dos processos de tranferência de azoto e carbono entre o sedimento e a coluna de água, nestes ecossistemas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi efectuado em dois ecossistemas costeiros, o Estuário do Sado (Fig. 1) e a Ria de Aveiro (Fig. 2).

No primeiro, as campanhas de amostragem foram efectuadas em três estações. A primeira, PORTUCEL , situa-se a montante, no canal norte, junto à saída do efluente das indústrias de celulose (embora corresponda a um colector de 3 indústrias de celulose, PORTUCEL, INAPA E PAREL), a segunda, SAPEC, situa-se junto do cais da SAPEC, zona intermédia do canal norte, e a última, TRÓIA, na margem sul, a montante da embocadura da Caldeira de Troia. Esta pode-se considerar de enriquecimento natural, recebendo uma contaminação de tipo difuso.

Na Ria de Aveiro foi amostrada uma estação, CB_2 situada junto do Cais Bacalhoeiro, no Canal de Navegação da Ria.

Todas as amostragens foram efectuada na franja superior do infralitoral, em situação de baixa-mar, de maré viva. Com vista ao estudo da eventual evolução temporal dos parâmetros em estudo, foram efectuadas campanhas em Julho (Verão) e Outubro (Outono) de 1994 e Janeiro (Inverno) e Abril (Primavera) de 1995. Em cada campanha as amostragens foram efectuadas com intervalos de 24 horas entre estações de um mesmo ecossistema e de 15 dias entre os dois ecossistemas Para cada estação foram recolhidos dois tipos de amostras: água sobrenadante, à distância de cerca de 20 cm do fundo e sedimento - corers hermeticamente fechados e transportados no frio para o laboratório em posição vertical (água sobrenadante incluída).

As leituras dos parâmetros pH e Eh foram efectuadas *in situ* com recurso a eléctrodos ORION, modelos 215283. A01 e 9778SC, respectivamente.

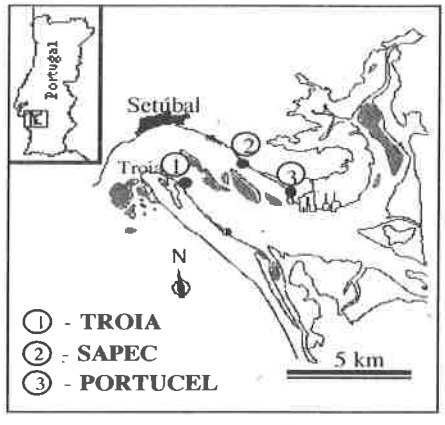


Figura 1 - Localização das estações de amostragem no Estuário do Sado.

Figura 2 - Localização das estações de amostragem na Ria de Aveiro.

Foi avaliada a matéria particulada total e orgânica na água sobrenadante e a matéria orgânica total nas amostras de sedimento. A matéria orgânica foi determinada através da perda de peso por ignição a 525 ± 25 °C .

A análise granulométrica dos sedimentos foi efectuada por destruição da matéria orgânica com peróxido de hidrogénio, separação da fracção inferior a 63 μm por via húmida e fraccionamento das areias utilizando um agitador automático (1425 rpm durante 10 min).

As amostras de água sobrenadante para determinação de nutrientes (azoto amoniacal, nítrico e nitroso e fosfatos) e sulfuretos foram filtradas por gravidade, em filtros Whatman GF/C, de 47 mm de diâmetro, previamente calcinados. Para análise dos sulfuretos, as amostras foram imediatamente fixadas, após a filtração, com solução de acetato de zinco, em excesso, em relação ao volume esperado (Fonselius, 1983). As amostras para análise dos nutrientes foram congeladas a - 20 °C até à sua posterior determinação. O procedimento utilizado para extracção da água intersticial para determinação dos nutrientes e sulfuretos nos sedimentos, foi sempre efectuado em atmosfera de anaerobiose, garantida por manipulação numa camâra de fluxo de azoto e utilização de tubos de centrífuga estanques. Após seccionamento dos diferentes níveis, os sedimentos foram centrifugados (20 min, 3500 rpm, 20 °C, centrífuga Kubota 5800) e a água obtida filtrada por filtros Whatman GF/C, de 25 mm de diâmetro, previamente calcinados. Para o caso particular de sedimentos arenosos, a

centrifugação e filtração foram efectuadas simultaneamente em tubos de centrífuga adaptados para o efeito. As águas intersticiais para determinação dos nutrientes e sulfuretos foram conservadas como para a água sobrenadante.

A determinação dos nutrientes fosfatos e azoto nitroso, foi efectuada num analisador automático de fluxo contínuo segmentado II Technicon. No caso do azoto amoniacal e azoto nítrito as amostras foram analisadas por métodos colorimétricos clássicos e leitura num espectofotómetro Chimadzo UV - 210 1PC (Treger & LeCorre, 1975). A detecção dos sulfuretos foi efectuada por método colorimétrico segundo Fonselius (1983), num espectofotómetro Pharmacia LKB - Ultrospec Plus.

Com o objectivo de verificar se existiam diferenças significativas nos teores em nutrientes entre as campanhas de amostragem e em profundidade, efectuaram-se análises de variância ANOVA a um factor utilizando o programa SuperANOVA, versão Apple Macintosh. Construiu-se uma análise hierárquica (com os dados normalizadas, com base nos coeficientes de Pearson e segundo o método de ligação simples - vizinho mais própximo), com os parâmetros temperatura, percentagem de fracção fina, potencial redox, matéria orgânica total e nutrientes no sedimento, utilizando o programa Systat 5.0 Apple Macintosh.

3. RESULTADOS

Os resultados de matéria orgânica total, percentagem de fracção fina e potencial redox encontram-se representados na tabela 1. A figura 3 representa a variação dos teores em azoto amoniacal, azoto nítrico, azoto niitroso, fosfatos e sulfuretos em função da profundidade para as estações de amostragem, ao longo do ciclo anual. No caso dos sulfuretos apenas foi possível a sua determinação na última campanha.

4. DISCUSSÃO

Através da caracterização granulométrica dos sedimentos foi possível classificar a estação TRÓIA como arenosa e ligeiramente cascalhosa, SAPEC como areia vasosa e cascalhosa e PORTUCEL e CB2 como vasa/vasa arenosa ligeiramente cascalhosa e vasa arenosa ligeiramente cascalhosa, respectivamente. No sedimento da SAPEC foi observada alguma heterogeneidade granulométrica ao longo das quatro campanhas, evidenciada pela deposição de fracção fina e diminuição de areias mais grosseiras, a partir da campanha de Inverno. Este facto poderá ser devido às obras recentes de extensão do cais de Setúbal, imediatamente a jusante da estação, causando forte perturbação sedimentar. Outros estudos

efectuados neste local (Costa, 1989), revelam percentagens de areão e areia muito grossa semelhantes às obtidas nas campanhas de Inverno e Primavera, mas percentagens de fracção fina inferiores às obtidas neste trabalho (em média de 9 %, comparativamente com os 27 % obtidos neste trabalho). Salienta-se assim que alguns sedimentos sofreram perturbações físicas consideráveis ao longo das 4 campanhas.

Tabela 1 - Valores de matéria orgânica total (TOM), fracção fina (FF) e potencial redox (Eh) no sedimento das estações de amostragem, para as quatro campanhas.

	VERÃO			OUTONO			INVERNO			PRIMAVERA		
Parâmetr./ Amostras	TOM (%)	FF (%)	Eh (mV)	TOM (%)	FF (%)	Eh (mV)	TOM (%)	FF (%)	Eh (mV)	TOM (%)	FF (%)	Eh (mV)
Est. Sado												
TRÓIA												
Água	-	-	240,7	-	-	98,5	-	-	329,0	-	-	183,0
Sed. 0-1	3,5	1,8	285,5	3,1	3,8	-206,0	2,6	3,3	290,0	2,2	2,4	69,0
Sed. 3-4	2,4	1,7	248,0	2,3	3,0	-93,2	3,6	6,0	249,0	3,3	3,7	60,0
Sed. 6-7	3,0	2,5	134,7	1,8	3,4	124,0	2,5	4,8	145,0	3,5	7,1	-27,0
Sed. 9-10	2,9	1,7	32,4	3,0	5,4	118,0	3,8	4,1	254,0	3,5	5,8	-129,0
SAPEC												
Água	-	-	94,8	-	-	171,0	-	-	365,0	-	-	122,0
Sed. 0-1	2,6	21,7	-4,5	4,5	23,9	-284,0	6,9	37,6	3,2	6,6	33,9	-230,0
Sed. 3-4	3,2	21,4	-137,0	5,1	16,8	-162,0	6,2	32,6	-32,3	7,2	36,1	-411,0
Sed. 6-7	2,5	5,7	-335,0	4,3	7,3	-174,0	6,9	37,1	-47,0	6,9	52,0	-414,0
Sed. 9-10	3,5	7,1	-557,0	3,3	3,6	-168,0	9,6	47,9	97,0	5,9	52,7	-417,0
PORT.												
Água	-	-	-81,0	-	-	65,3	-	-	274,0	-	-	19,3
Sed. 0-1	16,2	42,1	-274,0	14,3	94,2	-228,0	17,2	83,6	29,0	15,1	89,0	-253,0
Sed. 3-4	14,8	66,3	-346,0	14,5	93,0	-289,0	11,3	47,6	-59,0	14,8	44,6	-381,0
Sed. 6-7	15,8	72,5	-380,0	14,4	85,8	-313,0	13,9	49,8	-159,0	20,3	52,8	-355,0
Sed. 9-10	20,5	70,0	-457,0	14,2	93,9	-406,0	13,9	45,5	-153,0	18,9	66,2	-403,0
R.Aveiro												
CB2												
Água	-	-	161,0	-	-	-2,0	-	-	110,0	-	-	124,0
Sed. 0-1	*	77,8	-275,0	7,9	73,0	-410,0	9,0	72,9	-20,0	4,5	58,3	-234,0
Sed. 3-4	*	85,3	-366,0	10,5	81,0	-386,0	8,9	67,3	-230,0	6,2	79,8	-339,0
Sed. 6-7	*	80,2	-437,0	8,0	81,6	-406,0	8,1	69,9	-290,0	6,7	78,9	-390,0
Sed. 9-10	*	84,0	-484,0	8,2	82,0	-442,0	11,4	72,7	-360,0	7,0	80,8	-412,0

A água sobrenadante e os 10 cm da superfície sedimentar mostraram-se muito homogéneos no que respeita ao **pH**. O poder tampão da água do mar pode justificar a homogeneidade encontrada nos valores de pH. Quanto ao **potencial de oxidação - redução** na água sobrenadante, embora esta tenha sido recolhida a pequena distância do sedimento, mostrou condições não redutoras. Por outro lado, o ambiente sedimentar apresentou perfis de redução acentuados essencialmente, nas estações

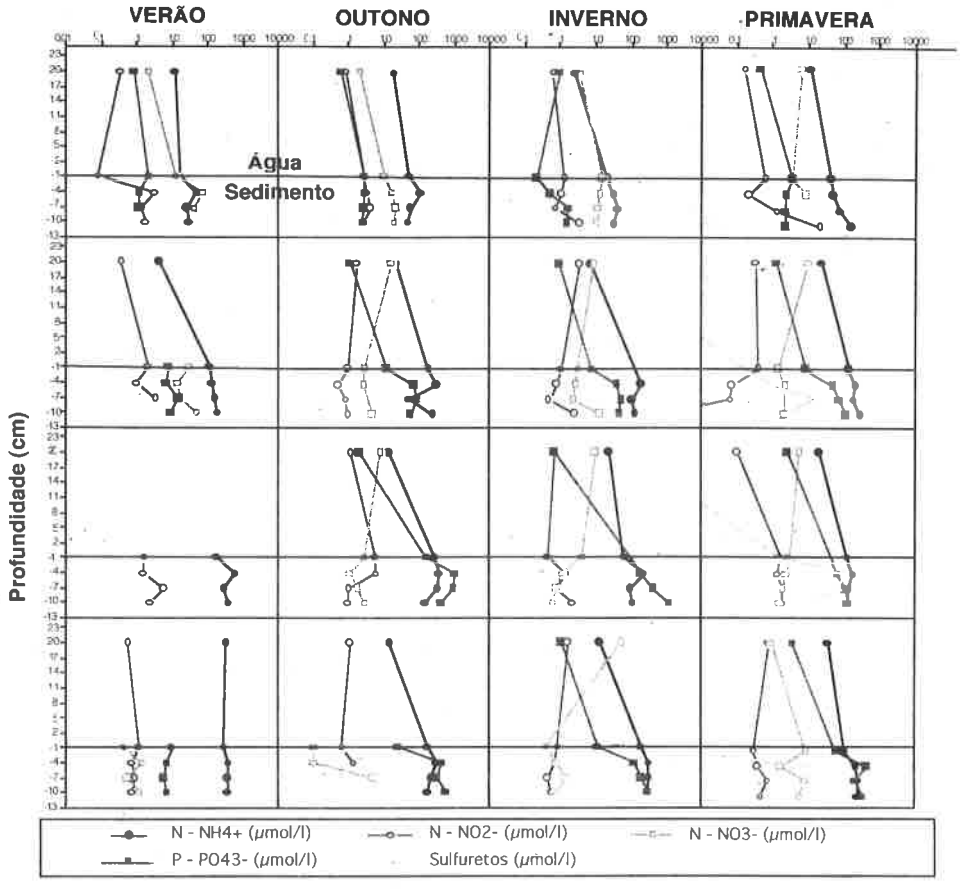


Figura 3 - Variação dos teores de azoto amoniacal, azoto nítrico, azoto niitroso, fosfatos e sulfuretos em função da profundidade para as estações de amostragem.

vasosas e vaso-arenosas. O forte hidrodinamismo dos sistemas costeiros em estudo, levou a que a diminuição do Eh em profundidade não apresentasse um perfil constante. No Estuário do Sado, as amostras da estação PORTUCEL, foram as que apresentaram valores de Eh mais reduzidos, elevada carga orgânica no sedimento (15,6% de TOM e 6,9% de FF) e baixo **OD** na água sobrenadante (5,7 $mg.l^{-1}$ no Verão e Outono). Estes factos poderão dever-se à localização da estação em local de baixo hidrodinamismo e no local de descarga dos efluentes de industrias de pasta de papel, efluentes esses caracterizados por elevados consumos de oxigénio e grandes cargas orgânicas (Catarino *et al.*, 1987). Na Ria de Aveiro, CB2 apresentou valores de Eh reduzidos, facto que poderá estar relacionado com a proximidade de fontes de poluição orgânica.

Os nutrientes, essencialmente **azoto amoniacal** e **fosfatos**, acumularam-se na água intersticial do sedimento, sendo os seus teores, geralmente, superiores em uma ordem de grandeza, aos registados na água sobrenadante (Fig. 3). Dos nutrientes analisados, estes foram os que

apresentaram maiores concentrações e maior variabilidade, principalmente nas estações sujeitas a elevadas descargas orgânicas pontuais (como as estações SAPEC, PORTUCEL e CB2). As elevadas concentrações de fosfatos nas amostras das estações PORTUCEL e SAPEC podem ter sido devidas à decomposição biológica de sólidos orgânicos e/ou à presença de detergentes, descarregados nos efluentes das indústrias de pasta de papel e da fábrica de adubos e pesticidas. Duarte & Henriques (1991) também encontraram, neste estuário, valores elevados de fosfatos nas águas de fundo junto às descargas dos efluentes da PORTUCEL (média de 5 μatg l^{-1} P nas águas de fundo em vazante, em 1987) e da SAPEC (média de 14 μatg l^{-1} P nas águas de fundo, em vazante, em 1987). Para além destes dois pontos, concentração também elevada só foi encontrada por, aqueles autores, junto à rejeição do esgoto de Setúbal.

Os teores de **azoto amoniacal** e de **azoto nítrico**, na água intersticial do sedimento apresentaram perfis inversos (Fig. 3), o que está de acordo com o facto de serem produtos resultantes de metabolismos opostos (Blackburn, 1988; Henriksen & Kemp, 1988 e Henriksen *et al.*, 1993). Por um lado, o $N\text{-}NH_4^+$ apresentou as concentrações mais elevadas (superiores em uma ordem de grandeza) nas estações de características vasosas e vaso-

Tabela 2 - Análise de variância entre níveis do sedimento e entre campanhas (Teste ANOVA) aplicados aos dados de concentração de nutrientes na água intersticial (logaritmizadas), para um grau de significância de 95 %. Número de amostras (n) igual a quatro (excepcionalmente dois e três), para todos os tratamentos. ***=p<0.001, **=p<0.01, *=p<0.05, ns=não significativo ($F_{cal}<F_{0.05,3,nx4}$). V = Verão; O = Outono; I= Inverno e P = Primavera.

	Amónia		Nitritos		Nitratos		Fosfatos	
Amostra	Camp.	Prof.	Camp.	Prof.	Camp.	Prof.	Camp.	Prof.
Est. do Sado TRÓIA	**V≠O** * V=I **V≠P** * **O≠I** * O=P I=P	ns	ns	ns	V=O **V≠I** * **V≠P** ** O=I **O≠P** * I=P	ns	V=O V=I V=P **O≠I** ** O=P **I≠P** *	ns
SAPEC	ns	ns	V=O V=I **V≠P** *** O=I **O≠P** ** **I≠P** **	ns	**V≠O** *** **V≠I** ** **V≠P** *** O=I O=P I=P	ns	ns	ns
PORTUCEL	V=O **V≠I** ** V≠P * O≠I * O=P I=P	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
R. de Aveiro CB2	ns	ns	ns	ns	ns	ns	**V≠O** *** **V≠I** *** **V≠P** *** O=I O=P I=P	ns

arenosas dos dois sistemas costeiros, facto que se encontra relacionado com as elevadas cargas orgânicas e o menor hidrodinamismo local, originando condições redutoras e elevadas percentagens de fracção fina. Por outro lado, a estação arenosa (TRÓIA), com características hidrodinamicas contrastantes, apresentou concentrações mais elevadas de $N\text{-}NO_3^-$ do que de azoto amoniacal (superiores em uma ordem de grandeza). Refira-se que concentrações mais elevadas de azoto nítrico estão restritas às camadas superficiais oxidantes dos sedimentos (Billen, 1982). Os valores de $N\text{-}NO_3^-$ foram geralmente inferiores no sedimento quando comparadas com os da água (até uma ordem de grandeza) contrariamente aos de $N\text{-}NH_4^+$ e também aos de $P\text{-}PO_4^{3-}$, com excepção da estação TRÓIA. Este facto deverá estar directamente associado às condições redutoras dos sedimentos superficiais das estações PORTUCEL, SAPEC e CB2, e a baixas densidades de produtores primários (Abreu e Costa, 1996). Na realidade, concentrações elevadas de $N\text{-}NH_4+$ podem tornar-se tóxicas para os produtores primários. Denote-se que o sedimento funciona como um sumidouro de $N\text{-}NO_3^-$ da água, embora o azoto amoniacal também seja utilizado na produção primária, especialmente nos períodos de crescimento em massa de algas, cujo desenvolvimento pode ser significativamente limitado por este processo (Billen, 1982). Kristensen (1988) acrescenta ainda que o sedimento, uma vez actuando como sumidouro no ciclo de azoto marinho, pode ser responsável pela limitação de azoto na produção primária neste ambiente, mesmo com extensos fluxos de azoto inorgânico, como se verifica nos sistemas costeiros em estudo.

O **azoto nitroso** revelou-se um parâmetro pouco significativo, apresentando sempre teores baixos e reduzida variabilidade entre estações.

A homogeneidade nos teores de **nutrientes** ao longo do perfil vertical dos sedimentos (Tabela 2) pode estar relacionada, por um lado, com a forte dinâmica dos sedimentos estuarinos e por outro lado, com possíveis alterações no decurso do transporte. Apenas algumas estações de amostragem apresentaram um padrão de variação temporal de nutrientes (Fig. 3 e Tabela 2), tendo-se observado picos de concentração de amónia e fosfatos, no Outono e na Primavera, para as estações de características arenosa e vaso-arenosa. Este fenómeno poderá estar relacionado com "blooms" algais e escorrências difusas no outono.

Os teores de **sulfuretos** também foram mais elevados nos sedimentos das estações com elevada carga orgânica e Eh reduzidos como a PORTUCEL e a CB2. Estes compostos são de grande importância em sedimentos marinhos, uma vez que a respiração anaeróbia é dominada pela redução de sulfatos (Christensen, 1989 e Capone & Bauer, 1992). Como resultado, os sulfuretos são produzidos por redução do sulfato pelas bactérias SRB (Gast & Gocke, 1988). Esta redução pode atingir percentagens iguais ou superiores a 50 % da respiração total do carbono orgânico e corresponder à respiração anaeróbia (Capone & Kiene, 1988).

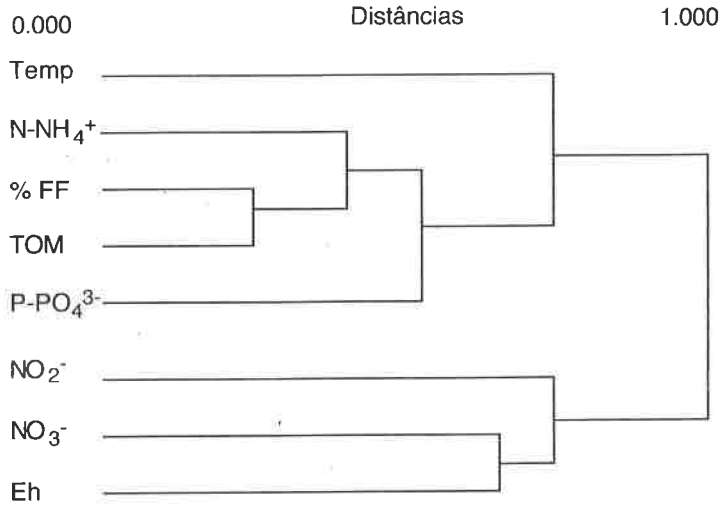


Figura 4 - Dendrograma referente à análise hierárquica aplicada ao conjunto de dados referentes a nutrientes, temperatura, percentagem de FF, potencial redox e matéria orgânica total (normalizados), no sedimento, segundo a distância métrica, através dos coeficientes de correlação de Pearson e o método de ligação simples.

A análise hierárquica representada pelo dendrograma da Fig. 4, permitiu observar a estreita relação entre os parâmetros azoto amoniacal e fosfatos e indicadoras de carga orgânica (percentagem de fracção fina e matéria orgânica total). Por outro lado as formas oxidadas de azoto encontram-se relacionadas com valores de potencial redox positivos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos dados permitiu verificar não só a diferença de comportamento entre os três tipos de sedimentos como uma clara distinção entre o ambiente sedimentar e a água. É evidente a acumulação de nutrientes, como o azoto amoniacal e fosfatos, e de sulfuretos, nos sedimentos, caracterizada por uma elevada variabilidade temporal e espacial.

A forte dinâmica dos sedimentos estuarinos poderá explicar a homogeneidade nos teores de nutrientes ao longo do perfil vertical dos sedimentos.

O facto de apenas algumas estações de amostragem apresentarem um padrão de variação temporal de nutrientes, poderá estar associado ao elevado grau de eutrofização, essencialmente nas estações PORTUCEL e CB2, estando estas estações mais dependentes de fontes antropogénicas de carbono orgânico do què de factores naturais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU E COSTA, 1996. Microfitobentos no Estuário do Sado e Ria de Aveiro. Variações sazonais e perfis verticais. V Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente.

BLACKBURN, T. H. 1988. Benthic Mineralization and Production. BLACKBURN, T. H. & SØRENSEN, J. (ed.), *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments*, 175 -188, John Wiley & Sons Ltd.

CAPONE, D. G. e KIENE, R. P. 1988. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: contrasts in anaerobic carbon catabolism. *Limnology and Oceanography*, **33** (4, part 2): 725 - 749.

CAPONE, D. G. e BAUER, J. E. 1992. Microbial processes in coastal pollution. In: Wiley - liss. Inc (ed.), *Environmental Microbiology*, 191 - 237.

CATARINO, J.; PENEDA, M. C. e SANTANA, F. 1987. Estudo do Impacte da Indústria no Estuário do Rio Sado. Estimativa da poluição afluente, LNETI, Departamento de Estudos de Impacte Industrial (DEII).

CHRISTENSEN, J. P. 1989. Sulfate reduction and carbon oxidation rates in continental shelf sediments, an examination of offshelf carbon transport. *Continental Shelf Research*, **9** (3) 223 - 246.

COSTA, M. H. 1989 - Macrofauna bêntica no infralitoral do estuário do Sado. Variabilidade e interacções. Tese de Doutoramento - FCT/UNL.:288p

DUARTE, M. F. e HENRIQUES, M. F. 1991. Caracterização físico-química das águas do Estuário do Sado. Departamento de Estudos de Impacte Industrial, Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Ministério da Indústria e Energia, DEII 14/9.

FONSELIUS, S. H. 1983. Determination of Hydrogen Sulphide. In: GRASSHOFF, K; EHRHARDT, M. & KREMLING, K. (ed.), *Methods of Seawater analysis*, 73 - 80.

GAST, V. e GOCKE, K. 1988. Vertical distribution of number, biomass and size - class spectrum of bacteria in relation to oxic/anoxic conditions in the Central Baltic Sea. *Marine Ecology Progress Series*, **45**: 179 - 186.

HENRIKSEN, K. e KEMP, W. M. 1988. Nitrification in Estuarine and Coastal Marine Sediments. In: BLACKBURN, T. H. & SØRENSEN, J. (ed.), *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments*, 207 - 249, John Wiley & Sons Ltd.

HENRIKSEN, K; BLACKBURN, T. H.; LOMSTEIN, AA e MCROY, C. P. 1993. Rates of nitrification, distribution of nitrifying bacteria and inorganic N fluxes in northern Bering- Chukchi shelf sediments. *Continental Shelf Research*, **13** (5/6): 629 - 651.

KRISTENSEN, E. 1988. Benthic Fauna and Biogeochemical Processes in Marine Sediments: Microbial Activities and Fluxes. In: BLACKBURN, T. H. & SØRENSEN, J. (ed.), *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments*, 274 -299, John Wiley & Sons Ltd.

TREGUER, P. e Le CORRE, P. 1975. *Manuel D' Analyse des Sels Nutritifs dans L' Eau de Mer* (Utilisation de L' Autoanalyser II Technicon ^{R}), 2eme édition.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho inseriu-se no âmbito dos projectos JNICT PBIC/C/MAR/1308/92 e PEAM/C/GEN/245/93.

AS SALINAS DO ESTUÀRIO DO SADO. CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS: BIOAMPLIFICAÇÃO E BIOACUMULAÇÃO

PIMENTEL, C. S.[1], COSTA, M. H.[2], RUFINO [3], R. e NEVES, R.[3]

RESUMO

Este trabalho consistiu no estudo de dez salinas situadas em pontos distintos do Estuário do Sado. Para isso foram realizadas três amostragens durante o ano de 1995 em dois tanques de cada uma dessas salinas - Inverno, Primavera e início do Outonò. Pretendeu-se uma caracterização ecológica e de contaminação por metais pesados nos diferentes compartimentos do sistema estudado. Pretende-se fazer uma comparação entre sistemas de salinas localizadas em pontos distintos do estuário com diferentes fontes de contaminação. O trabalho encontra-se ainda em fase de processamento analítico, pelo que os dados apresentados deverão ser considerados preliminares. [1]

PALAVRAS CHAVE: salinas, metais pesados, aves, Sado

INTRODUÇÃO

A Reserva Natural do Estuário do Sado é considerada como uma das zona húmidas mais importantes da Europa, sendo uma zona preferencial de alimentação e/ou nidificação para inúmeras espécies de aves migratórias, muitas delas protegidas por convenções internacionais. As salinas são um tipo de habitat especial que foi construído e mantido pelo homem para obtenção de sal (NaCl) por evaporação de água salgada ou salobra, usando o sol ou o vento como fontes de energia. Embora possamos considerar as marinhas como um biótopo artificial, a sua existência é secular, estando perfeitamente

1 Bolseiro do Mestrado de Ecologia Gestão e Modelação de Recursos Marinhos. Dep. de Ciências e Eng. do Ambiente. F. C. T., Universidade Nova de Lisboa. Telf. 2954464. Fax. 2942441. E- mail. foc @students. fct unl. pt.

2 Prof. auxiliar. Dep. de Ciências e Eng. do Ambiente. F. C. T. E-mail. MHC @ mail fct unl.

3 Técnicos do CEMPA - Instituto da Conservação da Natureza. Telf. 3523018. Fax: 574771.

articulada com os principais ecossistemas estuarinos portugueses, podendo ser consideradas um caso especial de ecossistema lagunar hipersalino. Este ecossistema, pelas suas características especiais (coluna de água constante - sem influencia das marés, pouco profunda e muito produtiva), tornou-se extremamente importante para a nidificação das aves: o borrelho-de-coleira-interrompida - *Charadriius alexandrinus*, o perna-longa *Himantopus himantopus* e a andorinha-do-mar-anã - *Sterna albifrons*.

Informações sobre este ecossistema especifico, tornaram-se actualmente de particular importância uma vez que se trata de uma habitat em risco devido ao abandono progressivo da actividade salineira, com aterro das salinas, sua substituição por arrozais, piscicultura, ou simplesmente o seu abandono com consequente invasão do sapal. Para além disso as salinas providenciam a microbiologistas, ecologistas de comunidades e modeladores de ecossistemas, uma oportunidade para examinar a dinâmica biológica e as interacções tróficas ao longo de um gradiente de aumento de salinidade e concomitante diminuição da diversidade de espécies (Bauld, 1981). Existem alguns trabalhos bastante completos sobre a ecologia destes ecossistemas (Britton & Johnson, 1987; Vieira, 1989), no entanto, sobre as salinas do Sado os dados são praticamente inexistentes.

O Estuário do Sado tem desde fins da década de 60, uma forte ocupação industrial, existindo actualmente informação importante sobre fontes e rotas de contaminação (Catarino *et al.*, 1987; Cortesão & Vale, 1993; Caeiro *et al.*, 1994). No entanto, a informação respeitante ao sapal e em particular ao ecossistema das salinas é muito restrita, não havendo dados sobre a contaminação desta área, inclusive do sal que aí é produzido. Igualmente restrita é a informação que diz respeito à contaminação da fauna que constitui a base da alimentação das aves atraz referidas, as quais se encontram no topo da cadeia trófica, estando assim particularmente vulneráveis a poluentes conservativos como é o caso dos metais.

Este trabalho pretende avaliar a qualidade das salinas como ecossistema e como unidade de produção de sal, e sua relação com actividades antropogénicas na zona do Estuário do Sado.

MÉTODOS

Foram efectuadas três campanhas de amostragem. A primeira em Janeiro/Fevereiro de 95 - altura em que não havia nenhuma actividade nas marinhas, encontrando-se todos os tanque cheios de água. As segundas amostragens em Maio/Junho, imediatamente antes ou no início da safra, altura em que as aves começam a estabelecer as suas colónias. As últimas amostragens foram efectuadas em Setembro/Outubro, no fim da safra.

Foram selecionadas dez estações em pontos distintos do Estuário, tendo sido os critérios usados para a sua escolha, a possibilidade de distinta contaminação por metais e a sua utilização pela avifauna em anos anteriores. Assim, foram escolhidas 6 estações na margem norte do estuário, as 1, 2 e 3 que recebem água do Esteiro do Carvão, sob a influencia de uma zona urbana e industrial; as estações 4 e 5 no canal da Vaia e a 6 junto à Ribeira da Marateca, zona de actividade agroindustrial. A estação 7 situa-se junto à embocadura da Ribeira de S. Martinho, na zona do Canal de Alcácer, ribeira essa que passa por campos de girassol e trigo, e por fim arrozais. As estações 8 e 9 situam-se no Canal de Alcácer, zona de cultura de arroz, e que recebe as escorrências das minas de Aljustrel. Por fim a estação 10, na margem sul, junto à Comporta, num local rodeado por arrozais. Quanto ao estado das salinas seleccionadas, elas dividem-se em salinas de actividade irregular, de actividade regular e abandonadas.

Fig. 1 - Grupos de salinas do Estuário do Sado e respectivos pontos de amostragem.

Foram amostrados dois pontos em cada uma das salinas - um no cristalizador ou evaporador, e outro no seu reservatório. Em cada ponto de amostragem foram determinados os seguintes parâmetros nos diversos compartimentos: na água determinou-se a salinidade e concentração de metais pesados no filtrado; na matéria em suspenção, apenas a sua concentração em metais; no sedimento, a percentagem de água e de matéria orgânica, pigmentos fotossintéticos (microfitobentos), percentagem de fracção fina, e concentração de metais pesados. Quanto aos organismos procedeu-se à identificação das principais espécies de fitoplâncton, zooplâncton e macrobentos, concentração de metais pesados nos organismos dominantes na coluna de água (*Artémia* sp e *P. varians*) e no sedimento (*Chironomus* sp.). Recolheram-se ovos e penas das aves - *Charadrius alexandrinus*, *Himantopus himantopus* e *Sterna albifrons*, nas zonas circundantes às estações de amostragem para determinação dos metais pesados.

O teor de humidade no sedimento foi determinado por perda de peso através da secagem numa estufa a 100 °C. A matéria orgânica foi determinada através da perda de peso por ignição a 525 ± 25 °C .

Para avaliação dos pigmentos fotossintéticos efectuou-se uma extracção em acetona a 90 % a frio, no escuro, durante 18-24 horas, seguida de leitura no espectofotómetro nos máximos de absorvância da clorofila *a* (430nm, 665nm, 750nm), antes e depois da adição de HCl diluido. Após leitura as amostras são colocadas numa estufa a 60 °C durante 18 a 24 horas, para determinação do seu peso seco. A determinação da concentração em clorofila *a* e feopigmentos baseia-se na diferença entre as leituras dos valores de absorvância a 665nm e a750nm, antes e depois da acidificação, tendo em consideração o peso seco da quantidade de sedimento que foi analisada. O Indice de Diversidade Pigmentar, foi calculado com base no coeficiente entre as absorvâncias a 430 e a 665 nm.

Para avaliação do teor de metais nos organismos, procedeu-se à digestão a quente, em bombas de teflon, de cerca de 1 g de amostra (seca a 60 -70 °C e triturada), com 5 ml de ácido nitrico e 1 ml de peróxido de hidrogénio a 30 % para destruição da matéria organica, seguida de leitura por espectofotometria de absorção atómica.

RESULTADOS

Tabela I: Parâmetros de qualidade de sedimento

No	sal	%hum	MO	IDP	Clor. a	Feop.
1aI	34	61,1	16,8	1,14	140,86	288,95
1bI	36	60,6	16,5	3,16	27,33	34,99
2aI	36	54	12,5	3,36	25,61	34,12
2bI	54	50,8	11,6	2,77	11,77	21,38
2aP	42	66,4	25	1,66	78,71	128
2bP	116	73,9	20,4	1,86	168,57	117,73
2aO	40	65,5	19,9	4,47	13,72	74,57
3aI	32	64,8	15,9	2,92	271,31	420,23
3bI	68	44,9	14,1	2,61	23,05	45,72
4aI	32	55,1	11	4	20,44	39,38
4bI	72	53,9	12,5	2,46	36,66	68,16
5aI	21	56,3	24	2,6	11,37	26,34
5bI	83	60,4	15,6	1,49	150,17	59,02
6aI	53	59,9	18,8	2,44	26,46	38,9
6bI	123	47,2	13,1	2,69	19,2	22,24
7aP	46	71,6	24,1	3,36	78,53	108,77
7bP	255	50,6	15,6	2,5	37,08	40,8
8aI	21	64,8	12,2	2,07	71,58	179,15
8bI	85	53,5	13,7	4,23	9,14	11,98
9aI	21	64,8	13,2	2,07	71,58	179,15
9bI	85	53,5	13,7	4,23	9,14	11,98
9aP	52	63,6	14,1	2,66	43,1	125,78
9bP	285	50	17,3	3,07	17,58	21,53
10aI	45	69,2	22,3	3,17	42,66	62,23
10bI	68	75,3	36,5	0,79	451,2	288,16

A coluna mais à direita indica-nos o número da estação, aparecendo a letra a no caso de se tratar de um reservatório e b de um cristalizador ou evaporado; I, indica-nos uma amostragem efectuada no Inverno, P na primavera e O no fim

do verão. A salinidade é expressa em ppm, e o teor em clorofila a e feopigmentos em µg\g.

Tabela II: Teor de Cu e Pb nas três espécies de organismos analisadas.

No	1(Cu)	2 (Cu)	3 (Cu)	Sal	1(Pb)	2 (Pb)	3 (Pb)
1bP			26,63	100			7,08
2al		141		36		13,73	
2aP		113,2		42		7,71	
3bl	10,03			127	10,75		
3aP		404,8		42		15,56	
3bP	9,19		26,63	134	4		7,08
4bl	5,35			72	5,55		
4bP	14,04		43,03	224	6,54		4,24
5bP	14,14		31,06	83	3,12		12,12
6aP			22,14	140			16,83
6bP	219,7			275	2,42		
7al		46,62		45		18,27	
7bl	3,71			155	6,07		
7aP		51,31	26,41	46		2,25	7,64
9a		150,4		60		5,55	
9b	16,66			65	6,67		
9a			21,4	110			7,41

As concentrações de metais nos organismos são dadas em ppm. O organismo 1 é a *Artémia* sp, o 2 o *P. varians* e o 3 o *Chironomus* sp.

DISCUSSÃO

Nas salinas do Sado a base da cadeia trófica são microalgas halofílicas e halotolerantes, que constituem os productores primários. Em reservatórios com salinidades superiores a 250 ‰ são provavelmente as bactérias os seres predominantes. Na camada superfícial do sedimento de tanques de menores salinidades, é comum o aparecimento de um casco microbiano, do qual as cianobactérias serão um constuinte muito importante, responsáveis pelo seu aspecto mucilaginoso. Em tanques de maiores salinidades esta camada é mais compacta, sendo constituida por gesso com estratos formados por microorganismos. Estes cascos microbianos são muito importantes para a

impermeabilização do fundo dos tanques das salinas, constituindo uma barreira entre o sedimento mais profundo e a coluna de água. (Bauld, 1981).

Nos cristalizadores e evaporadores das salinas activas, abaixo desta camada superfícial, o sedimento apresenta um aspecto anóxico, compacto e homogéneo, o que se deve provavelmente ao facto de no inicio da safra, estes tanques serem compactados pelo homem. Nos reservatórios, o sedimento profundo também se apresenta anóxico e homogéneo, mas mais fluído. Em qualquer dos casos são sempre apenas os primeiros 4 cm de sedimento que são colonizados por organismos bentónicos, sendo o estrato de maior interesse para o estudo.

Os dados disponíveis, até ao momento, mostram que a percentagem de matéria orgânica é sempre bastante elevada (variando entre 11 e 36,5 %).

O teor em clorofila *a* e feopigmentos varia muito, assim como o IDP. Este último indice traduz aproximadamente a proporção entre "outros pigmentos/clorofila a". É baixo no caso de populações em rápido crescimento, sem factores limitantes e é elevado se as populações são pouco productivas, de crescimento lento. O seu valor está também positivamente correlacionado com a diversidade especifica, ou seja, apresenta um valor baixo quando há poucas espécies, ou dominância acentuada de uma espécie (Brotas, 1987). Segundo os dados apresentados na tabela I, os valores mais baixos do IDP parecem corresponder a elevados teores de clorofila *a*, indicando "blooms" de fitoplancton. No entanto, esta relação não é linear, sendo a dinâmica destas comunidades epibênticas muito complexa. Esta relação deverá estar relacionada com outros parâmetros ambientais não avaliados até este momento.

As larvas de insectos constituem a maior parte do macrobentos, verificando-se uma grande predominância do género *Chironomus*, particularmente de espécies contendo hemoglobina, que são típicas de sedimentos ricos em matéria orgânica (como o que sucede nas salinas). Estas espécies são provavelmente detritívoras surgindo num grande espectro de salinidades, por vezes em quantidades impressionantes, não estando ainda definida a sua relação com o microfitobentos. A elevada densidade de conchas de *Hydrobia* sp com a mesma classe de comprimento, que foram encontradas em algumas amostras de sedimento, parecem indicar a ocorrência de ciclos deste organismo, importantes neste ecossistema. No entanto, o tipo de amostragem efectuada e os dados disponíveis até ao momento, não permitem tirar mais ilacções.

Quanto à coluna de água, a salinidades até 100 ‰, é tipico o aparecimento de camarinha (*Palaemonetes varians*), sendo também comum o aparecimento de coleópteros, por vezes em grandes quantidades. Para valores superiores a 100-150 ‰ verifica-se um predomínio do crustáceo*Artémia* sp.

Quanto à acumulação dos dois metais avaliados até ao momento (Cu e Pb) por parte dos organismos, é possível concluir da grande capacidade de acumulação de Cu pela espécie *P. varians* . O valor de Cu encontrado para a *Artémia* sp em 6bP, destaca-se completamente de todos os outros, e corresponde também ao maior valor de salinidade (275 ppm). Trata-se de uma população de *Artémia* constituida apenas por individuos adultos a reproduzirem-se sexuadamente com formação de cistos. Também o maior valor de Cu encontrado para o *Chironomus* sp correspode à maior salinidade, encontrando-se os individuos vivos mas em *stress*, fora do sedimento, acumulando-se em grandes quantidades nas margens. Em relação ao Pb não parece haver uma tendência especial de nenhum dos três organismos para acumular este metal, no entanto, *Artémia* sp. apresenta, no geral, valores mais baixos. Tanto em *Artémia* sp como *Chironomus* sp. o valor mais baixo de Pb coincide com o mais elevado de Cu e de salinidade.

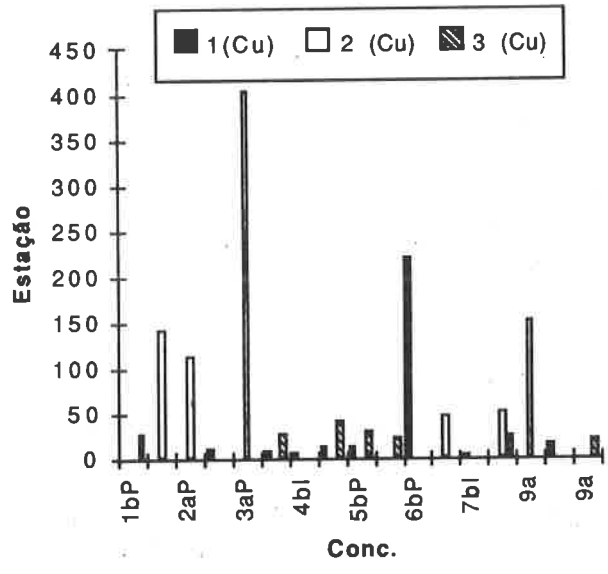


Fig. 2 - Concentração de Cu nas três espécies de organismos

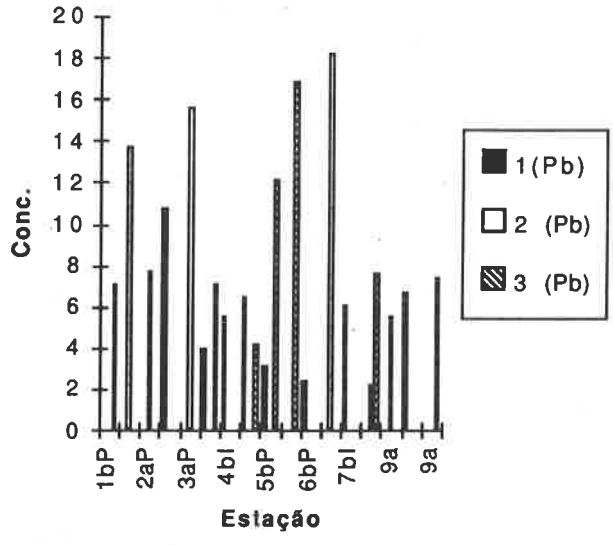


Fig. 3 - Concentração de Pb nas três espécies de organismos

2

O trabalho em curso pretende ainda caracterizar a transferência de metais entre os diferentes compartimentos do sistema e diferentes níveis tróficos, usando as espécies de invertebrados que habiam as salinas e três espécies de aves aí nidificantes (*Charadrius alexandrinus*, o perna-longa *Himantopus himantopus* e a andorinha-do-mar-anã - *Sterna albifrons.*) - consumidores no topo da cadeia trófica- como indicadores da contaminação deste ecossistema.

Por último pretende-se estabelecer uma relação entre as condições actuais das salinas e as populações de aves nidificantes estudadas.

AGRADECIMENTOS

O nosso agradecimento à Engª Fátima Calão pela ajuda na análise dos metais pesados. O trabalho de C. Pimentel foi financiado pelo programa PRAXIS XXI - BM/1547/94.

BIBLIOGRAFIA

Bauld, J. 1981. Occurrence of benthic microbial mats in saline lakes. *Hydrobiologia* 81, 87-111.

Britton, R. H. & Johnson, A. R. 1987. An ecological account of a mediterranean salina: the Salin de Giraud, Camargue (S. France) - *Biological Conservation* 42, 185-230.

Brotas, V. 1987. Avaliação dos pigmentos fotossintéticos das microalgas epibenticas do estuário do Tejo. Provas de aptidão pedagógica, Faculdade de Ciencias da Universidade de Lisboa.

Caeiro, S., Ribau, M. & Costa, M. H. 1994. Contaminação orgânica e metais pesados em sedimentos do Estuário do Sado. IV Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente.

Catarino, J., Peneda, M. C. & Santana, F. 1987). Estudo do impacte da indústria no Estuário do rio Sado. Estimativa da poluição efluente. LNETI, Departamento de Estudos de Impacte Industrial (DEII).

Cortesão, C. & Vale, C. 1993. Metals in sediments of the Sado Estuary, Portugal. First SETAC World Congress: *Ecotoxicology and Environmental Chemistry - a Global Perspective.*

Vieira, M., N., R. 1989. Contribuição para o conhecimento da biologia de *Artemia* sp., proveniente das salinas de Aveiro. Sua importância em aquacultura e na dinâmica daquele ecossistema. Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE BIOINDICADORA E DA TOLERÂNCIA A VARIAÇÕES DE pH E A ALGUNS METAIS DE ANFÍBIOS DA FAUNA PORTUGUESA *

M. A. Reis[1], M. F. Reis[2], A. M. Viegas-Crespo[3], E. G. Crespo[4]

RESUMO

Os anfíbios são componentes abundantes e funcionalmente importantes da maioria dos ecossistemas aquáticos e terrestres das regiões tropicais, sub-tropicais e temperadas. Constituem, por isso, uma parte significativa dos biótopos da Terra. Dada a sua vasta distribuição geográfica, tem vindo a desenvolver-se a ideia de que muitas espécies de anfíbios poderiam funcionar como espécies chave para avaliar as alterações globais ou locais do ambiente. Por outro lado, estes vertebrados possuem algumas características fisiológicas (*e. g.* permeabilidade do tegumento) e ecológicas (*e. g.* ciclos de vida bifásicos) que os tornam excelentes indicadores potenciais do estado dos ecossistemas. O presente trabalho teve como objectivo primário estudar, em laboratório e ao longo do desenvolvimento, o efeito da variação do pH do meio e da acção de concentrações elevadas de alumínio, sobre as taxas de crescimento e de sobrevivência de girinos de duas espécies de anfíbios anuros da fauna portuguesa. Para os ensaios são utilizados girinos recolhidos em charcos temporários numa região da Serra de São Mamede, Alentejo, onde os níveis de poluição são, comprovadamente, nulos ou muito reduzidos, em particular no que diz respeito ao elemento cujos efeitos como poluente se pretendem estudar. A tolerância dos girinos à acidez da água e a taxa de crescimento em meio ácido foram avaliadas realizando testes de toxicidade a diferentes valores de pH. Dos resultados obtidos, é já possível tirar algumas conclusões: sugerem o pH=4,0 como o valor máximo de tolerância ao meio ácido por parte dos animais estudados e confirmam a elevada toxicidade do Al para os girinos.

Palavras chave: toxicologia; anfíbios; metais pesados; níveis de tolerância; bioacumulação.

---

* Trabalho financiado pelo Programa Praxis XXI

[1] Licenciada em Biologia. Departamento de Zoologia e Antropologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. Bloco C2, 3º piso, Campo Grande, 1700 Lisboa. Tel: 7573141 Ext.1601. Fax: 7597716

[2] Licenciada em Química. Investigador Auxiliar. Instituto Tecnológico e Nuclear. Estrada Nacional nº 10, 2685 Sacavém. Tel: 9550021 Ext.1372. Fax: 9941039.

[3] Doutora em Biologia. Investigadora do Departamento de Zoologia e Antropologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. Bloco C2, 3º piso, Campo Grande, 1700 Lisboa. Tel: 7573141 Ext1529. Fax: 7597716

[4] Doutor em Biologia. Prof. Catedrático do Departamento de Zoologia e Antropologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. Bloco C2, 3º piso, Campo Grande, 1700 Lisboa. Tel: 7573141 Ext 1529. Fax: 7597716

1. INTRODUÇÃO

Muitas espécies de anfíbios parecem estar em declínio em várias regiões do globo, encontrando-se algumas em extinção. As causas mais frequentemente apontadas para esta situação são os factores antropogénicos (e.g. chuvas ácidas, aterros, abertura de estradas e a libertação de poluentes inorgânicos e orgânicos provenientes da indústria, agricultura e meios urbanos) [WAKE, 1991; BLAUSTEIN & WAKE, 1990; GRIFFITHS & BEEBEE, 1992; CABRAL *et al*, 1990] que têm como consequência principal a alteração ou mesmo destruição dos habitats. Tal facto, que foi primeiramente reconhecido a nível global em 1990, merece toda a nossa atenção, não só devido ao carácter perturbador da eliminação de espécies integrantes do planeta, mas também porque muitas delas funcionam como indicadores do estado dos ecossistemas [BLAUSTEIN & WAKE, 1995].

O interesse pelas espécies ou grupos que possam servir como indicadores do estado dos ecossistemas é por isso crescente. Por essa razão, os anfíbios estão a ser alvo de um elevado número de trabalhos de investigação, dada a sua importância nas cadeias tróficas e também por possuírem características biológicas que os tornam particularmente sensíveis aos poluentes, e lhes conferem, em princípio, grande importância a nível das comunidades e ecossistemas [WAKE, 1991; WAKE, 1994]. Essas características são, por exemplo: um ciclo de vida bifásico (no meio aquático, enquanto larvas, e no meio terrestre, no estado adulto), que os torna susceptíveis aos poluentes, quer terrestres, quer aquáticos; e um tegumento muito permeável, que absorve muito rapidamente as substâncias do meio circundante [BLAUSTEIN & WAKE, 1990; WAKE 1991; DUNSON *et al*, 1992 ; WAKE 1994].

Neste contexto, foi realizado o presente trabalho, cujos principais objectivos foram:

1. Estudar, em laboratório, o efeito da variação do pH do meio e da acção de concentrações de alumínio consideradas tóxicas, sobre as taxas de sobrevivência e de crescimento de girinos de *Pelobates cultripes*, Cuvier 1829 (Sapo-de-unha-negra) e *Alytes cisternasii,* Boscá 1879 (Sapo-parteiro-ibérico), ao longo do seu desenvolvimento;
2. Testar a capacidade bioindicadora do estado larvar das espécies, relativamente ao alumínio, determinando-se as correlações entre as respectivas concentrações nos tecidos e no meio aquático circundante.

Para a captura dos girinos, foi selecionada a região da Serra de São Mamede, no Alto Alentejo, por se caracterizar por uma riqueza herpetológica

muito elevada, nomeadamente nas duas espécies de anfíbios seleccionadas, e também porque, tanto quanto se conhece, apresenta níveis reduzidos para os poluentes em estudo. O trabalho foi realizado com as duas espécies acima mencionadas, devido não só às suas características de potenciais bioindicadores e ao facto de *A. cisternasii* ser uma espécie endémica da Península Ibérica, como também por estarem incluidas no Anexo II da Convenção de Berna[5]. A selecção do aluminio como poluente fica a dever-se à recentemente reconhecida importância biológica do elemento em anfíbios, onde supostamente produz efeitos altamente tóxicos, nomeadamente em meio ácido [BEATTIE & TYLER-JONES, 1992]. O elemento foi estudado em concentrações elevadas para se ter em linha de conta a eventual elevação da concentração deste metal nos sistemas aquáticos que constituem os locais de eleição para a reprodução dos anfíbios seleccionados (charcos temporários, tanques utilizados para regas, pequenas ribeiras). Esse eventual aumento da concentração de Al pode ficar a dever-se à redução dos níveis de água durante os prolongados períodos de estiagem e à crescente importância do problema das chuvas ácidas aliadas à constituição dos próprios solos.

2. METODOLOGIA

2.1. Trabalho de campo

Utilizaram-se: i)girinos de *P. cultripes*, capturados entre Abril e Maio de 1995, num charco temporário próximo de Castelo de Vide (Serra de São Mamede - Alto Alentejo); ii)girinos de *Alytes obstetricans boscai,* Lataste 1879 (sapo parteiro), capturados num tanque utilizado para regas, em Agosto de 1995 (Malhadais - Serra de São Mamede); iii)girinos de *A. cisternasii,* capturados em Novembro de 1995, também num tanque utilizado para regas (Pernada da Aranha - Serra de São Mamede). Simultaneamente com a captura dos girinos, procedeu-se à recolha de amostras das águas em que foram capturados, no sentido de se caracterizar física e quimicamente o respectivo meio, nomeadamente no que diz respeito ao elemento cujo efeito poluente se pretende estudar. *In situ*, foram avaliados alguns parâmetros, nomeadamente o pH, temperatura da água, oxigénio dissolvido e condutividade.

2.2. Trabalho laboratorial

[5]Espécies a proteger

Os girinos capturados foram separados em dois lotes, correspondentes, respectivamente, aos estádios[6] entre 26 e 42 e entre 42 e 46. Esta separação deve-se à necessidade de ter em conta que os grupos considerados correspondem a duas fases significativas da evolução das estruturas respiratórias dos animais: no primeiro grupo a respiração é exclusivamente branquial, ao passo que no segundo a respiração branquial coexiste com a pulmonar, que gradualmente se vai impondo [VIEGAS *et al*, 1982]. Por outro lado, nos primeiros estádios os animais apresentam-se sem membros anteriores, enquanto que nos segundos passam por um período de metamorfose com as consequentes alterações significativas dos processos fisiológicos dos indivíduos.

O trabalho de experimentação laboratorial foi planeado para ser desenvolvido em três fases:

1ª Estudo da influência da acidificação do meio na sobrevivência e crescimento dos girinos de cada espécie e estádios de desenvolvimento considerados.
2ª Estudo da influência do alumínio, em concentrações elevadas e em meio acidificado, na sobrevivência dos girinos de cada espécie e estádios em estudo.
3ª Determinação da eventual bioacumulação do alumínio.

Após um análise crítica dos procedimentos experimentais descritos na bibliografia [e.g. PIERCE *et al*; 1984; PIERCE & MONTGOMERY, 1989; BEATTIE & TYLER-JONES, 1992; DUNSON *et al*, 1992; CORN & VERTUCCI, 1992; SADINSKI & DUNSON, 1992; KARNS, 1992; FREDA & TAYLOR, 1992; JAGUE *et al*, 1993; HAMILTON & BUHL,1990] e dos resultados obtidos na fase preliminar deste estudo, foram estabelecidos novos protocolos que foram utilizados no desenvolvimento de todas as fases de trabalho propriamente dito.

Para o estudo da influência da acidificação do meio na **taxa de sobrevivência** dos girinos, foram utilizadas as condições de ensaio apresentadas na **Tabela I**. Com as modificações específicas que cada tipo de ensaio requeria, também o estudo da influência da acidificação do meio na **taxa de crescimento** e o estudo da influência do alumínio, em concentrações elevadas e em meio acidificado, na sobrevivência dos girinos, foram utilizadas as mesmas condições de ensaio. Para as taxas de crescimento, modificou-se apenas o tempo total de exposição, de modo que os girinos, expostos durante um período de 96 h às condições acima descritas, foram posteriormente transferidos para soluções neutras durante um período adicional de 96 h. No estudo da influência dos níveis de

[6] Segundo a designação proposta por GOSNER [1960]

alumínio, foi alterada a composição do meio, adicionando à solução base uma de duas concentrações diferentes de alumínio na forma $Al_2(SO_4)_3$ ([Al] = 8,09 mg/l e [Al] = 10,00 mg/l). Idêntica metodologia foi aplicada para a determinação da eventual bioacumulação do alumínio. Nos ensaios realizados, foi estudada uma gama mais vasta de concentrações do elemento [4,05, 8,09, 10,00, 12,10 e 20,20 mg/l] tendo sido considerado, como ponto de referência, a concentração máxima admissível para águas de rega[7] (20,02mg/l).

Tabela I - Condições de ensaio para o estudo da influência da acidificação do meio na sobrevivência dos girinos

⇒ **Tipo de teste**

- Teste de toxicidade para 96 h de tempo de exposição e dois replicados.

⇒ **Meio**

- Solução RSW*, renovada diariamente, bem oxigenada, a temperatura controlada (+ 20°C), com volume de 2l e a diferentes valores de pH (2,0 a 7,2 - 7,6) obtidos por adição de H_2SO_4 diluído.
- Contentores de polietileno, de secção quadrada (20 cm de lado) e capacidade de 3l.

⇒ **Animais em estudo**

- Dez girinos por cada replicado do conjunto de condições em estudo, sujeitos a um fotoperíodo de 12 h dia / 12 h noite e alimentados normalmente, ao longo de todo o ensaio, com alface cozida.

⇒ **Passos do ensaio**

- Registo do peso húmido dos girinos no início e no final do período de exposição.
- Controlo do pH, com registo de 2 em 2 horas e acerto, sempre que necessário.
- Extracção diária dos indivíduos mortos.
- Determinação das taxas de sobrevivência no final do período de exposição.

* Solução RSW ("Reconstituted soft water") é uma solução preparada com água desionizada, $NaHCO_3$ (48 mg/l), $CaSO_4.2H_2O$ (30 mg/l), $MgSO_4$ (30 mg/l), KCl (2 mg/l), de pH = 7,2 - 7,6, que tem uma composição química típica dos sistemas aquáticos de água mole e baixo pH. É recomendada para testes de toxicidade de anfíbios (STEPHEN, 1975 *in* PIERCE *et al*, 1984 e PIERCE & MONTGOMERY, 1989).

Para todos os casos em estudo, foram feitas observações periódicas ao comportamento dos girinos, tendo-se registado fotograficamente as que se consideraram mais relevantes. As taxas de sobrevivência e de crescimento foram determinadas no início e no final de cada período de exposição. Nos ensaios que envolveram o alumínio, os girinos, após os períodos de exposição, foram ultracongelados, liofilizados e criofracturados, de modo a formarem uma amostra homogénea, representativa de cada conjunto de condições de estudo. Cada amostra foi então preparada de forma adequada

[7] Estabelecida por DL nº. 74/90 que aprova as normas da qualidade das águas

e analisada para a determinação do alumínio e avaliação da sua eventual acumulação no decurso de cada período de exposição.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na Tabela II estão apresentados os resultados do **estudo da influência da acidificação do meio nas taxas de sobrevivência dos girinos**, realizado com a espécie *P. cultripes*, nos estádios 42 - 46. A partir destes resultados pode concluir-se que deve existir uma percentagem de 100 % na sobrevivência destes girinos, para valores de pH iguais ou superiores a 4.0, enquanto que, para valores mais reduzidos, a sobrevivência vai decrescendo progressivamente, sendo de 0.0 % para valores de pH iguais ou inferiores a 3.0.

Tabela II - Influência da acidificação do meio na sobrevivência dos girinos

Espécie	Estádio de desenvolvimento [GOSNER,1960]	N	Nº. replicados	pH	% sobreviventes às 96 h
Pelobates cultripes	42 - 46	6	2	7,2	100
		6	2	5,0	100
		6	2	4,0	100
		6	2	3,5	26
		6	2	3,0	0
		6	2	2,0	0

Analisando as observações qualitativas[8] registadas ao longo de todo o ensaio, é-se levado a concluir que os indivíduos em estádio de metamorfose (com membros anteriores, estádios 42-46 [GOSNER, 1960]) não se alimentam, o que parece ser devido às profundas alterações e adaptações a que os seus organismos são sujeitos durante este período do desenvolvimento. Ao longo dos dias em que decorreu esta experiência, observou-se também que os girinos em meio acidificado atingiam mais rapidamente o fim da metamorfose do que os controlos (expostos à solução base de pH neutro). Este facto parece indicar uma possível tentativa de sobrevivência por parte dos girinos sujeitos a uma acidificação do seu meio natural (desfavorável ao seu desenvolvimento), que os leva a acelerar a passagem para o meio terrestre. Quanto aos girinos nos estádios mais precoces do desenvolvimento (sem membros anteriores), a análise das observações registadas indica também uma aceleração do seu

[8] Por razões que se prendem com a dificuldade de sistematizar o grande volume de informação recolhida, estas observações não podem aqui ser apresentadas.

desenvolvimento em meio ácido, embora não tão pronunciada como no caso anterior. Este facto parece sugerir que os girinos, nos estádios mais precoces do desenvolvimento, têm maior resistência e adaptam-se melhor a situações adversas do que em estádios mais avançados. Esta conclusão parece válida, atendendo a que, no período da metamorfose, período de grandes transformações, os animais devem ficar mais vulneráveis e portanto com menor capacidade de adaptação às condições adversas. Neste caso, a sua única estratégia adaptativa consiste em acelerar o mais possível a passagem para um meio onde eventualmente essas condições não existem.

Os resultados do **estudo da influência cumulativa da acidez e de concentrações tóxicas de alumínio na sobrevivência dos girinos** são apresentados na **Tabela III**.

Tabela III - Influência do meio ácido e concentrações tóxicas de aluminio nos girinos

Espécie	Estádio de desenvolvimento [GOSNER, 1960]	N	Nº. replicados	pH	[Al] (mg/l)	% sobreviventes às 96 h
Alytes	26 - 42	10	2	7	0	100
cisternasii		10	4	5	0	100
		10	2	6	4	100
		10	2	5	8	50
		10	3	5	10	25
		10	2	5	20	0
Alytes	26 - 42	10	1	6	4	100
obstetricans		10	1	5	8	80
		10	1	5	12	20
		10	1	5	16	20
		14	1	5	20	0

Da observação desta tabela, há várias conclusões se podem tirar. Em síntese, pode dizer-se que a sobrevivência dos girinos é total em meios com pH não inferior a 4. Este resultado confirma o que já tinha sido verificado no estudo da influência da acidez do meio nas taxas de sobrevivência. De novo, relativamente a esse estudo, há a referir que a conclusão permanece válida mesmo quando ao meio é adicionado alumínio, em concentrações não superiores a 4 mg/l, e que, pelo contrário, quando o alumínio é adicionado em concentrações superiores a esse limite, a taxa de sobrevivência regista um decréscimo progressivo, de tal forma que nenhum animal sobrevive para concentrações de alumínio da ordem dos 20 mg/l.

Da análise das observações[9] que foram sendo registadas ao longo dos ensaios, são de salientar alterações comportamentais relevantes: os girinos, expostos ao meio com alumínio, não se alimentam e demonstram grandes dificuldades de adaptação que são patentes numa diminuição muito grande da sua actividade e em movimentos estranhos que mais parecem tentativas de "lutar" contra as condições adversas a que estão expostos. Pelo contrário, os girinos expostos a meios de igual pH, mas praticamente isentos de alumínio, parecem conseguir adaptar-se gradualmente a condições que, não sendo propícias, não chegam a ser letais. Esta adaptação reflecte-se na diminuição inicial de actividade e em desinteresse pelo alimento nas primeiras 24 horas, a que se segue uma alteração drástica de comportamento que os leva a alimentar-se vorazmente e a terem um padrão de actividade normal como se estivessem nas condições óptimas.

A análise global dos resultados e das observações registadas ao longo dos ensaios sugerem que o valor máximo admissível (VMA) para o alumínio, em águas utilizadas para rega ([Al] = 20 mg/l, Decreto Lei nº 74/90) não é tolerado pelos girinos, registando-se uma mortalidade de 100 % após 48h de exposição ao elemento nessa concentração. Nessa base, parece imperativo considerar **um novo VMA para o alumínio nas águas para rega**, tendo em conta que são, na maioria das vezes, a fonte de alimentação dos charcos e tanques onde os girinos existem preferencialmente. Este resultado reveste-se de grande importância, sobretudo para a aplicação em estudos de impacte ambiental que tenham em conta a preservação de espécies de anfíbios, porventura ameaçadas ou a proteger, como é o caso das duas espécies utilizadas neste estudo.

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em síntese, como resultados mais relevantes do presente trabalho, pode referir-se que:

- é apontada a necessidade de se proceder à reformulação do Decreto Lei nº 74 / 90, no que diz respeito aos valores máximos admissíveis para o alumínio, em águas utilizadas para rega:
- é confirmada a elevada toxicidade do alumínio para anfíbios no estado larvar.
- é sugerido o valor de pH = 4.0 como o valor máximo de tolerância ao meio ácido por parte dos vertebrados estudados.

[9] Tal como já foi referido, por falta de espaço, estas observações não são aqui apresentadas.

A continuidade do estudo, ainda em curso, será orientada no sentido de verificar se, para todas as espécies estudadas, se confirmam os resultados até agora alcançados, e de avaliar até que ponto as espécies em estudo poderão vir a ser consideradas como bioindicadores.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEATTIE, R.C. & R. TYLER-JONES. 1992. The effects of low pH and Aluminum on breeding success in the frog *Rana temporaria*. *Journal of Herpetology*, **26** (4): 353-360;

BLAUSTEIN, A.R. & D.B. WAKE. 1990. Declining Amphibian Populations: A Global Phenomenon?. *Tree*, **5** (7): 203-204;

BLAUSTEIN, A.R. & D.B. WAKE. 1995. The Puzzle of Declining Amphibian Populations. *Scientific American*, 56-61;

CABRAL, M.S.; C.P. MAGALHÃES; M.E. OLIVEIRA & C. ROMÃO. 1990. *Livro Vermelho dos Vertebrados de Portugal. Vol. 1 - mamíferos, aves, répteis e anfíbios.* Serviço Nacional de Parques, reservas e Conservação da Natureza (S.N.P.R.C.N.). Secretaria de Estado do Ambiente e Defesa do Consumidor, Lisboa. 219 pp;

CORN, P.S. & F.A. VERTUCCI. 1992. Descriptive Risk Assessment of the Effects of Acidic Deposition on Rocky Mountain Amphibians. *Journal of Herpetology*, **26** (4): 361-369;

DUNSON, W.A.; R.L. WYMAN & E.S. CORBETT. 1992. A Symposium on Amphibian Declines and Habitat Acidification. *Journal of Herpetology*, **26** (4): 349-352;

FREDA, J. & D.H. TAYLOR. 1992. Behavioral Response of Amphibian Larvae to Acidic Water. *Journal of Herpetology*, **26** (4): 429-433;

GOSNER, K.L.. 1960. A simplified table for staging anuran embryos and larval with notes on identification. *Herpetologica*, **16**: 183-190;

GRIFFITHS, R. & T. BEEBEE. 1992. Decline and fall of the amphibians. *New Scientist*, **134** (1827): 25-29;

HAMILTON, S.J. & K.J. BUHL. 1990. Acute Toxicity of Boron, Molybdenum, and Selenium to Fry of Chinook Salmon and Coho Salmon. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology,* **19**: 366-373;

JAGOE, C.H., V.E. MATEY, T.A. HAINES & V.T. KOMOV. 1993. Effect of beryllium on fish in acid water is analogous to aluminum toxicity. *Aquatic Toxicology*, **24**: 241-256;

KARNS, D.R.. 1992. Effects of acidic bog habitats on amphibian reproduction in a Northern Minnesota Peatland. *Journal of Herpetology*, **26** (4): 401-412;

PIERCE, B.A.; J.B. HOSKINS & E. EPSTEIN. 1984. Acid tolerance in Connecticut wood frogs (*Rana sylvatica*). *Journal of Herpetology*, **18** (2): 159-167;

PIERCE, B.A. & J. MONTGOMERY. 1989. Effects of short-term acidification on growth rates of tadpoles. *Journal of Herpetology*, **23** (2): 97-102;

SADINSKI, W.J. & W.A. DUNSON. 1992. A multilevel study of effects of low pH on amphibians of temporary ponds. *Journal of Herpetology*, **26** (4): 413-422;
SNYDER, J.W.; A. SERRONI; J. SAVORY & J.L. FARBER. 1995. The absence of extracellular calcium potentiates the killing of cultured hepatocytes by aluminum maltolate. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **316** (1): 434-442;
VIEGAS, A.M.; M.E. OLIVEIRA; L.A. VICENTE & E.G. CRESPO. 1982. Fenótipos electroforéticos das hemoglobinas e isozimas da desidrogenase láctica dos adultos e girinos de *Pelobates cultripes* (Cuvier,1829) - Amphibia, Salientia. *Arquivos do Museu Bocage*, sér.A, I (12): 311-324;
WAKE, D.B.. 1991. Declining amphibian populations - a global phenomenon? Findings and reçomendations. *Alytes*, **9** (2): 33-42;
WAKE, D.B..1994. Foreword. *In*: *Measuring and monitoring biological diversity - standard methods for amphibians*. Heyer, W.R.; M.A. Donnelly; R.W. McDiarmid; L.C. Hayek & M.S. Foster (eds). pp. XV-XVi. Smithsonian Institution Press, London. 364 pp;

Caracterização Físico-Química

ASPECTOS FUNDAMENTAIS NA ANÁLISE AMBIENTAL OBJECTIVOS DA QUALIDADE DOS RESULTADOS

M. F. ALPENDURADA[1]

Resumo: Serão discutidos aspectos relacionados com a segurança na qualidade em análise ambiental. A procura da qualidade é um processo complexo que obriga à adesão a normas tais como as da segurança na qualidade, participação em estudos interlaboratoriais, e uso de materiais de referência certificados. Também o planeamento de aspectos importantes da amostragem e análise, que possibilitem a obtenção de resultados de qualidade conhecida e ajudem na decisão sobre os resultados obtidos, de modo a saber se os mesmos vão de encontro às necessidades e objectivos de qualidade propostos serão considerados.

Palavras-chave: segurança na qualidade, exactidão, precisão, materiais de referência certificados, ensaios interlaboratoriais.

1- CONFIANÇA NOS RESULTADOS

O controlo de qualidade é fundamentalmente entendido como o processo de verificação dos parâmetros característicos do trabalho analítico, materiais, aparelhos, instrumentos, software e finalmente os resultados analíticos. Por sua vez, as actividades da avaliação da qualidade verificam o controlo de qualidade. Ambas fazem parte da segurança na qualidade. [8]

Os resultados seguros resultam de uma cadeia de acções que começa pela própria defenição do problema a ser resolvido. Este aspecto deverá conduzir a uma identificação clara dos parâmetros a estudar, incluindo as amostras a serem seleccionadas, a estratégia da amostragem e a técnica de colheita adequada. Após a análise das amostras que devem ser representativas, os resultados deverão ser apresentados de modo a permitir dar forma às conclusões e tomar iniciativas com toda a segurança.

Entre a amostragem e o relatório dos resultados situa-se o difícil trabalho laboratorial do analista. Assim se fecha o ciclo do procedimento do controlo total da qualidade. As determinações dos parâmetros químicos devem ser feitas de tal modo que se obtenham resultados precisos e exactos. Para obter a melhor precisão possível dentro do estado da arte, o analista deve

[1] Prof. Aux. da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto
Directora do Laboratório de Hidrologia da Faculdade de Farmácia do Porto
Responsável Científica e Técnica pelo Lab. do IAREN - Instituto da Água da Região Norte
Telefone: 02-2002564; Fax: 02-2003977; Rua Aníbal Cunha, 164, 4050 Porto

ter boas condições de trabalho. O laboratório deve ser organizado de acordo com um programa de segurança na qualidade. Isto inclui infraestruturas, qualificação e motivação pessoais, horário de trabalho, manutenção de equipamento, reagentes apropriados, gestão adequada, etc. O laboratório deverá possuir uma manual de qualidade. Só devem ser usados métodos validados que devem estar sujeitos a um controlo estatístico. [1] O comportamento do método deve ser seguido pelas cartas de controlo. (Fig.1) Para que os resultados analíticos sejam exactos e precisos é necessária a implementação de um programa de segurança na qualidade.[3] Após terem sido tomadas todas as medidas para melhorar a precisão, o analista deverá concentrar-se na obtenção da exactidão.

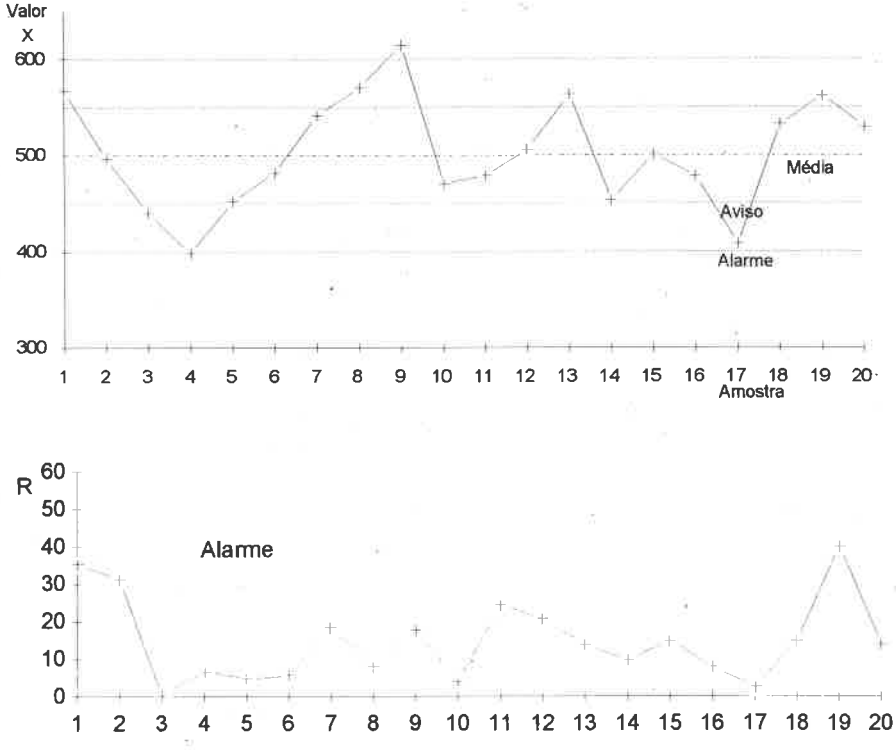


Fig.1- Exemplos de cartas de controlo. X é o valor obtido para cada determinação. R é a diferença de resultados entre duas réplicas. As linhas de aviso e de alarme correspondem a um risco de 5 e 1% respectivamente, de que os valores não pertençam ao conjunto de resultados da população.

2- NECESSIDADE DE EXACTIDÃO

Num estudo de monitorização do meio ambiente há necessidade de executar um elevado número de análises. Para além da diversidade, número de compostos a determinar e gama alargada de concentrações, temos de considerar a complexidade das matrizes a estudar. Certas técnicas analíticas correntes com equipamento sofisticado que apresenta um grau elevado de automatização, tornaram possível a determinação rotineira de quantidades da ordem dos picogramas. No entanto as sensibilidades muito elevadas não melhoram necessáriamente a exactidão.[2] Muitos cientistas são da opinião que uma boa reprodutibilidade em tempo é suficiente para permitir o acompanhamento de tendências e demonstrar os efeitos das acções levadas a cabo pelas autoridades para melhorar a qualidade do ambiente. Esta tomada de posição permite a aplicação dos resultados na modelação assim como no desenvolvimento de teorias de ecologia e de eco-toxicologia, ignorando os melhoramentos no equipamento e metodologia. Há ainda muitos analistas que confundem exactidão com precisão. A repetitibilidade e a reprodutibilidade próprias de um laboratório são essenciais para a monitorização do ambiente, mas não são suficientes. Sem exactidão os resultados de diferentes grupos de diferentes países não são comparáveis. As determinações exactas são caras, mas as más medições custam muito mais. Mesmo em laboratórios bem credenciados só ao fim de alguns ensaios interlaboratoriais se consegue obter a exactidão requerida.

3- COMO CONSEGUIR A EXACTIDÃO

Nos últimos anos acentuou-se a preocupação relativamente à falta de confiança nos resultados. Nos Estados Unidos a EPA e a FDA , assim como a OCDE, estabeleceram normas de Boas Práticas Laboratoriais. (ISO, CEN. ex: normas ISO 9000[4] e EN 45000) [10]. Elas descrevem as exigências para a organização de um laboratório, competência na gestão e no pessoal, manual de qualidade do laboratório, necessidade de calibração dos equipamentos, uso de materiais de referência certificados e participação em ensaios interlaboratoriais.

3.1- Comparação com um método diferente

Cada método tem as suas origens de erros às quais se devem juntar os do analista. No caso dos métodos espectrofotométricos, se os resultados obtidos por dois métodos diferentes estão em concordância, é de esperar que os resultados obtidos pelo método de rotina não sejam afectados pelos erros sistemáticos (bias). A conclusão será tanto mais válida quanto os

métodos diferirem entre si. Se os métodos usados para esta verificação apresentam semelhanças (pré-tratamento da amostra), a comparação pode permitir detectar os erros sistemáticos devidos à etapa em comum. Se o analista não tem experiência suficiente no método de comparação, pode até criar erros adicionais.

3.2- Comparação com outros laboratórios

Os laboratórios que participam nos ensaios interlaboratoriais, verificam, frequentemente, que os seus resultados apresentam desvios. A fig. 2 ilustra esta situação para a determinação dos bifenis policlorados (PCBs). Eles usaram uma aproximação conhecida por "step by step" que consiste em vários ensaios interlaboratoriais. Em cada ensaio, os laboratórios têm que analisar materiais para validar cada passo do procedimento analítico. A participação nestes ensaios interlaboratoriais, conjuntamente com com uma discussão crítica dos resultados, é muito útil para a obtenção de um grau elevado de exactidão. Esta participação é recomendada pelos organismos de acreditação seguindo as normas ISO 25 [11] e EN 45000. [12] Alguns organismos aconselham a organização de ensaios interlaboratoriais com ou sem objectivos de competência ou aptidão. Certas organizações internacionais e nacionais estão a criar normas para a organização destes ensaios de modo a garantirem o máximo benefício aos participantes.[12]

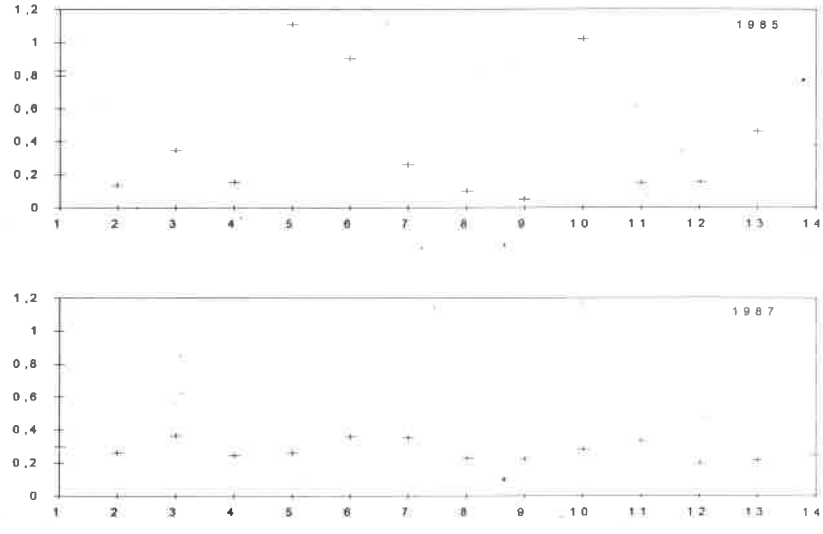


Fig.2- Melhoramentos conseguidos em ensaios interlaboratoriais, na determinação do PCB 118 nos anos de 1985 e de 1987.

3.3- Materiais de referência certificados : defenição. ISO [13]

Material de referência (MR): material ou substância, uma ou mais propriedades suficientementes bem estabelecidas para ser usado na calibração de aparelhos e avaliar métodos de medida.

Material de referência certificado (MRC): material de referência, um ou mais valores de uma propriedade, que são certificados por um procedimento técnico válido e a amostra do material ou a substância são acompanhados por um certificado ou outra documentação emitida por um organismo de certificação.

O uso de MRCs constitui o caminho mais simples para atingir a exactidão. Os MRCs de bons fornecedores, estabelecem a ligação dos resultados dos utilizadores aos da comunidade científica internacional. Adicionalmente, permitem ao utilizador verificar o seu comportamento sempre que necessário.

3.4- Uso de MRCs

3.4.1- Calibração e rastreabilidade

Se se pretende investigar a exactidão de um procedimento analítico é importante estudar cada etapa do processo, desde a pesagem da substância até à determinação final. Nenhuma medição pode ser válida se todos os instrumentos usados no decurso do processo analítico não estiverem devidamente calibrados (balanças, material de vidro, instrumentos). Em métodos recentes a determinação final baseia-se na medição de um sinal que se relacciona com a concentração do analito de interesse na amostra desconhecida. A correlação é estabelecida pela construção da curva de calibração. As soluções usadas para a construção da curva devem preparadas com químicos de pureza apropriada e verificada a estequiometria.[6] Devem estimar-se os efeitos da matriz e as soluções de calibração devem ter uma matriz semelhante. Se todas as etapas do procedimento estão sobre controlo e todas as incertezas foram estimadas, as medições na amostra analitica (digestão, limpeza do extracto, etc) podem ser consideradas rastreáveis de modo a definir a espécie química. De facto, nos processos de medição em análise química existem etapas em que a amostra é físicamente destruida (digestões ácidas, fusões, calcinações) ou o analito é extraido da matriz. Para assegurar a exactidão é preciso demonstrar a inexistência de perdas ou de contaminantes durante o tratamento da amostra. O laboratório pode verificar o procedimento analítico com um material de referência que tenha uma matriz semelhante à amostra em estudo e certificado. Qualquer discordância entre o valor certificado e o

valor determinado pelo laboratório, indica a presença de erros no processo analítico. Quando não há discordância entre os valores encontrado e certificado, o laboratório pode concluir que o método foi aplicado correctamente nessa amostra em particular.[5]

3.4.2- Exactidão do método

Quando se desenvolve um novo método analítico ou equipamento, e, após terem sido avaliados todos os pontos críticos, o analista tem de provar a exactidão da medição. Geralmente os resultados são comparados com os obtidos por um método clássico. Isto implica que este método esteja inteiramente sobre controlo no laboratório. Contudo, alguns factores críticos, tais como a própria contaminação no laboratório pode não ser resolvida e haver necessidade de ser investigada noutro laboratório. O uso de MRC será a solução para avaliar a exactidão, no caso de haver um material de referência certificado disponível. O uso de um método padrão não garante a exactidão [4] e não evita erros e críticas. Algumas vezes, laboratórios bem cotados têm dificuldade em descrever as técnicas padrão usadas. Estes procedimentos padrão, são muitas vezes elaborados por por especialistas que se esquecem que os métodos vão ser seguidos por pessoal menos qualificado em determinações de rotina.Também deve ser sublinhado que o uso de métodos padrão, pode impedir o melhoramento de metodologias aplicadas no laboratório. Na verdade, a obrigatoriedade de seguir um determinado método, pode impedir o uso de métodos recentemente desenvolvidos e que apresentam uma maior sensibilidade, estando também menos sujeitos a erros sistemáticos. A menos que seja essencial o uso de um método padrão, seria melhor autorizar o uso de qualquer método cuja exactidão fosse comprovada pelo uso de um MRC.

3.4.3- Avaliação de padrões de trabalho e de esquemas de controlo estatístico.

Quando um laboratório trabalha a um nível elevado de qualidade, as flutuações nos resultados são pequenas.[7] Logo que um método esteja sob controlo num laboratório, as cartas de controlo podem ser usadas para detectar possíveis desvios. Uma carta de controlo é uma representação gráfica dos resultados obtidos na medição de uma amostra de referência ou de um padrão de trabalho. Este deve ser um material semelhante às amostras em estudo, com boa homogeneidade e estabilidade. Os padrões de trabalho são chamados materiais de referência de laboratório (MRL) e podem ser comparadas com MRC semelhantes para tentar manter a exactidão do método. Deve ser sublinhado que a rastreabilidade dos MRC não é fácil de obter num só laboratório e será preferível analisar MRL por

diferentes bons laboratórios, aplicando métodos diferentes, como vulgarmente se faz com os organismos de certificação. A necessidade de um valor de referência, requer o uso de bons MRL que sejam rastreavéis em relação aos MRC.

3.4.4- Outros usos dos MRCs

Os MRCs também podem ser usados para demonstrar a equivalência de métodos. Este aspecto possibilita aos laboratórios o desenvolvimento de novos equipamentos analíticos. O analista pode comparar o comportamento deste método com os de outros laboratórios, sem necessidade de intercomparações. Isto é essencial quando é necessária a harmonização das medições a nível internacional (preparação de directivas da CE).

3.4.5 - Disponibilidade de MRCs para a análise ambiental

Há vários fornecedores de MRCs, alguns deles especializados num dado campo de interesse. São dois os organismos principais: NIST (USA) e Measurement and Testing Programme (European Comission, BCR) que cobrem vários campos e asseguram a disponibilidade de MRCs a longo prazo. Foi recentemente publicada pela ENEP [14] uma descrição de organizações e de laboratórios que fabricam e fornecem materiais de referência para análise ambiental. Também a ISO-REMCO teve um procedimento semelhante relativamente aos materiais de referência. [15] Os MRCs, são produtos muito caros; geralmente a produção destes materiais custa algumas centenas de milhares de ECUs. Estes materiais devem ser reservados para uma verificação final dos procedimentos analíticos não devendo ser usados como materiais para medições de rotina. (ex. cartas de controlo)

4- CONCLUSÕES

O aumento dos conhecimentos da segurança na qualidade em análise ambiental, está a conduzir a uma consolidação de esforços para organizar ensaios interlaboratoriais e produzir novos materiais de referência certificados. Os estudos estão a ser orientados no sentido de investigar a praticabilidade de preparar novas matrizes para ensaios interlaboratoriais e campanhas de certificação. Estudos mais sofisticados de compostos instáveis (ex. compostos organofosforados e triazinas) ou espécies químicas (ex. espécies de Cr e Se) estão também a ser feitos para melhorar a qualidade destas determinações e para preparar novas gerações de MRCs.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- Broderick et al (1991) *Mikrochim Acta* (Wien), **II**, 523

2- Cunningham D., (1988)*Analytical Chemistry*, **60**, 471 A

3- Einerson J.H., Pei P.C., (1988) *Environmental Science Technology*, **22**, 1121

4- Marchandise H., (1987) *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, **326**, 613

5- Marchandise H., Roth F (Editor), Euroanalysis VI (1987) - *Reviews on Analytical chemistry*, Les Editions de Physique, Les Ulis, France, (1988) 65 pp

6- Moody J.R., Greenberg R.R., Pratt K.W. Rains T.C., (1989) *Analytical Chemistry*, **60**, 1203 A

7- Taylor J. K., (1985) *Handbook for SRM Users, NBS Special Publication, 260,100, NIST, Office for Standards and Technology*, Gaithersburg, MD 20899 .

8- Valcácer M., Rios A., (1994) *Journal of AOAC International* , **77**,3,785

9- Quality Management and Quality Assurance Standards, Guidelines for Selection and Use (ISO/IEC Standard 9000. International Organization for Standartization, Geneva, (1981)

10- General Criteria for the Operation of Testing Laboratories (European Standards EN 45001-12)CEN/CENELEC, Brussels, (1989)

11- *General Requirements for the Technical Competence of Testing Laboratories*.(ISO/IEC Guide 25-1982) International organization for Standartization, Geneva, (1982)

12- *International Harmonized Protocol for the Proficiency. Testing of Chemical Analytical Laboratories*. AOAC/ISO/REMCO, nº 247 (Junho 1992) International Organization for Standartization

13- *Amostragem e Qualidade em Análise Ambiental*, Manual do Curso de Curta Duração organizado pelo IAREN-Instituto da Água da Região Norte, M.F. Alpendurada,cap. 9, pág.3 (1995)

14- UNEP Report, UNEP - *Harmonization of Environmental Measurement* (HEM) Office, H. Keune (Director) GSF, Neuherberg

15- Directory of Certified Reference Materials, ISO/REMCO, Geneva, (1994)

NECESSIDADES DE TRABALHO ANALÍTICO NOS SECTORES DA ÁGUA E RESÍDUOS SÓLIDOS

M.C.BARROS [1] , M. MESQUITA [2] e P. VIEIRA[3]

RESUMO

Neste trabalho apresentam-se as conclusões de um estudo sobre as necessidades de trabalho laboratorial não só para águas "limpas" mas, também, para águas residuais e resíduos sólidos, atendendo tanto aos requisitos de estudo, monitorização e vigilância decorrentes da legislação como aos necessários para o planeamento e gestão dos recursos hídricos (apoio à decisão) e, ainda, às exigências técnicas e legais de controlo e vigilância de estações de tratamento e da eliminação de resíduos sólidos. A conclusão que decorre deste pormenorizado estudo é que o número total de determinações analíticas requerido é de tal volume e dimensão que dificilmente pode ser realizado se não se estabelecer cooperação institucional entre os sectores públicos e privado e se não forem estabelecidas prioridades com base numa estratégia de defesa de saúde pública e ambiental. O volume de trabalho à responsabilidade do Ministério do Ambiente justifica a implementação de uma rede de laboratórios neste Ministério.

PALAVRAS CHAVE: Descritores de qualidade, águas, resíduos sólidos, análises.

1 - INTRODUÇÃO

Integrando-se no projecto relativo a "Instrumentos de apoio a uma política de desenvolvimento sustentável de saneamento básico" que o LNEC realizou para a DGA em 1995, foi desenvolvido um trabalho com o objectivo de apresentar uma proposta de uma possível rede de unidades laboratoriais para responder às necessidades de trabalho analítico não só de águas "limpas" mas, também, de águas residuais e resíduos sólidos, decorrentes das exigências da legislação específica, das exigências do planeamento e gestão dos recursos hídricos (apoio à decisão) e, ainda, das exigências técnicas e legais de controlo e vigilância de estações de tratamento e da eliminação de resíduos sólidos (Barros *et al*, 1995).

Neste trabalho refere-se, apenas e sumariamente, o resultado do estudo a que se procedeu relativamente às necessidades analíticas em termos de descritores ou parâmetros e em termos quantitativos. O trabalho de Barros *et al* (1995) deve ser consultado para esclarecimento da síntese que se apresenta.

---

(1) - Engª Química, Instituto da Água
(2) - Bióloga, PhD,Laboratório Nacional de Engenharia Civil
(3) - Engª Química, Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Para identificar as necessidades de trabalho de análise consideraram-se quatro campos de acção - estudo, monitorização, vigilância e controlo.

Na expressão **estudo** inclui-se a investigação, nomeadamente a aplicada com o objectivo de providenciar o conhecimento de base, caracterizar situações, esclarecer questões e identificar problemas. Nos "estudos" recorre-se não só a trabalho analítico mas, também, a dados e informação diversificada de outras origens. A **monitorização** implica coligir dados (informação) sobre a qualidade da água, no espaço e no tempo, de acordo com um plano de amostragem/análise estabelecido em função dos objectivos previamente definidos e com programação de forma a poderem estabelecer-se, estatisticamente, tendências de evolução. A **vigilância** difere da monitorização pois que implica recolher dados de forma não sistematizada estatisticamente, determinada pelas características da situação a controlar e pelo enquadramento legal/administrativo em que se processa. A fiscalização, incluindo a vigilância sanitária, e a inspecção são formas de vigilância, e os requisitos de controlo do cumprimento das normas aproximam-se mais de uma vigilância do que de uma monitorização, pois que a base estatística não está presente. O **controlo** é um conjunto de acções regulares levadas a cabo *inter alia*, para orientar aspectos operativos de estações de tratamento.

2 - NECESSIDADES DE ESTUDO, MONITORIZAÇÃO E VIGILÂNCIA DECORRENTES DE LEGISLAÇÃO

Foram analisados todos os textos legais nacionais e comunitários, em vigor em 1994. Para a maioria das situações de utilização específica da água, o cumprimento da legislação nacional corresponde a cumprimento do estabelecido a nível comunitário. No entanto,há aspectos nas Directivas determinantes de necessidades de estudo e investigação, que não foram transpostos. São os casos das exigências de se estabelecerem planos e programas para recuperação ou protecção de massas de água com determinadas utilizações (origem de abastecimento) ou para eliminação/redução da poluição por substâncias perigosas e das possibilidades de reduzir a vigilância mandatória. O cumprimento (implementação) do estipulado a nível comunitário exige, mais que a legislação nacional, um esforço de investigação e estudo permanentes, cuja amplitude é decrescente à medida que as situações são clarificadas.

A filosofia subjacente à identificação das necessidades de trabalho analítico a que se procedeu assenta na premissa de que se deve maximizar o recurso a estudos que permitam identificar os problemas e, portanto, reduzir as determinações sistemáticas de parâmetros de qualidade que não têm relevância para as situações concretas. As imposições e necessidades de monitorização, vigilância ou estudo que decorrem dos textos legislativos, não só por parte dos organismos oficiais mas, também, no que se refere aos restantes intervenientes estão referidas no Quadro I. Neste Quadro identifica-se uma área com exigências e necessidade de recurso a trabalho analítico que não é habitualmente referida - "controlo e medidas de

salvaguarda" (Art. 46º, 47º e 48º do Decreto-Lei nº 74/90) e que pode ser considerada das mais importantes, pois é no seu âmbito que globalmente se impõe o desenvolvimento de acções para um controlo de todas as situações de potencial degradação da qualidade da água e para a protecção que se quereria atempada e eficaz. A indicação da necessidade implícita de estudos por parte das entidades privadas decorre de se considerar, no âmbito do princípio utilizador/pagador, que compete a estas entidades recolher a informação e os dados necessários para fundamentar os pedidos de utilização do meio hídrico, seja para captação de água seja para rejeição de águas residuais.

Quadro I - Exigências de estudo, de monitorização e de vigilância da qualidade da água

ÁREA	EXPLÍCITO		IMPLÍCITO		ORGANISMOS (1)
	ESTADO	PRIVADO	ESTADO	PRIVADO	
Águas doces destinadas á produção d água para consumo humano (a)	V		E	E/V	INAG/DRARN (DGA, E.D.)
Água subterrânea (a)	V		E	E/V	INAG/DRARN (DGA, E.D.)
Água de abastecimento (a)	VS/I	V	E	E	DGA, DGF
Águas piscícolas (a)	V		E		IF(INAG/DRARN, DGA)
Águas conquícolas (a)	V		E		DGP,IPIMAR(DGA,INAG/DRARN)
Águas rega (a)	V		E	E	IEADR(DGA,INAG)
Recreio CD/CI (a)	V		E	E	DGS(DGA,INAG/DRRN,DGM)
Águas doces s/ utilização especifica (a)	V		E		INAG/DRARN (DGA)
Controlo e medidas de salvaguarda (a)			M/E		INAG/DRARN, DGA
Águas residuais (a)	F/I	AC	E	E	INAG/DRARN, DGA
Rejeição de águas residuais (i)	F/I	AC	E/M	E/M	INAG/DRARN, DGA
N.S.- Pasta de papel (b)		AC	F/I/E	E	INAG/DRARN, DGA
N.S.- Curtumes (c)		AC	F/I/E	E	INAG/DRARN, DGA
N.S.- A.R. Urbanas (d)		AC	F/I/E	E	INAG/DRARN, DGA
N.S.- Matadouros (e)		AC	F/I/E	E	INAG/DRARN, DGA
N.S.- Suiniculturas (f)		AC	F/I/E	E	INAG/DRARN, DGA
N.S.- T. de superficie (g)		AC	F/I/E	E	INAG/DRARN, DGA
N.S.- Electrólise de clor. alcalinos (h)		AC	F/I/E	E	INAG/DRARN, DGA
Outros usos (i)			E/M/V	E/M/AC	INAG/DRARN, DGA
Planeamento (j)	M/E		E/M/V	E/M/V	INAG/DRARN
Regime financeiro (k)			E	E/M/V	INAG/DRARN

(1) Devido à nova estrutura do MARN, considera-se que as funções e competências da DGRN passam para INAG e as DRARN.(a) Decreto-Lei nº 74/90 de 7 de Março; (b) Portaria nº 505/92; (c) Portaria nº 512/92; (d) Portaria nº 624/90; (e) Portaria nº 809/90; (f) Portaria nº 810/90; (g) Portaria nº 1030/93; (h) Portaria nº 1033793; (i) Decreto-Lei nº 46/94; (j) Decreto-Lei nº 45/94; (k) Decreto-Lei nº 47/94 --SIGLAS: AC: auto-controlo; F: fiscalização; I: inspecção; M: monitorização; E: estudos; V: vigilância; VS: vigilância sanitária,

No Quadro II referem-se as exigências de estudo, monitorização e vigilância que se identificaram para o sector de resíduos sólidos. Na maioria dos textos legislativos analisados, apenas as acções de fiscalização/inspecção são mencionadas explicitamente e nestas pode, em alguns casos, haver necessidade de apoio analítico, incluindo-se neste caso não só a realização de análises fisico-químicas ou

bacteriológicas mas também análises exclusivamente físicas para determinar a macro-composição de, por exemplo, resíduos sólidos urbanos.

Quadro II - Exigências de estudo, monitorização e vigilância no âmbito dos resíduos sólidos

ÁREA	EXPLÍCITO		IMPLÍCITO		ORGANISMOS (1)
	ESTADO	PRIVADO	ESTADO	PRIVADO	
Resíduos sólidos urbanos (a,g)	F/I		V	E/V	DRARN,DGA (MS, A e outros)
Licenciamento de deposição de resíd. sól. urb. (a)			V	E/M/V	DGA (DRARN)
Óleos usados (b)			V		DGA
Eliminação de PCBs (a,d)	F/I		E/M/V		DGA(MIE)
Utilização de lamas de estações de tratamento de águas residuais na agricultura (f)	F	C	E	E/M/V	DGA(MA,MS)
Parques de sucata	F/I	V	V	V	A (DGA)
Resíduos hospitalares (a)			V		
Resíduos industriais (a)			E/V	E/V	DGA(DRARN, A,MIE)
Licenciamento de eliminação de resíduos industriais (c)	F/I	E/V/M	E/V		DGA(DRARN, A)
Movimento transfronteiriço de resíduos perigosos (e)					DGA

(a) Decreto-Lei nº 488/85 de 25 de Novembro; (b) Decreto-Lei nº 88/91 de 3 de Fevereiro; (c) Portaria nº 374/87 de 4 de Maio; (d) Decreto-Lei nº 221/88 de 28 de Junho; (e) Decreto-Lei nº 121/90 de 9 de Abril; (f) Decreto-Lei nº 446/91 de 22 de Novembro; (g) Portaria nº 768/88 de 30 de Novembro.- SIGLAS: F: fiscalização; M: monitorização; E: estudos de situação; V: vigilância; C: análises de caracterização; INAG: Instituto da água; DGA: Direcção Geral do Ambiente; MS: Ministério da Saúde; MIE: Ministério da Indústria e Energia; DRARN: Direcção Regional de Ambiente e Recursos Naturais; A: autarquias.

Em síntese, e no contexto das definições apresentadas na introdução, é necessário, para cumprimento da legislação, que o Estado e entidades privadas desenvolvam :

1. estudos de situação para orientar acções de vigilância e monitorização, para esclarecer problemas identificados e dados obtidos na(s) rede(s) de monitorização e para determinar e acompanhar acções de protecção das massas hídricas;
2. uma rede (ou redes) de monitorização de qualidade da água com planos de execução e gestão adequados para fornecer informação de base para o planeamento dos recursos hídricos e acções inerentes, estabelecida a nível de bacias hidrográficas e consequentemente em todo o país; acções de monitorização específica, por exemplo para avaliar as consequências de acções correctivas ou de condições de licenciamento, consoante os casos, sobre águas, sedimentos ou biota;
3. acções de vigilância das águas, com usos específicos e não específicos, e das rejeições de águas residuais de acordo com o estabelecido em normas de qualidade;
4. estudos de situação, monitorização, vigilância e controlo de aterros sanitários, aterros controlados e outras formas de destino final de resíduos sólidos urbanos, industriais, hospitalares e dos próprios resíduos;
5. controlo e vigilância das ETA e das ETAR urbanas ou industriais.

3 - DESCRITORES DE QUALIDADE EXIGIDOS NA LEGISLAÇÃO PARA O SECTOR DA ÁGUA

Os descritores de qualidade cuja determinação é exigida pela legislação nacional ou comunitária são de diversos tipos, entre físico-químicos, bacteriológicos, biológicos ou organolépticos, incluindo também os estéticos e de observação visual. No total são mais de 87 descritores físico-químicos, 12 microbiológicas, 8 organolépticos, estéticos e de observação visual e 2 biológicos. Alguns descritores são exigidos apenas por um número reduzido de normas e, finalmente, uma pequena série deles é referida num único ou em dois casos. No Quadro III apresentam-se, por ordem alfabética, dentro dos tipos referidos, os vários descritores que figuram nas normas de qualidade da água (incluindo as Guidelines da Organização Mundial de Saúde e o procedimento comum de troca de informações - PCTI). Há vários casos em que aparecem designações genéricas (metais pesados, pesticidas - total ou substâncias individualizadas, hidrocarbonetos do petróleo ou totais, etc.) em simultâneo, ou em substituição, dos elementos identificados noutras normas. Caso a caso, serão identificados os elementos ou compostos que devem ser determinados pelo conhecimento da situação ou por referência em bibliografia.

Quadro III - Descritores exigidos nas normas de qualidade da água

DESCRITORES	Nº	DESCRITORES	Nº	DESCRITORES	Nº	DESCRITORES	Nº
FÍSICO-QUÍMICOS		FÍSICO-QUÍMICOS		FÍSICO-QUÍMICOS		FÍSICO-QUÍMICOS	
Actividade	2	C.orgânicos/fósforo	2	Óleos e gorduras	2	Tetraclo.de Carbono	1
Alcalinidade total	3	C. org. halogenados	3	Óleos minerais	4	Trihalometanos	1
Aldeídos	2	Condutividade	4	Oxidabilidade	2	Triclorobenzeno	1
Alumínio	4	CQO	3	Oxigénio dissolvido	10	Tricloroetileno	1
Amoníaco	1	Crómio total	9	PCBs	2	Vanádio	5
Anid. carbónico livre	2	Crómio total e hex.	2	Percloroetileno	1	Zinco	7
Antimónio	2	DDT	1	Pesticidas-total	8	MICROBIOLÓGICO	
Arsénio	10	1,2 dicloroetano	1	. por subst. ind.	8	Bacteriofagos fecais	1
Azoto amoniacal	10	Dureza	3	ald,end,dield,isod.	8	Clost.sulf.redutores	1
Azoto Kjeldahl	6	Estanho	1	- (HCB)	8	Coliformes fecais	9
Azoto total	2	Fenóis/c. fenólicos	6	-Hexaclorobutadieno	8	Coliformes totais	6
Bário	4	Ferro	5	-HCH	8	Enterovirus	4
Berílio	4	Ferro dissolvido	1	-PCF	3	Estafilococos pat.	1
Bicarbonatos	1	Fluor	2	pH	12	Estreptococus fecais	4
Boro	4	Fluoretos	3	Potássio	2	Germes (nº total)	1
Cádmio	10	Fosfatos	4	Prata	2	Organismos	2
Cálcio	3	Fósforo total	6	Salinidade	2	Ovos-par. intestinais	1
Carb.orgânico resid.	1	H.arom.Polin.	3	Selénio	5	Protozoários	1
Carb.org.total (COT)	2	H. diss. ou emuls.	3	Sílica	1	Salmonelas	4
CBO_5	7	H. do Petróleo	1	Sódio	2	Saxitoxina	1
Chumbo	9	Hidrocarbonetos	1	S. dissolvidos totais	3	OUTROS	
Cianetos	8	Lítio	1	S. suspensos totais	6	Qualidade biológica	2
Cloretos	6	Magnésio	3	Subs.ext.clorof.	1	Cheiro	4
Cl. org.total extraivel	1	Manganês	6	Sub. (moluscos)	1	Cor	8
Cl.residual	4	Mercúrio	9	Subs.tens. aniónicas	7	Hidroc.(ex. visual)	2
Clorofenóis	2	Metais pesados	2	Sulfatos	7	Res.de alcatrão, etc.	4
Clorofórmio	1	Molibdénio	1	Sulfitos	1	Sabor	2
Cobalto	5	Níquel	9	Sulf.de hidrogénio	3	Transparência	2
Cobre	7	Nitratos	10	Sulfuretos	2	Turvação	3
C.orgânicos de Sn	1	Nitritos	5	Temperatura	8	**Nº-de normas**	

4 - NECESSIDADES ANALÍTICAS POR SECTORES

De forma não exaustiva mas essencialmente como exemplos, apresentam-se seguidamente algumas estimativas de determinações que, anualmente, têm de ser realizadas com os objectivos enunciados.

4.1 - Necessidades de estudo e investigação

As necessidades de estudos de situação e/ou investigação são, no momento presente muito numerosas (a problemática de qualidade da água tem merecido pouca atenção e os dados e conhecimentos existentes são escassos) e podem ter um peso significativo em termos de trabalho analítico mas irão ter como consequência uma diminuição das análises de vigilância a curto prazo e, o que é mais importante, irão permitir uma gestão da qualidade da água com bases técnico-científicas apropriadas.

O significado da realização de "estudos de situação", extremamente variáveis, em termos de amostragens e determinações analíticas que é necessário realizar não é passível de estimativa global. Como exemplos de trabalhos em curso no INAG refe-se que, um estudo para caracterizar a qualidade da água nas Albufeiras de Monte Novo e Divôr, de um ano e com um mínimo de amostragens acarretou a realização de cerca de 2000 análises. Um estudo mais prolongado (3 anos) para desenvolvimento de um modelo de qualidade para a Albufeira da Bravura e que inclui a estimativa das cargas afluentes representa um esforço de 6500 análises. Estão em causa não só parâmetros de determinação corrente mas também parâmetros que requerem técnicas mais sofisticadas.

4.2 - Monitorização

Considerando os problemas mais correntes de qualidade da água e os problemas potenciais numa sociedade em desenvolvimento, seleccionaram-se alguns descritores de qualidade da água, entre os que figuram no Quadro III, que devem ser contemplados num programa de monitorização com os objectivos estipulados no Decreto-Lei nº 45/94 (Quadro IV). Conforme se pode verificar, estes descritores referem-se à caracterização elementar das massas de água, aos problemas de consumo de oxigénio e de eutrofização, à poluição por águas residuais domésticas e similares e às substâncias persistentes, bioacumuláveis e tóxicas que podem pôr em risco o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, a sobrevivência de espécies e a utilização legítima das massas de água pelo Homem.

O número de estações de monitorização a instalar em cada bacia hidrográfica será variável com as suas características. As condições de amostragem, as frequências de colheita e outros elementos de um plano de monitorização serão diferenciados consoante o tipo de massa de água - águas superficiais correntes, águas subterrâneas, albufeiras ou lagos, estuários ou águas costeiras. As redes de monitorização podem ser planeadas de forma a fornecer os dados para a vigilância

de normas de qualidade. Por exemplo para uma bacia hidrográfica na qual se estabeleçam 5 Estações, se seleccionem 20 parâmetros e colheitas mensais serão necessárias 1200 análises/ano; para 100 Estações (estimativa de um programa nacional contínuo em águas correntes) haverá que realizar 24000 análises.

Quadro IV - Descritores de qualidade para efeitos de monitorização

DESCRITORES	MEIO/SUBSTRATO	DESCRITORES	MEIO/SUBSTRATO
pH	Água	Oxigénio dissolvido	Água
Cor (aspecto)	Água	Oxidabilidade	Água
Transparência	Água	CBO5	Água
Temp. (amb./ am.)	Água	CQO	Água
Condutividade	Água	Carb. org. total (COT)(3)	Água
Salinidade (opcional)	Água	Fenóis e comp. fenólicos	Água
Dureza	Água	Pesticidas - por subst.	Água, sed. e/ou biota
Sólidos susp. totais	Água	individualizada (1)	Água,sed. e/ou biota
Azoto amoniacal	Água	Metais pesados (1)	Água,sed. e/ou biota
Nitratos	Água	C. organometálicos (1)	Água,sed. e/ou biota
Nitritos (1)	Água	Hid. aromáticos polin.	Água,sed. e/ou biota
Azoto Kjeldahl	Água	Comp. organoclorados (1	Água,sed. e/ou biota
Azoto total	Água	Comp. org. de síntese (1)	Água
Fosfatos	Água	*Clorofila a* (4)	Água
Fósforo total	Água	Coliformes fecais	Água
Cloretos	Água	Coliformes totais	Água
Sulfatos	Água	Org. macroscóp. (visual)	Água
Sódio (2)	Água	Índ. biológico (índ. .sap.)	Água
Cálcio (2)	Água	Macroinvertebrados	Água
Magnésio (2)	Água	Fito e zooplancton (4)	Água
		Parâmetros hidrológicos	

(1) Os elementos e as substâncias específicas a monitorizar ou a estudar são identificados em função dos objectivos da monitorização. (2) Não consta de nenhuma norma de qualidade, mas é essencial para o cálculo da Razão de Adsorção de Sódio (SAR) no caso de águas de rega. (3) Pode vir a substituir as determinações de CBO_5, CQO e oxidabilidade. (4) Não consta de nenhuma norma de qualidade mas é essencial para aferir o grau de eutrofização.

4.3 - Vigilância do cumprimento das normas

Verifica-se que os descritores mais comuns das características físico-químicas da água e da contaminação bacteriológica (Quadro III) são os que são requeridos com frequência de determinação mínima mensal e num maior número de normas. A determinação de metais pesados, de orgânicos naturais ou de síntese é requerida com menor frequência.

Para apresentar como exemplos do número de determinações a efectuar para cumprimento do estabelecido na legislação, seleccionaram-se as origens de abastecimento (superficiais e subterrâneas) cuja vigilância compete ao Estado e as águas de abastecimento cuja qualidade é vigiada pelas entidades distribuidoras e pelas autoridades de saúde.

Para origens de superfície (225) em que a qualidade da água é genericamente deficiente (tipo A3) é necessário anualmente realizar no mínimo 40500 determinações dos parâmetros do grupo G1, 11700 do grupo G2 e 10800 do grupo G3, o que corresponde a um total de 63000 análises/ano. Destas 15% requerem técnicas simples (por exemplo pH, temperatura e condutividade) e 40% exigem técnicas de elevado nível técnico-científico (por exemplo metais, compostos orgânicos). Para o caso de captações em águas subterrâneas (5523), o cumprimento da legislação exige 287196 análises do grupo G1 (que é diferente do grupo G1 de águas superficiais) e 99414 análises para o grupo G2 e 60753 relativas aos parâmetros incluídos em G3 por ano. Este número de determinações corresponde a um total de 447363 análises, das quais 12% correspondem a técnicas simples e 35% requerem métodos e técnicas analíticas de mais alto nível. A aplicação apenas do estipulado na Directiva 75/440/CEE reduziria substancialmente o número de determinações a realizar.

Para 233 Concelhos, o número mínimo de análises para realizar anualmente a vigilância obrigatória da água de abastecimento, é de 498256 análises do Grupo G_1, 90810 análises do Grupo G_2 e 10450 análises do Grupo G_3. O total de determinações a efectuar é, assim, de 599516 correspondendo 83% a determinações dos parâmetros orgonolépticos e microbiológicos (G_1), 15% a parâmetros físico-químicos que se podem considerar correntes e o restante a parâmetros que exigem métodos e técnicas de nível mais elevado.

Para o cumprimento das normas relativas a rejeições tem de ser feito o auto-controlo (sector privado) e acções de fiscalização e inspecção (Estado). As acções de fiscalização das fontes de poluição deverão ser realizadas pelo menos 2 vezes por ano e, o auto-controlo consoante determinado no licenciamento. Como exemplo refira-se que a fiscalização mínima (2xano) sobre as descargas das cerca de 300 ETAR existentes no país, com 10 parâmetros (incluíndo os característicos de esgotos domésticos e alguns poluentes de origem industrial), corresponde à realização de 6000 análises. Por cada 100 fontes de poluição industrial poderão ter de ser realizadas, na fiscalização, 2000 análises/ano (10 parâmetros).

4.6 - Vigilância e controlo das ETA, das ETAR e de eliminação de resíduos

O controlo de funcionamento das estações de tratamento de água, incluindo a vigilância da qualidade da origem para ajustar as condições de tratamento é da competência da entidade gestora do sistema o mesmo acontecendo com o controlo das ETAR, de unidades de compostagem ou de aterros sanitários. Ao Estado cabe a fiscalização/inspecção.

Uma estimativa do número de análises que seria necessário realizar anualmente por DRARN para controlar o funcionamento das estações de tratamento de água (total no país 741) localizadas nessas regiões está indicada no Quadro VI, considerando apenas 7 parâmetros. Dependendo do tipo de ETA, o controlo regular pode ter diferentes níveis de automatização.

Não existe um critério único de definição de necessidades analíticas para o controlo das várias fases de tratamento numa ETAR e os descritores e parâmetros de qualidade que interessa determinar num programa de controlo de funcionamento vão ser definidos pelos problemas de poluição/contaminação que podem ter origem nas águas residuais urbanas a tratar. O controlo das ETAR que recebem águas de origem industrial é, em geral, mais crítico. É, habitualmente, recomendado o controlo de parâmetros fisico-químicos básicos,de SS,SD,CBO5,CQO,nutrientes, substâncias orgânicas ou inorgânicas, metais e agentes patogénicos. Tendo em conta as frequências de amostragem apresentadas na bibliografia, nomeadamente pela WPCF(para diferentes tipos de tratamento) e o número das ETAR existente em Portugal (300) estimou-se o número de análises por DRARN (Quadro VI) que é possivelmente uma estimativa conservadora. Como no caso das ETA podem instalar-se instrumentos de medição on-line.

Quadro VI - Número de análises por DRARN (por ano) para efectuar o controlo e a vigilância nas ETA, nas ETAR, nas unidades de compostagem e nos aterros sanitários

	DRARN Norte	DRARN Centro	DRARN Lisboa e Vale do Tejo	DRARN Alentejo	DRARN Algarve
ETA	465010	618310	488005	214620	107310
ETAR	450878	470302	313338	354168	760396
COMPOSTAGEM	5862	3908	1954	1954	---
ATERROS	46312	43004	26464	24810	8270

No campo dos resíduos sólidos urbanos considerou-se essencialmente o trabalho analítico necessário para vigilância das estações de compostagem e das águas lexiviantes de aterros e lixeiras já que a caracterização química e microbiológica dos resíduos não obedece necessariamente a um esquema único. Isto não significa que se possa ignorar a necessidade e a importância desta caracterização. O acompanhamento analítico das várias fases do tratamento nas estações de compostagem (um total de 6) representa em cada DRARN o número de análises indicado no Quadro VI, tendo-se considerado a determinação de parâmetros fisico-químicos genéricos, compostos de azoto, matéria orgânica, fósforo e potássio, alguns metais e metaloides, sulfatos e cloretos num total de 36. A vigilância e monitorização de aterros sanitários (mesmo quando têm sistema de drenagem e tratamento de lexiviados) adquire extrema importância se se atender a que as águas lexiviantes possuem uma carga de poluentes com grande potencial de contaminação de aquíferos e águas superficiais. Ainda não se atingiu internacionalmente um consenso sobre a forma, técnica e cientificamente mais correcta, de realizar esta vigilância. Com base num trabalho em curso, em Portugal,

considerando essencialmente a determinação dos parâmetros referidos para o controlo da compostagem, estimaram-se as necessidades em análises para controlo dos aterros sanitários existentes (Quadro VII).

5 - CONCLUSÃO

Da análise da legislação nacional e comunitária no que se refere às necessidades de trabalho de amostragem e análise evidencia-se:

1. o largo número de organismos oficiais e entidades privadas que têm responsabilidades e competências nos domínios do controlo da qualidade da água;
2. o enorme volume de trabalho, praticamente incomportável, que seria necessário realizar se os vários intervenientes com responsabilidades e competências nos vários domínios, executassem isoladamente a parte que lhes compete;
3. uma situação relativamente aos resíduos sólidos, nomeadamente urbanos, diferente, sendo as exigências da legislação e os intervenientes em número mais limitado mas as exigências técnicas de controlo similarmente importantes e complexas.

Esta situação não é aceitável numa perspectiva de economia de escala - deverão tratar-se globalmente as exigências e necessidades de estudo, monitorização e vigilância que devem ser satisfeitas pelo Estado, sejam quais forem os Ministérios ou serviços responsáveis, atravez de uma cooperação efectiva, atempada e pragmática entre organismos. Da mesma forma é indispensável a cooperação entre entidades oficiais e privadas mas, como para a cooperação dentro de cada um dos dois sectores, é necessário estabelecer um clima de confiança no trabalho desenvolvido para o que é essencial uma garantia de qualidade das acções executadas. É, também, fundamental, previligiar a realização de estudos de situação que, proporcionando o conhecimento dos problemas existentes, permitem orientar a monitorização e a vigilância para os mínimos necessários e suficientes e, portanto, reduzir os custos destas acções.

O enorme volume de trabalho que compete aos serviços do MA justifica amplamente a criação de uma rede de laboratórios neste Ministério que, organisada de forma global e coordenada, possa responder com rentabilidade ás necessidades de todos os serviços (Barros *et al*, 1996).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, M.C., MESQUITA, M., VIEIRA, P., e SILVA M.C., 1995. *Laboratórios de análises de águas e resíduos.* Vol 11 do Projecto "Instrumentos de apoio a uma política de desenvolvimento sustentável em saneamento básico" . LNEC/DGA. Lisboa.

BARROS, M.C., MESQUITA, M. e VIEIRA, P., 1996. Uma rede de Laboratórios para o Ministério do Ambiente. *Procc. 3º Congresso da Água*. APRH. Lisboa, Março de 1996.

IMPLEMENTAÇÃO DUM MÉTODO NUCLEAR DE ANÁLISE PARA A DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS

M. FÁTIMA REIS[1], A. A. S. C. MACHADO[2],
J. B. LEAL[3], N. M. SARMENTO[3], M. A. REIS[4], I. C. GONÇALVES[1]

RESUMO

Nos últimos anos, o alumínio tem sido implicado na etiologia de diversas doenças, em pacientes renais, sujeitos ou não a hemodiálise, e em trabalhadores em situação de exposição ocupacional. Devido à ubiquidade do elemento e aos níveis reduzidos em que se apresenta no organismo, a determinação do alumínio em matrizes biológicas constitui um sério problema de análise. A técnica de análise por activação com neutrões (AAN) é a técnica em que os problemas de variação da composição da amostra, previamente à análise, têm menor expressão, uma vez que as amostras podem ser analisadas sem exigirem qualquer tipo de processamento. No entanto, as determinações de alumínio em matrizes biológicas, através de AAN, podem ser sobrestimadas, se não for tida em conta a formação do elemento originada por reacções nucleares interferentes. Neste trabalho, foi desenvolvido um método de análise para a determinação do alumínio, que utiliza o Sistema Automatizado de Análise recentemente implementado no Reactor Português de Investigação (RPI) e que elimina ou quantifica e corrige as contribuições para o alumínio, originadas pela ocorrência de interferências com outros elementos da matriz da amostra.

Palavras chave: determinação de alumínio; amostras biológicas; métodos nucleares de análise

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é o mais abundante metal na crusta terrestre e o terceiro elemento mais comum, imediatamente a seguir ao oxigénio e ao silício [Chappuis, 1991; Silva, 1991]. Excepto em fontes e lagos de regiões

[1] Licenciada em Química. Investigador Auxiliar. Instituto Tecnológico e Nuclear. Estrada Nacional nº 10, 2685 Sacavém. Tel: 9550021 Ext.1372. Fax:9941039.

[2] Doutor em Química. Professor Catedrático. Departamento de Química, Faculdade de Ciências. Universidade do Porto.

[3] Licenciado em Bioquímica. Departamento de Zoologia e Antropologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

[4] Licenciada em Biologia. Departamento de Zoologia e Antropologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

vulcânicas, as águas naturais contêm habitualmente quantidades insignificantes de alumínio, uma vez que o elemento tende a formar estruturas estáveis com hidróxidos que precipitam. Em resultado da erosão das rochas de aluminosilicatos e da utilização alargada do alumínio na indústria, o elemento encontra-se no ar ambiente associado às partículas sub-microscópicas de poeira, atingindo 50 a 500 ng/m^3 nas áreas rurais, enquanto que, nas áreas urbanas, os seus teores são estimados entre 100 e 5000 ng/m^3 [Chappuis, 1991; Nicolini, 1991].

Apesar de o alumínio se encontrar em grande abundância na natureza e de, por essa razão, a exposição ao elemento ser inevitável, em condições de vida normal o aporte do elemento, por via pulmonar ou digestiva, é reduzido: ao nível pulmonar, é lenta e complexa a libertação[5] do ião Al^{3+}, único estado de oxidação acessível aos sistemas biológicos [Nicolini, 1991], e os alimentos apresentam, regra geral, teores de alumínio muito reduzidos. Acresce ainda que a maior parte do elemento ingerido não é absorvido [Chappuis,1991; Chappuis & Favier, 1995].

Em pessoas saudáveis e em condições normais de exposição, a concentração de alumínio no plasma não ultrapassa os 10 μg/l [Versieck, 1989] e, por outro lado, o rim é capaz de eliminar todo o alumínio que tenha sido absorvido [Chappuis,1991]. No caso de sobredosagem (por exemplo, por administração parentérica ou em doentes com insuficiência renal crónica, sujeitos ou não a hemodiálise), pode ser ultrapassada a capacidade de eliminação do rim e o alumínio é retido no organismo, dando origem à manifestação de efeitos tóxicos do elemento [Parkinson, 1981; Winship, 1992; Vasconcelos, 1995]. Nestas situações de intoxicação, o alumínio fixa-se preferencialmente no cérebro, fígado e ossos e pode dar origem a três manifestações clínicas distintas: encefalopatia, osteomalácia e anemia [Nicolini, 1991].

Nunca foi demonstrada qualquer função biológica para o alumínio e o elemento foi, durante muito tempo, classificado como não tóxico, tendo até a sua inocuidade na indústria alimentar sido reconhecida pela "US Food and Drug Administration" em 1971 [Chappuis, 1991]. A toxicidade do alumínio só começou a ser considerada a partir de 1972, quando apareceu na literatura [Alfrey, 1972] a descrição de cinco casos de encefalopatia progressiva, em pacientes com insuficiência renal crónica, tratados por hemodiálise, e se evocou a responsabilidade do alumínio na génese deste síndroma.

[5] No ar ambiente, o alumínio, está presente sob a forma de partículas submicroscópicas de aluminosilicatos, que são captadas e dissolvidas nos alvéolos pulmonares, libertando o Al^{3+} que se difunde no organismo.

O esclarecimento da fisiopatologia do alumínio faz apelo ao conhecimento dos teores do elemento no organismo de pacientes e de indivíduos saudáveis, e das variações desses teores por influência de factores fisiológicos como o sexo e a idade. No entanto, devido não só à ubiquidade do elemento e ao elevado risco de contaminação que daí advém, mas também aos níveis extremamente reduzidos em que o elemento se pode apresentar, a determinação do alumínio nestas matrizes é de difícil concretização, de tal modo que, até hoje, não existe nenhum material biológico de referência em que a concentração do elemento se encontre certificada [Blotcky, 1992].

As técnicas analíticas disponíveis, mesmo as mais adequadas, têm limitações [Chappuis, 1995]. A Análise por Activação com Neutrões inteiramente instrumental (INAA, do inglês *Instrumental Neutron Activaction Analysis*) é uma técnica em que os problemas da variação da composição da amostra, previamente à análise, têm menor expressão, uma vez que as amostras podem ser analisadas sem exigirem qualquer tipo de manipulação para além da pesagem e da transferência para os contentores em que vai ser irradiada [Reis, 1994]. Tem, no entanto, outros problemas que o método agora implementado no RPI procura solucionar.

Em INAA, a determinação do alumínio é baseada na reacção nuclear

$$^{27}Al\ (n,\gamma)\ ^{28}Al \qquad \text{(Eq. 1)}$$

que ocorre com o núclido ^{27}Al, quando o elemento é bombardeado com neutrões térmicos, normalmente produzidos num reactor nuclear. Embora a sensibilidade para o alumínio seja excelente [Landsberger, 1989], a técnica pode produzir valores de Al bastante mais elevados do que os reais, se não forem tidas em consideração as contribuições para a actividade do ^{28}Al, originadas por reacções nucleares interferentes, entre os neutrões rápidos do fluxo neutrónico e alguns elementos da matriz da amostra [Alfassi, 1985; Alfassi, 1994], nomeadamente o fósforo, através da reacção

$$^{31}P\ (n,\alpha)\ ^{28}Al \qquad \text{(Eq. 2)}$$

e o silício, através da reacção

$$^{28}Si\ (n,p)\ ^{28}Al \qquad \text{(Eq. 3)}$$

A concentração de silício em materiais biológicos é normalmente baixa [Silva, 1991] e a sua contribuição na produção do ^{28}Al pode considerar-se desprezável. O fósforo, porém, é um dos elementos mais abundantes nas matrizes biológicas e a sua interferência na determinação do alumínio tem que ser eliminada ou corrigida nas análises de materiais biológicos que se realizam na grande maioria dos reactores nucleares [Alfassi, 1994]. Para tal, ou se remove a interferência, procedendo à separação do Al e do P (quer por remoção do P, quer por extracção do Al, antes ou após a irradiação da amostra), ou se encontra maneira de quantificar separadamente a contribuição do P para o ^{28}Al, corrigindo-se depois esta contribuição no ^{28}Al total determinado.

Devido ao carácter ubíquo do alumínio e às concentrações reduzidas com que habitualmente se apresenta nas matrizes biológicas, é muito difícil proceder à sua separação química em materiais biológicos sem incorrer em erros que invalidam a sua determinação. Por isso, sempre que possível, tem-se recorrido à correcção da interferência do P, por determinação directa deste elemento, utilizando a reacção de interferência apresentada na Eq. 2. No entanto, este procedimento também não é isento de risco, na medida em que leva à determinação de um valor muito pequeno (a contribuição do alumínio para a actividade total do ^{28}Al e, consequentemente, o valor da massa do elemento na amostra) por diferença entre dois valores muito maiores, que são a contribuição do fósforo para a actividade total do ^{28}Al e a própria actividade total de ^{28}Al.

Para obviar a esta limitação, recorre-se a um outro procedimento que, embora utilize também a reacção de interferência do fósforo, promove a determinação simultânea das massas de fósforo e de alumínio na amostra a analisar. O procedimento faz apelo a duas irradiações de cada amostra: numa das irradiações, a amostra é irradiada sob protecção dum material absorvente, normalmente cádmio ou boro, que filtra os neutrões térmicos, só deixando passar os epitérmicos[6]; na outra, cada amostra é irradiada em fluxo total. As actividades medidas para o ^{28}Al, num tempo de contagem seleccionado, em cada uma das irradiações, designam-se, respectivamente, por actividade total, A_T, e actividade epitérmica, A_E, e são dadas por:

$$A_T = S_{Al} * m_{Al} + S_P * m_P \qquad \text{(Eq. 4)}$$

[6] Aqui a designação de "epitérmicos" é utilizada para referir todos os neutrões não térmicos. Este tipo de activação é denominada Activação Epitérmica [Alfassi, 1985].

$$A_E = S^E_{Al} * m_{Al} + S^E_P * m_P \qquad \text{(Eq. 5)}$$

em que S_{Al} e S_P são, respectivamente, as actividades específicas (contagens por micrograma) do alumínio e do fósforo, obtidas a partir de padrões irradiados e contados em condições idênticas às das amostras, e m_{Al} e m_P (em micrograma) são as massas, a determinar, em que cada um dos dois elementos está presente na amostra. Na Eq. 5, o índice E em S^E_{Al} e S^E_P refere-se à activação epitérmica.

As equações 6 e 7 constituem a solução do sistema formado pelas equações 4 e 5:

$$m_{Al} = (S^E_P * A_T - S_P * A_E) / \Delta \qquad \text{(Eq. 6)}$$

$$m_P = (S_{Al} * A_E - S^E_{Al} * A_T) / \Delta \qquad \text{(Eq. 7)}$$

com

$$\Delta = S^E_P * S_{Al} - S_P * S^E_{Al} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

A resolução da Eq. 6 permite, por substituição directa das quantidades que a integram, calcular directamente, como se pretendia, a massa de alumínio presente na amostra a analisar.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para a determinação de alumínio no material biológico de referência Bovine Liver NIST SRM 1577a, foram pesadas, para cápsulas cilíndricas de polietileno ($\varnothing_{externo}$ = 12 mm e H = 25 mm) previamante descontaminadas, quantidades do material de referência com cerca de 350 mg.

Para efeitos de calibração, foram preparados padrões de alumínio a partir duma solução primária, a 1000 ppm, espectrograficamente pura (BDH). Alíquotas de 500 µl de soluções secundárias, preparadas a partir da solução primária, por diluição com água bidestilada, foram introduzidas em cápsulas de polietileno, idênticas às utilizadas para as amostras de Bovine Liver, e deixadas secar, a temperatura controlada, sob uma lâmpada de infra-

vermelhos. Em ordem a minimizar o problema inerente à preparação de padrões de fósforo, a partir de reagentes eventualmente contaminados com pequenas quantidades de alumínio dificilmente quantificáveis, o factor de análise para o fósforo foi determinado, em experiência independente, utilizando o valor certificado para a concentração de fósforo no material de referência para o qual se quer determinar o teor de alumínio.

As cápsulas com as amostras e os padrões, bem como cápsulas vazias (para estimativa do "branco" relativo ao teor de alumínio no polietileno das cápsulas), foram seladas a quente e introduzidas em cápsulas cilíndricas de transporte ($\varnothing_{externo}$ = 16 mm e H = 55 mm), também em polietileno, que foram fechadas e seladas a quente segundo o protocolo já descrito [Reis, 1994]. Nas cápsulas vazias[7], foram introduzidos pequenos discos de ouro ($\varnothing \simeq 6$ mm), como monitores de fluxo, para se garantir a normalização das condições de irradiação em todas as amostras e padrões.

Amostras, padrões e cápsulas vazias foram sequencialmente irradiados, durante 30 segundos, no Sistema Pneumático Rápido do Reactor Português de Investigação. Para as irradiações epitérmicas, amostras, padrões e cápsulas vazias foram introduzidas em caixas cilíndricas de cádmio com 1 mm de espessura, que foram, por sua vez, introduzidas nas cápsulas de transporte.

Depois de irradiadas, em fluxo total ou epitérmico, todas as amostras, padrões e cápsulas vazias foram contados, durante 300 segundos, após um tempo de espera de 60 segundos distribuído do seguinte modo: i) cerca de 4 segundos foram utilizados no transporte de cada cápsula, desde o reactor até à sala de contagem; ii) cerca de 40 segundos, na substituição das cápsulas de transporte por cápsulas idênticas, não irradiadas; iii) o tempo restante, na remoção dos monitores de fluxo, quando presentes, e no posicionamento das cápsulas no terminal de detecção/contagem da radiação γ. As cápsulas pequenas de polietileno, que continham os padrões e as amostras, não foram substituídas, antes da contagem, por outras não irradiadas, por previamente se ter verificado que o seu teor em alumínio, além de extremamente reduzido, era praticamente constante.

Nos espectros de radiação γ, as áreas dos picos a 1778.9 keV, correspondentes ao radionúclido ^{28}Al, foram determinadas através de *software* específico de análise espectral, SAMPO90 [Koskelo, 1990]. A

[7] Em experiência independente, foi comprovada a reprodutibilidade do fluxo ao longo duma mesma sequência de irradiações e, por isso, a inutilidade de introduzir monitores de fluxo em todas as cápsulas

conversão dos dados espectrais em dados de concentração foi obtida através dos programas do Sistema Automatizado de Análise recentemente implementado no RPI [Reis, 1994].

O problema das perdas de contagem nas amostras biológicas irradiadas, devidas ao tempo morto originado pela presença dos radionúclidos ^{24}Na e ^{38}Cl, foi resolvido contando as amostras a uma distância do detector comprovadamente suficiente para manter o tempo morto inferior a 5%. Nos casos em que este limite teve que ser ultrapassado, as áreas do pico do ^{28}Al, no espectro de radiação γ, foram corrigidas através do factor de correcção F, calculado previamente em experiência independente,

$$F = 1 / (1 - 0.0104 * DT) \qquad \text{(Eq. 9)}$$

válido para $5\% \leq DT < 25\%$, em que DT é o tempo morto percentual verificado durante as contagens.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado obtido para a determinação de alumínio, em sete diferentes amostras do material de referência Bovine Liver NIST SRM 1577a, foi de 2.08 μg de Al por g de amostra, com uma incerteza de 0.10 μg de Al por g de amostra. No cálculo desta incerteza apenas se consideraram os erros associados às contagens estatísticas das áreas dos picos devidos ao ^{28}Al, visto que os erros das actividades específicas, calculadas para os padrões, são muito mais reduzidos. O resultado obtido neste estudo mostra um bom acordo com o valor recomendado, 1.93 ± 0.89 , que é o valor mais provável[8] de entre os valores publicados na literatura [Blotcky,1992].

A fiabilidade da determinação da concentração de alumínio em amostras de materiais biológicos, por INAA, através do radionúclido de vida curta ^{28}Al (2.23 min), tem sido questionada [Lavi, 1987; Lavi, 1989; Alfassi, 1994], nomeadamente devido a duas ordens de problemas relacionados com a composição da matriz da amostra. Por um lado, os altos teores de fósforo produzem interferências nucleares não desprezáveis, difíceis de quantificar, ou que, quando quantificáveis, podem dar origem a sérios erros na

[8] Este valor é, por consenso, o valor recomendado após análise crítica de todos os valores publicados na literatura [Blotcky,1992].

determinação da concentração de alumínio[9]. Por outro lado, os teores muito elevados de Na e Cl, que também caracterizam as amostras biológicas, podem originar perdas de sinal, por tempos mortos elevados, e erros estatísticos de contagem também muito elevados.

O método implementado no RPI recorre, para cada amostra, a duas irradiações que produzem um sistema de duas equações em que a determinação de alumínio é calculada sem exigir a determinação prévia do fósforo. Desta forma, é minimizado o erro inerente à determinação da massa de alumínio (valor baixo) por diferença entre os valores, muito maiores, das massas correspondentes à actividade total do ^{28}Al e à actividade devida à contribuição do fósforo.

O problema do tempo morto é também minimizado no método implementado no RPI, por selecção adequada da geometria de contagem ou, quando necessário, por aplicação dum factor de correcção, previamente determinado, que é válido para tempos mortos entre 5 e 25% e que só depende do tempo morto, quaisquer que sejam as condições de irradiação e contagem seleccionadas.

Por último, a praticabilidade deste procedimento, posta em causa por alguns autores, é aqui garantida pela automação da maior parte do processamento no decurso das irradiações e contagens e pela utilização de programas de cálculo, que integram o software de análise do Sistema Automatizado de Análise do RPI e que obviam à tarefa fastidiosa e susceptível de erro que constitui a manipulação de grande volume de dados.

O fim último para que este método foi implementado foi o da sua utilização futura, com carácter de rotina, na determinação de alumínio, em amostras biológicas, cuja análise decorre no âmbito do desenvolvimento de projectos de investigação nas áreas da Nutrição e Saúde Humanas. Aproveitando a existência, no laboratório, de amostras de fígado de diversos animais de experimentação, recolhidas no âmbito de trabalhos de investigação em toxicologia ambiental [Leal, 1995; Sarmento, 1995], fez-se a determinação do alumínio, com o objectivo de avaliar a aplicabilidade do método implementado no RPI para esta determinação, em matrizes biológicas e em regime de rotina.

---

[9] Estes erros verificam-se porque a massa de alumínio nas amostras é um valor pequeno calculado por diferença entre dois valores muito maiores.

Foram analisadas vinte e seis amostras. As concentrações determinadas para o alumínio variaram entre 2.2 e 6.3 μg/g, com mediana a 3.3 μg/g. Estes valores correspondem aos esperados para as condições de experiência que tinham sido utilizadas e para os orgãos analisados.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFASSI, Z.B..1985. Epithermal neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **90** (1): 151-165
- ALFASSI, Z.B. & B. RIETZ. 1994. Determination of aluminium by instrumental neutron activation analysis in biological samples with special reference to NBS SRM 1577 Bovine Liver. *Analyst*, **119**: 2407-2410
- ALFREY, A.C., J.M. MISHELL, J. BURKS, S.R. CONTIGUGLIA, H. RUDOLPH, R. LEWIN & J.H. HOLMES. 1972. Syndrome of dyspraxia and multifocal seizures associated with chronic hemodialysis. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **18**: 257-261
- BLOTCKY, A.J., J.P. CLAASSEN, F.R. ROMAN, E.P. RACK & S. BADAKHSH. 1992. Determination of aluminum by chemical and instrumental neutron activation analysis in biological standard reference material and human brain tissue. *Anal. Chem.*, **64**: 2910-2913
- CHAPPUIS, P. (Ed.). 1991. *Les oligoéléments en médicine et biologie*. Lavoisier Tec & Doc, Ed. Médicales Internationales. 653 pp
- CHAPPUIS, P. (Ed.). 1995. *Techniques d'analyse des oligoéléments chez l'homme (Al, Cr, Co, Cu, Mn,Hg, Ni, Pb, Se, Zn)*. Lavoisier Tec & Doc, Ed. Médicales Internationales. 158 pp
- CHAPPUIS, P. & A. FAVIER (Eds.). 1995. *Les oligoéléments en nutrition et en thérapeutique*. Lavoisier Tec & Doc, Ed. Médicales Internationales. 474 pp
- FURNARI, J.C. & I.M. COHEN. 1994. Determination of aluminum and phosphorus in biological materials by reactor activation analysis using germanium as integral flux monitor and comparator. *Biological Trace Element Research*: 503-508
- KOSKELO, M.J., P.A. AARNIO, M. NIKKINEN & J.T. ROUTI. 1990 SAMPO 90: new capabilities in a gamma spectroscopy program. *ANS Transactions*, **62**: 200-202
- LANDSBERGER, S., A.M. ARENDT. 1989. Non-destructive determination of aluminum in biological reference samples using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **137** (6): 443-454
- LAVI, N., M. MANTEL & Z.B. ALFASSI. 1987. Rapid analysis of biological reference materials by instrumental neutron activation - Application to the IAEA horse-kidney (H-8). *Fresenius Z Anal. Chem.*, **326**: 730-732

- LAVI, N., F. LUX & Z.B. ALFASSI. 1989. Determination of Mg, Al, Cu and Mn in biological fluids by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **129** (1): 93-101
- LEAL, J.B.P.. 1995. *Estudo do efeito de suplementos orais de alumínio em alguns parâmetros hepáticos no rato.* Relatório de Estágio Científico. Faculdade de Ciências, Lisboa. 122 pp
- NICOLINI, M., P.F. ZATTA & B. CORAIN. (Eds.). 1991. *Aluminum in chemistry, biology and medicine -, A series of advances vol. 1.* Cortina International - Verona, Raven Press. New York. 117 pp
- PARKINSON, I.S., M.K. WARD & D.N.S. KERR. 1981. Dialysis encephalopathy, bone disease and anaemia: the aluminium intoxication syndrome during regular haemodialysis. *J. Clin. Pathol.*, **34**: 1285-1294
- REIS, M.F.C.V.. 1994. *Desenvolvimento e aplicação de métodos de análise por activação com neutrões para a determinação de oligoelementos com interesse nutricional e toxicológico.* Dissertação. INETI, Instituto de Ciências e Engenharia Nucleares. 316 pp
- SARMENTO, N.. 1996. *Efeitos da administração oral de doses elevadas de cobre e de alumínio em parâmetros hematológicos do rato.* Relatório de Estágio Científico. Faculdade de Ciências, Lisboa. 141 pp
- SILVA, J.J.R.F. & R.J.P. WILLIAMS. 1991. *The biological chemistry of the elements - the inorganic chemistry of life.* Clarendon Press, Oxford. 561 pp
- VASCONCELOS, M.T.S.D., A.A.S.C. MACHADO & P.A.P. SILVA. 1995. Aluminum in dialysis patients. In REIS, M. FÁTIMA, J.M. PEREIRA MIGUEL, A.A.S.C. MACHADO, M. ABDULLA (Eds.). *Trace elements in medicine, health and atherosclerosis, Proceedings of the First International Conference on Trace Elements in Health and Disease with Special Emphasis on Atherosclerosis,* Lisbon, Portugal. 233 pp
- VERSIECK, J. & R. CORNELIS. 1989. *Trace elements in human plasma or serum.* CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 224 pp
- WINSHIP, K.A., FRCPE, FFPHM, FFPM & DCH. 1992. Toxicity of aluminium: a historical review, Part 1. *Adverse Drug React. Toxicol. Rev.*, **11** (2): 123-141

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SEDIMENTOS INTERTIDAIS DA COMPORTA DO SADO

ANTÓNIO P. CABRAL [•], CARLOS S. ROCHA [°], G. CABEÇADAS [*], M. J. BROGUEIRA [*], M. F. CAMÕES[+]

1 RESUMO

A caracterização físico-química de sedimentos é essencial para a compreensão do seu papel na retenção e remobilização dos compostos químicos injectados em estuários. Nesse sentido, serão discutidos resultados de amostragens de sedimentos intertidais da Comporta do Sado realizadas em Abril de 1993 e Fevereiro de 1995, durante períodos de exposição ao ar em zonas com e sem cobertura de algas (*Zoostera spp*). Perfis de concentração de silicatos, nitratos (NO_2^- + NO_3^-), amónia e fosfatos nas águas intersticiais, mostram máximos sub-superficiais múltiplos, o mesmo acontecendo em perfis de Po-210. Os dados mostram que os sedimentos são permeáveis, existindo um importante transporte advectivo de solutos no interior da coluna sedimentar, por mecanismos de drenagem e transporte sub-superficial. Estes mecanismos condicionam a diagénese durante a exposição do sedimento ao ar e a disponibilidade de nutrientes para mobilização para a coluna de água na altura da enchente, influenciando a produtividade primária nas áreas adjacentes.

2 PALAVRAS-CHAVE

sedimentos intertidais; diagénese recente; nutrientes; nitrificação.

[•] Estagiário, Departamento de Ambiente Marinho, IPIMAR, Avenida de Brasília 1400 Lisboa.

[°] Bolseiro de Doutoramento, Departamento de Ambiente Marinho, IPIMAR, Avenida de Brasília 1400 Lisboa.

[*] Investigadora Auxiliar, Departamento de Ambiente Marinho, IPIMAR, Avenida de Brasília 1400 Lisboa.

[+] Professora Associada com Agregação, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C1, 5º piso 1700 Lisboa.

3 INTRODUÇÃO

As áreas costeiras ocupam apenas 20 % da superfície total dos oceanos, sendo no entanto responsáveis por cerca de 30 a 50% da produção primária marinha (Walsh, 1991). Os sedimentos destas regiões pouco profundas desempenham um papel extremamente importante na remineralização e subsequente disponibilização de nutrientes para a coluna de água (Fanning et al., 1982; Jorgensen, 1983; Nixon, 1981). Os produtos da degradação sedimentar da matéria orgânica são libertados ou imobilizados na fase mineral (Jorgensen, 1983), induzindo o aparecimento de gradientes de concentração dos diferentes solutos nas águas intersticiais. A razão entre o carbono e o azoto orgânicos (C:N) aumenta com a profundidade da coluna de sedimento, em consequência da remineralização preferencial de compostos de azoto pelas bactérias remineralizadoras (Jorgensen, 1983). Deste modo, uma razão C:N reduzida é indicativo de que a matéria orgânica presente numa camada sedimentar é recente, ou seja, foi pouco remineralizada.

As áreas intertidais, comuns em zonas de água pouco profunda, encontram-se sujeitas a um fluxo e refluxo de marés que faz com que os seus sedimentos estejam constantemente a ser saturados e drenados em água, variando as suas propriedades físicas numa escala temporal curta. Deste modo, o conteúdo em água dos sedimentos destas áreas reflecte dois processos dependentes do tempo: a evaporação ou drenagem que ocorre em exposição; e a consolidação que ocorre após a deposição (Anderson e Howell, 1984). A existência de resuspensão (induzida por ondas ou correntes de maré) pode aumentar a difusividade das espécies químicas na coluna de sedimento, verificando-se que, em sedimentos permeáveis, existe um aumento da mobilidade das espécies químicas nas camadas de sedimento sujeitas a fenómenos físicos de mistura (van der Loeff, 1981). Os sedimentos finos são menos susceptíveis à drenagem e evaporação devido à menor permeabilidade que lhes está associada (Huettel e Gust, 1992).

A dinâmica de transporte associada a uma área intertidal permite assim acentuar a cinética de remineralização nos ciclos de nutrientes e subsequente mobilização dos produtos formados para a coluna de água. Deste modo, torna-se importante a compreensão não só dos mecanismos de transporte de compostos químicos no interior da coluna de sedimento e da sua mobilização para a coluna de água, como também a dinâmica dos diversos equilíbrios físico-químicos que se estabelecem no âmbito dos ciclos de nutrientes, no interior da mesma coluna. O estudo destes mecanismos permite obter uma previsão de funcionamento do ecossistema, necessária a uma melhor gestão dos recursos naturais da área e a uma inserção mais eficaz das actividades antropogénicas.

4 ÁREA DE ESTUDO

A Comporta está localizada no estuário do Sado entre a península de Tróia e a Carrasqueira, apresentando uma área total de 11 Km^2 dos quais aproximadamente 80% são área intertidal. As injecções de água doce são pouco significativas, ocorrendo principalmente no Inverno por drenagem terrestre. Temperaturas médias da água medidas em Março e Agosto de 1990 (Rocha et al, 1993), variam entre os 16ºC e 26ºC, respectivamente. Por outro lado, a coluna de água encontra-se bem oxigenada durante os semi-ciclos de maré. A análise dos níveis e distribuição dos nutrientes, e ainda da razão entre azoto e fósforo (N/P) na coluna de água deste estuário, indiciam o azoto como o nutriente limitante da produtividade primária da coluna de água (Cabeçadas e Brogueira, 1991).

5 MATERIAL E MÉTODOS

Em Fevereiro de 1995 foram colhidas duas amostras de sedimento num local com cobertura de algas (*Zoostera spp*) e outras duas num local sem algas durante o período de emersão da superfície intertidal, tendo para tal sido utilizados cilindros de PVC acrílico. O procedimento de corte dos sedimentos, realizado após cerca de duas semanas de conservação a -18ºC, foi efectuado em atmosfera empobrecida em oxigénio. As águas intersticiais foram separadas das partículas por centrifugação a 3000 rpm durante 15 minutos, filtradas através de um filtro de 0,45 μm de porosidade (MSI acetatePlus) e envenenadas pela adição de 100 μl de uma solução saturada de $HgCl_2$. As concentrações de nitratos (NO_2^- + NO_3^-), silicatos ($Si(OH)_4$), fosfatos (PO_4^-) e amónia (NH_4^+) foram determinadas por métodos clássicos de autoanálise (Grasshoff, 1976), num autoanalisador Alliance Integral Plus.

O conteúdo em água do sedimento foi determinado por secagem de sedimento húmido a 105ºC, durante 24 horas. O cálculo da porosidade do sedimento foi feito considerando o conteúdo em água (Cabral, 1995), de acordo com Berner (1980), assumindo uma densidade do sedimento seco de 2,65 gcm^{-3} e uma densidade da água intersticial de 1 gcm^{-3} (Mackin e Aller, 1984). O diâmetro médio das partículas foi calculado a partir da determinação granulométrica efectuada pelo método de crivagem, com crivos de aço (Test Sieve Retsch) de diferentes diâmetros, de acordo com Cabral (1995). A permeabilidade das diferentes camadas de sedimento foi estimada, de acordo com Kaviany (1994), a partir da distribuição granulométrica e da sua porosidade, conforme descrito em Rocha (1995).

A análise elementar de carbono e azoto orgânico foi efectuada num analisador elementar Fisons Instruments NA-1500 NCS, por diferença entre

uma amostra seca e moída e uma amostra queimada a 490-500ºC numa mufla, baseado em Hirota e Szyper (1975).

As concentrações de Pb-210 nas partículas de sedimento foram determinadas, em Abril de 1993, medindo o acréscimo de Po-210. O procedimento usado foi o de Fleer e Bacon (1984), com as modificações descritas por Bacon et al.(1988).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diâmetro médio das partículas do sedimento sem cobertura de algas é maior na camada superficial e em regiões inferiores aos 10 cm. O conteúdo em água tem um valor superficial mais baixo, sendo visível o seu aumento em regiões da coluna com partículas de menor diâmetro médio. A razão C:N regista uma variação irregular, com valores superiores superfície e em regiões profundas do sedimento (tabela I).

Tabela I- Valores de diâmetro médio das partículas, conteúdo em água e razão C:N orgânico, do sedimento sem cobertura de algas.

Profundidade Média (cm)	Diâmetro médio (mm)	Conteúdo em Água (%)	C:N orgânico
0,25	0,336	25,5	16,13
0,75	0,225	40,2	13,98
1,50	0,175	46,4	13,39
2,50	0,187	43,5	10,90
3,50	0,167	46,0	12,08
4,50	0,143	50,8	13,80
6,00	0,110	51,5	12,34
8,00	0,102	53,7	12,28
10,00	0,112	53,1	13,93
12,00	0,129	50,6	12,12
14,00	0,179	47,3	12,13
17,50	0,200	48,2	15,47
22,50	0,238	37,6	19,44

Nos sedimentos com cobertura de algas as partículas da camada superficial são mais finas, sendo o seu conteúdo em água superior. Na região imediatamente abaixo da superfície existem partículas mais grossas constituindo camadas sedimentares com menores percentagens de água. Para maiores profundidades regista-se um novo aumento da percentagem

de água. Mais uma vez, a razão C:N orgânico apresenta valores superiores nas camadas superiores e nas mais profundas (tabela II).

Tabela II - Valores de diâmetro médio das partículas, conteúdo em água e razão C:N orgânico, do sedimento com cobertura de algas.

Profundidade Média (cm)	Diâmetro médio (mm)	Conteúdo em Água (%)	C:N orgânico
0,25	0,113	43,3	14,58
0,75	0,220	36,8	12,87
1,50	0,196	39,8	14,43
2,50	0,213	32,1	15,62
3,50	0,242	33,4	14,13
4,50	0,226	37,2	13,38
6,00	0,152	46,4	12,69
8,00	0,071	48,4	12,55
10,00	0,046	52,4	14,04
12,00	0,041	51,9	16,42
14,00	0,045	54,8	15,26
17,50	0,046	56,4	15,63
22,50	0,068	61,0	16,57

As permeabilidades calculadas (figura 1) apresentam uma boa relação com a variação do diâmetro médio das particulas. As camadas superiores registam maiores valores de permeabilidade, enquanto que as camadas inferiores se apresentam menos permeáveis. A maior redução de permeabilidade ocorre a aproximadamente 6 e 8 cm de profundidade, no sedimento sem e com algas, respectivamente. Por outro lado, o sedimento com algas apresenta uma menor permeabilidade superfície, comparativamente ao sedimento sem algas, muito provavelmente por ser constituído por partículas mais finas.

Em consequência da exposição da superfície ao ar, verifica-se o efeito de desirrigação (perda de água) por processos de evaporação e drenagem (Anderson e Howell, 1984; Gardner, 1975), mais visível no sedimento sem algas constituido por partículas mais grossas. Atendendo ao facto da amostragem destes sedimentos ter sido realizada em Fevereiro, um mês com temperaturas ambientais baixas, poderemos supor que a drenagem da água através do sedimento é o principal processo de desirrigação, nas camadas superiores mais permeáveis (Anderson e Howell, 1984).

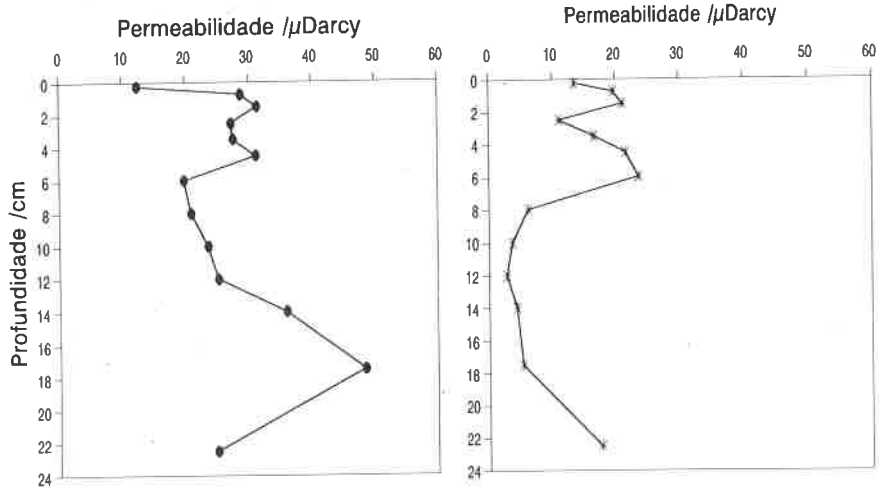


Figura 1 - Valores calculados de permeabilidade dos sedimentos sem (•) e com cobertura de algas (*).

Nas zonas mais profundas do sedimento, a drenagem deixa de ter grande significado devido redução da permeabilidade.

O facto mais saliente da comparação entre as propriedades físicas do sedimento com e sem existência de manto de algas, reside no menor diâmetro médio das partículas na camada superficial dos sedimentos com algas. A cobertura de algas sobre o sedimento afecta a circulação hidrodinâmica, reduzindo a velocidade crítica de erosão do leito (Escartin e Aubrey, 1995). Deste modo, as correntes de maré terão que possuir maiores velocidades críticas de erosão para permitir a remoção e transporte dos sedimentos do fundo (Anderson, 1983). Podemos, assim, assumir que as diferenças observadas na camada superficial são essencialmente devidas ao efeito de estabilização do sedimento pela cobertura de algas bênticas, que conduz inibição do transporte dos sedimentos mais finos pelas correntes de maré (de Jonge e van Beusekom, 1995; e referências nele citadas).

Os perfis de concentração dos diferentes nutrientes na água intersticial (corrigidos porosidade do sedimento de acordo com Berner (1980)) (figura 2) mostram a existência de máximos de concentração a diferentes profundidades. Em ambos os sedimentos existem máximos de concentração de NO_3^- +NO_2^- sensivelmente a 1,5 cm, que poderá resultar da ocorrência de nitrificação nessa região.

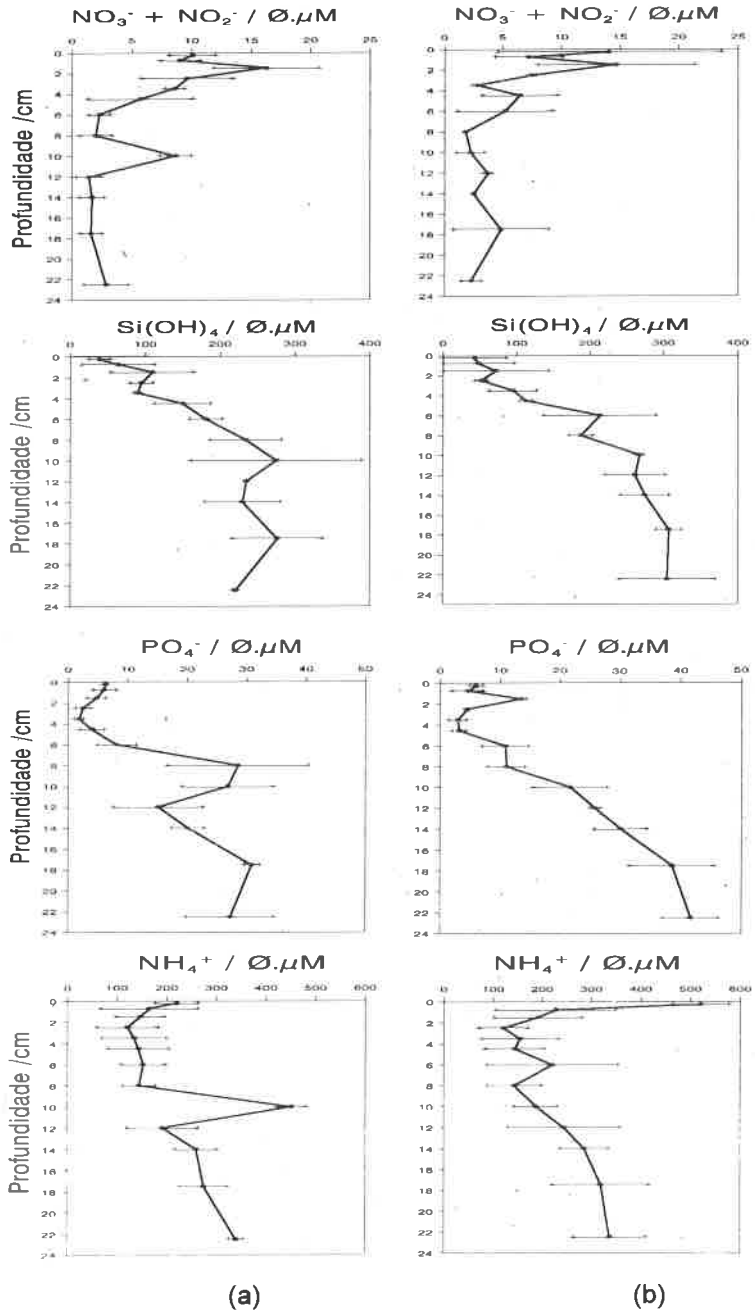


Figura 2 - Concentrações de nutrientes nas águas intersticiais dos sedimentos sem (a) e com (b) cobertura de algas (n=2).

Abaixo dos primeiros centímetros surge um decréscimo acentuado da concentração de NO_3^- +NO_2^-, muito provavelmente devido à ocorrência de desnitrificação. Por outro lado, a existência de algas conduz ao aparecimento de um pico adicional à superfície que poderá estar relacionado com a produção fotossintética de oxigénio, que induz uma maior taxa de nitrificação nessa região (Baillie, 1986). A concentração de amónia aumenta gradualmente com a profundidade, devido à degradação de matéria orgânica em regiões anóxicas, em larga medida por redução de sulfato (Jorgensen, 1983). O aparecimento de níveis elevados de amónia à superfície do sedimento com algas, poderá, mais uma vez, ser explicado pela maior remineralização aeróbica de matéria orgânica (com produção de amónia) devida à existência de uma fonte adicional de oxigénio (Baillie, 1986). Os perfis de fosfatos apresentam menores concentrações nos primeiros centímetros da coluna de sedimento, que poderão ser devidos à adsorção destes a oxihidróxidos de ferro (FeOOH), em regiões óxicas do sedimento (Crosby et al., 1984). A variação vertical da concentração de silicatos apresenta um aumento com a profundidade, registando-se somente a existência de uma maior variabilidade na região dos 10 cm, no sedimento sem algas.

De um modo geral, a penetração difusiva de oxigénio não excede alguns milímetros (Revsbech et al., 1980), mas mecanismos de troca de águas intersticiais devido ao efeito de drenagem, observado junto à superfície do sedimento, podem contribuir para o transporte de solutos e reoxigenação da coluna de sedimento (Huettel e Gust, 1992). Deste modo, a maior permeabilidade das camadas superiores de sedimento pode aumentar a penetração de oxigénio em consequência da substituição da água por ar nos espaços intersticiais durante a drenagem do sedimento exposto, ou por humidificação do sedimento exposto por água oxigenada da enchente.

A existência de máximos de concentração de NO_3^- +NO_2^-, NH_4^+ e PO_4^- aos 10 cm de profundidade não poderá ser explicada por penetração de oxigénio, porque, por um lado, qualquer pico de concentração pontual seria rapidamente eliminado por difusão (Vanderborght e Billen, 1975), e, por outro, os nitratos a essas profundidades serem aceitadores electrónicos extremamente favoráveis na decomposição de matéria orgânica (Froelich et al., 1979). Deste modo, torna-se necessário considerar a existência nessa zona de uma fonte interna desses nutrientes. Esta fonte interna terá de ser de natureza bioquímica, uma vez não existirem nem nitratos nem nitritos em qualquer fase mineral (Grundmanis e Murray, 1977). Por outro lado, os valores de excesso de Po-210 medidos na coluna de sedimento demonstram a existência de máximos aos 2,5 e 7,5 cm (tabela III), sugerindo migração de matéria recente até essas profundidades.

Tabela III - Valores de excesso de Po-210 medidos na coluna de sedimento

Profundidade Média (cm)	Excesso de Po-210 (dpm/g)	2*desvio padrão
1,5	0,87	0,072
2,5	1,58	0,107
3,5	0,96	0,089
4,5	0,94	0,074
5,5	0,86	0,067
6,5	0,74	0,063
7,5	1,68	0,120
9,5	0,89	0,069
15,0	0,74	0,052
17,0	0,95	0,053
19,0	0,51	0,040
21,0	0,65	0,040

7 CONCLUSÕES

Os resultados indiciam uma estratificação vertical da coluna de sedimento, com camadas superiores mais permeáveis. Os vários picos registados nos perfis de nutrientes e Po-210, e a razão C:N mais reduzida na região abaixo da superfície, estão de acordo com maior permeabilidade estimada para os primeiros centímetros da coluna sedimentar, fazendo supor a existência de transporte de matéria particulada e dissolvida da superfície para regiões mais profundas. Do mesmo modo, o aparecimento, a aproximadamente 10 cm de profundidade, de um pico de remineralização não pode ser explicada pela sequência habitual de pares redox na degradação de matéria orgânica, indicando os dados de excesso de Po-210 migração de matéria orgânica particulada para essa zona da coluna de sedimento. Tal facto poderá estar relacionado com o transporte de matéria orgânica particulada por parte de organismos bentónicos, ou com o conhecido comportamento migratório oscilante do phytobenthos em áreas intertidais, de acordo com os ritmos circadianos (Pinckney e Zingmark, 1991).

8 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Drª Hortense Ferronha pela realização das análises de carbono e azoto elementar. O trabalho foi cofinanciado por uma bolsa de PhD atribuída a C. R., JNICT 2169 / IG / 92.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, F. E. 1983. The northern muddy intertidal: seasonal factors controlling erosion and deposition - a review. *Can. J. Aquat. Sci.* **40 (suppl. 1)**: 143-159.

ANDERSON, F. E., HOWELL, B. A. 1984. Dewatering of an unvegetated muddy tidal flat during exposure - desiccation or drainage. *Estuaries* **7(3)**: 225-232.

BACON, M. P. R. A., BELASTOK, M., TECCOTZKY, K. K. T., SPENCER, D. W. 1988. Lead-210 and Polonium-210 in ocean waters profiles of the continental shef and slope south of New England. *Continental Shelf Research* **8 (5-7)**:841-853.

BAILLIE, P. W. 1986. Oxygenation of intertidal estuarine sediments by benthic microalgal photosynthesis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **22**: 143-159.

BERNER, R. A. 1980. *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 241 pp.

CABEÇADAS, G., BROGUEIRA, M. J. 1991. The Sado estuary, Portugal: eutrophication conditions in areas of aquacultural activities, in *Environmental Pollution*, ICEP.1, vol. II, Interscience Enterprises, Geneve, pp. 810-820.

CABRAL, A. P. 1995. Sedimentos intertidais no estuário do Sado: caracterização físico-química e potencial de nitrificação. *Relatório de Estágio Profissionalizante*, Licenciatura de Química Tecnológica, FCL / IPIMAR, 122 pp.

CROSBY, S. A., MILLWARD, G. E., BUTLER, E. I., TURNER, D. R., WHITEFIELD, M. 1984. Kinetics of phosphate adsorption by iron oxyhydroxides in aqueous systems. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **19**: 257-270.

ESCARTIN, J., AUBREY, D. J. 1995. Flow structure and dispersion within algal mats. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **40**: 451-472.

FANNING, K. A., CARDER, K. L., BETZER, P. 1982. Sediment resuspension by coastal waters: a potential mechanism for nutrient re-cycling on the ocean´ margins. *Deep-Sea Research* **29(8A)**: 953-965.

FLEER, A. P., BACON, M. P. 1984. Determination of Lead-210 and Polonium-210 in seawater and marine particulate matter. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research* **223**: 243-249.

FROELICH, P. N., KLINKHAMMER, G. P., BENDER, M. L., ET AL. 1979. Early diagenesis of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**: 1075-1090.

GARDNER, L. R. 1975. Runoff from an intertidal marsh during tidal exposure - recession curves and chemical characteristics. *Limnol. Oceanogr.* **20(1)**: 81- 89.

GRASSHOFF, K. 1976. *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, New York, 419 pp.

GRUNDMANIS, V., MURRAY, J. W. 1977. Nitrification and denitrification in marine sediments from Puget Sound. *Limnol. Oceanogr.* **22(5)**: 804-813.
HIROTA, J., SZYPER, J.P. 1975. Separation of total particulate carbon into inorganic and organic components. *Limnol. Oceanogr.* **20(6)**: 896-900.
HUETTEL, M., GUST, G. 1992. Solute release mechanisms from confined sediment cores in stirred benthic chambers and flume flows. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **82**: 187-197.
de JONGE, V. N., van BEUSEKOM, J. E. E. 1995. Wind- and tide-induced resuspension of microphytobenthos from tidal flats in Ems estuary. *Limnol. Oceanogr.* **40(4)**: 766-778.
JORGENSEN, B. B. 1983. Processes at sediment -water interface, in *The major biogeochemical cycles and their interactions*. Ed. B. Bolin and R. B. Cook., Scope, John Willey & Sons, Chichester.
KAVIANY, M. 1994. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. Springer Verlag, Berlin.
van der LOEFF, M. M. R. 1981. Wave effects on sediment water exchange in a submerged sand bed. *Netherlands Journal of Sea Research*. **15(1)**: 100-112.
MACKIN, J. E., ALLER, R. C. 1984. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.* **24**: 356-364.
NIXON, S. W. 1981. Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems, in *Nutrient enrichment in estuaries,* Ed B. Neilson and L. E. Cronin, Humana Press, Clifton, pp.111-138.
PINCKNEY, J., ZINGMARK, R. G. 1991. Importance of tidal stage and sun angles on intertidal productivity. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **76**: 81-89.
REVSBECH, N. P., JORGENSEN, B.'B., BLACKBURN, T. H. 1980. Oxygen in the seabottom measured with a microelectrode. *Science* **207**:1355-1356.
ROCHA, C. S., CABEÇADAS, G., BROGUEIRA, M. J. 1993. Esteiros do estuário do Sado: aspectos da sua influência na dinâmica de nutrientes. *Publicações Avulsas do IPIMAR*, **nº1.**
ROCHA, C. S. 1995. Diel fluctuation of nutrient concentrations in sediment column of intertidal flat sediments. Part. I. Effect of tides in mobilization and subsequent equilibrium of ammonium inside the sediments during exposure. *Limnol. Oceanogr.*- submitted.
VANDERBORGHT, J. P., BILLEN, G. 1975. Vertical distribution of nitrate concentration in interstitial water of marine sediments with nitrification and denitrification. *Limnol. Ocenogr.* **20(6)**: 953-961.
WALSH, J. J. 1991. Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen. *Nature* **350(7)**: 53-55.

RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO DA CIDADE DE COIMBRA E DE LOCALIDADES LIMÍTROFES

C.M.LINO[1]; A. PENA ; M.I.N.SILVEIRA

RESUMO

Após o estabelecimento das condições cromatográficas, da sensibilidade, da variação da resposta linear e do coeficiente de correlação para 17 pesticidas organoclorados, foi efectuado um estudo com vista a avaliar as concentrações daqueles resíduos em águas de abastecimento da cidade de Coimbra e de zonas limítrofes situadas no Vale do Mondego. As amostras recolhidas na época de baixa aplicação de pesticidas revelaram que os que apareceram com maior frequência foram o dicofol, a aldrina e o heptacloro. As concentrações mais elevadas foram encontradas para o dicofol que em algumas amostras excedeu o limite estabelecido pela norma 80/778/EEC, de 0.1 μg/L.

Palavras-chave: resíduos, pesticidas organoclorados, águas de abastecimento

1. INTRODUÇÃO

Os reservatórios de água abertos conjuntamente com as águas do subsolo ocupam, depois do solo, o segundo lugar de entre os componentes da biosfera como local de armazenamento dos pesticidas no ambiente [Medved, 1975].

A contaminação das águas com pesticidas deve-se às águas da chuva quando estas são violentas e às águas de infiltração. Por vezes, os pesticidas são absorvidos pelo solo e arrastados mais tarde com ele, em direcção à água, ao dar-se a sua erosão. Os factores que influenciam a contaminação da água pelos pesticidas são a sua solubilidade, a sua resistência à degradação física e bioquímica, a natureza do solo e o volume e a intensidade das chuvas [Dégremont, 1979; Jiménez et al, 1990].

Os insecticidas organoclorados apresentam uma grande duração de actividade que se pode mostrar vantajosa do ponto de vista económico. Admite-se geralmente que, na água, a vida média do DDT é de cerca de dez anos e a da dieldrina de 20 anos, pelo menos, e no solo a duração de vida

[1] Laboratório de Bromatologia e Hidrologia - Faculdade de Farmácia
Universidade de Coimbra - 3000 Coimbra

dessas moléculas é geralmente mais longa, além de o vento e a chuva continuarem a veicular e a disseminar estes produtos sobre todo o planeta.

Calcula-se que cerca de 700 mil toneladas de DDT são recuperadas pelos oceanos. Também os campos tratados com insecticidas OCs constituem um meio de permanência de alguns deles dado a sua vida longa: ao fim de 14 anos permanece 40% de aldrina, 40% de heptacloro e 10% de lindano, entre outros, ao fim de 15 anos, 31% de dieldrina e ao fim de 17 anos, 39% de DDT [Tissut *et al.*, 1979]; proporcionando *à posteriõre* lexiviações que vão engrossar o caudal destes compostos nos meios aquíferos.

Durante décadas o mundo assistiu passivamente à utilização destes compostos em virtude dos efeitos benéficos exercidos a nível da saúde pública [Masters, 1974] e do aumento da produtividade agrícola. Nessa época, os efeitos ambientais e as implicações toxicológicas provocadas por aqueles produtos químicos eram desconhecidas. No que concerne aos primeiros, na década de sessenta começou a observar-se a tendência para a bioacumulação quando os investigadores verificaram que os níveis de resíduos em certos predadores eram manifestamente superiores aos das suas presas [Robinson *et al.*, 1967]. Quanto às implicações toxicológicas, os efeitos da ingestão repetida destes resíduos na saúde do Homem ainda não são conhecidas de forma precisa, embora os resultados da experimentação animal e do teor em OCs no tecido adiposo, leite e sangue do Homem apontem para uma série de factores de risco [Lino,1994].

Apesar da baixa solubilidade da generalidade dos OCs na água: 18 a 0.002 mol m^{-3} (Connell, 1988), as concentrações em teores que excedem essa solubilidade em 20-40 vezes deve-se a uma alta concentração em ácidos húmicos [Bakre *et al.*, 1990].

A eliminação dos pesticidas OCs não ocorre com alguns dos tratamentos clássicos como a floculação, decantação e filtração com excepção do DDT que é parcialmente eliminado [Dégremont, 1979]. No entanto, outros autores [Jiménez *et al.*, 1990] citam a eficácia deste tipo de tratamentos para alguns resíduos de pesticidas. O tratamento com permanganato ataca parcialmente o lindano, mas o cloro e os peróxidos não actuam sobre estes compostos clorados, embora actuem sobre os herbicidas, degradando-os. Ao tratamento pelo ozono, alguns pesticidas são pouco sensíveis, como a dieldrina e o HCH, enquanto outros, como a aldrina, se destroem com doses de 1 a $3g/m^3$. Mas estes oxidantes não são suficientemente eficazes em relação aos pesticidas presentes nas águas de superfície [Dégremont, 1979]. O carvão activo, sob a forma de pó ou de grão, elimina alguns pesticidas: redução de 99% de aldrina e dieldrina com uma dose de $10g/m^3$ e de DDT com uma dose de $5g/m^3$ [Dégremont, 1979].

Calcula-se que cerca de 80% do endossulfão presente na água possa ser removido por filtração e a totalidade por tratamento com carvão activado [EHC 40, 1984].

O objectivo do presente trabalho foi a avaliação, em águas de abastecimento público, dos níveis de resíduos de pesticidas organoclorados, uns usados outrora intensivamente, como o grupo DDT, isómeros e análogos (o,p' e p,p'DDT e p,p'DDE, DDD e dicofol), outros mais usados actualmente na agricultura, como o lindano, γ-HCH, cujas formulações não são puras, mas contêm uma mistura dos diversos isómeros: α-HCH (60-70%), β-HCH (5-12%), γ-HCH (10-15%) e δ-HCH (6-10%). Outros resíduos envolvidos neste estudo foram os pertencentes ao grupo dos ciclodienos como aldrina, dieldrina, endrina, heptacloro, seu epóxido e o endossulfão (α e β e o seu metabolito, o endossulfão-sulfato). O HCB foi igualmente abrangido. Aquela avaliação respeita a um período de baixa aplicação de pesticidas e é particularmente útil no que respeita às localidades limítrofes da cidade de Coimbra, situadas no Vale do Mondego, zona de intensa actividade agrícola e consequente aplicação de pesticidas.

2. AMOSTRAGEM

A amostragem foi efectuada sobre 18 amostras de água colhidas em época de baixa aplicação de pesticidas, entre Outubro de 93 e Janeiro de 94.

Das 18 amostras em análise, seis foram colhidas em seis pontos diferentes do abastecimento público da cidade de Coimbra, outras seis foram recolhidas em localidades situadas entre Tentúgal e Verride e as restantes seis foram provenientes de poços ou furos destinados ao fornecimento das localidades anteriormente referidas. As amostras foram colhidas em garrafões de vidro de 5L e enviadas ao laboratório para análise. Sempre que possível, as análises foram efectuadas num prazo de 24 horas, após a colheita. Caso contrário foram mantidas a 4ºC.

3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

3.1. Reagentes e materiais

Cloreto de metileno e n-hexano. - para determinação de resíduos de pesticidas (Carlo Erba, Milão, Itália).

Sulfato de sódio anidro. - para análise de pesticidas (E. Merck, Darmstadt, Germany).
Água ASTM Tipo II. - obtida do sistema de purificação Milli-Q.
Padrões de pesticidas. - os padrões foram obtidos do Dr. Ehrenstorf (Augsburg, Germany) com graus de pureza oscilando entre 95.8% (α-HCH) e 99,9% (p,p'DDD). As soluções stock foram preparadas em n-hexano ou acetona-n-hexano e as soluções intermediárias e as de trabalho em n-hexano. As soluções foram conservadas a -20°C em frascos de vidro com as tampas revestidas a alumínio.
Lã de vidro. - (Merck, Darmstadt, Germany). Pré-lavada com acetona durante 24 h e seca ao ar.

3.2. Aparelhos

Evaporador rotativo - Heidolph VV 2001
Sistema de purificação de água - Millipore Corporation, Bedford, MA, USA)
Cromatógrafo gás-líquido de alta resolução equipado com injector *split-splitless* (*liner* de vidro desactivado com 2,0 mm d.i. e 0,25 mL de volume) e com detector de captura de electrões, Ni 63 (Mega HRGC 5300, Carlo Erba, Italy)
Coluna de *screening*: 30m x 0,25mm - 0,25μm com fase ligada, 5% fenil - 95% metilsilicone (DB-5,J & W Scientific).
Coluna de confirmação: 30m x 0,25mm - 0,25μm, 50% fenil - 50% metilsilicone (DB-17, J & W Scientific).
Gases: - Os gases usados foram o Hélio N60, como gás de arraste, e o azoto U, como *make-up* e para a concentração de extractos.
Integrador: Spectra - Physics 4270
Banho de água a 35°C.
Concentrador de extractos: Altech.

3.3. Extracção

Todo o material usado ao longo do processo foi de vidro [Lino, 1994]. Procedeu-se à sua lavagem, duas vezes, com n-hexano, antes da utilização. Agitar bem a amostra e medir exactamente 1,5 L e colocar em uma ampola de decantação de 3L. Os analitos foram extraídos, de acordo com o método preconizado pela APHA [1989], com 90mL de uma mistura de 15% de cloreto de metileno em n-hexano, por agitação durante 2 min. Deixar repousar cerca de 10 min. Fazer passar a fase orgânica por lã de vidro contendo sulfato de sódio anidro para balão de 500mL. Repetir o tratamento com a fase aquosa usando 90mL e 120mL da referida mistura. Concentrar a fase orgânica em evaporador rotativo a ≅ 35°C. Adicionar fracções sucessivas de n-hexano e

concentrar. Transferir para tubos graduados de 15mL e concentrar a 1mL, em banho de água, com corrente suave de azoto.

Recuperações:

As fortificações foram feitas directamente em 1,5L de água Milli Q. Cinco alíquotas foram fortificadas com a mistura dos 17 resíduos, colocada em micropipetas. As amostras fortificadas (n = 5) foram depois sujeitas ao processo analítico anteriormente descrito. Brancos da amostra e dos reagentes foram efectuados atendendo à série diversificada de contaminantes e interferentes que põem em risco uma determinação qualitativa e quantitativa precisa de resíduos de pesticidas organoclorados [Lino, 1994].

3.4. Condições cromatográficas

O injector e o detector foram colocados a 220° e 280°C, respectivamente. Injecções de 1 μL foram efectuadas em modo *splitless*, 60 s, usando as seguintes condições de programação de temperatura para as colunas: 150°C durante 1 min e programada a 10°C/min até 210°C, mantidos 1 min e programada a 3°C/min até atingir 230°C, mantidos durante 5 min e finalmente programada a 3°C/min até 250°C, mantidos durante 3 min para a coluna de *screening* e para 10 min para a coluna de confirmação. O Hélio N_{60} foi usado a 2mL/min, a válvula de *split* a 100 mL/min, a válvula de purga a 2mL/min e o azoto a 120 KPa.

A quantificação foi efectuada por comparação das áreas dos picos nas amostras com soluções-padrão.

O *liner* e a tampa que protege o septo foram lavados com metanol e n-hexano por ultrasonificação durante 15 min e secos em corrente de azoto. Os septos revestidos a Teflon e o *liner* foram substituidos quando do aparecimento de picos fantasma nos extractos das amostras e/ou quando no inicio do dia de trabalho eles apareceram na corrida em branco, quando a agulha da seringa entra fácilmente no septo ou quando as respostas cromatográficas dos pesticidas em análise apareceram bastante diminuidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As soluções trabalho dos pesticidas organoclorados a submeter posteriormente à análise nos extractos concentrados das amostras de água foram cromatografados, em primeiro lugar, individualmente, em coluna DB-5 e, posteriormente, em coluna DB-17, de acordo com as condições cromatográficas anteriormente especificadas. Estas colunas foram seleccionadas tendo como base a composição química das respectivas fases líquidas. No primeiro caso, o somatório das constantes de McReynolds é $\cong$ 227 (5% fenilsilicone com 95% metilsilicone), o que lhe confere uma baixa polaridade, enquanto para a coluna DB-17 o $\Sigma \cong$ 884 (50% fenilsilicone + 50% metilsilicone), conferindo-lhe uma polaridade intermédia. Ambas são colunas excelentes e de uso generalizado na análise dos resíduos em estudo por cromatografia gás-líquido capilar, sendo a coluna DB-5 juntamente com a DB-1701 (5% cianopropil - 7% fenilmetilsilicone) a mais recomendada pelos métodos da EPA (Klee e Chang, 1991).

Misturas-padrão dos 17 pesticidas em estudo foram cromatografados em ambas as colunas para avaliar da sensibilidade de cada composto face ao binómio coluna/detector (Tabela I) e elaborar, posteriormente, as respectivas curvas de calibração.

Da observação da Tabela I constatou-se que, para as condições cromatográficas estabelecidas, a coluna DB-17 oferece boa resolução para os organoclorados em estudo, com excepção do o,p'DDT e p,p'DDD que coeluem. Na coluna DB-5, a resolução entre os pares aldrina e dicofol e entre o endossulfão-sulfato e o p,p'DDT é fraca. A ordem de eluição dos compostos, nas duas colunas, é inversa para os seguintes pares de compostos: α-HCH e HCB, β e γ-HCH, β-endossulfão e p,p'DDD/o,p'DDT e ainda, endossulfão-sulfato e p,p'DDT.

As águas fortificadas com os pesticidas em análise a dois níveis de fortificação revelaram para os níveis mais elevados, valores de exactidão variando entre 56.31% para o α-HCH a níveis de 0.40 μg/L e 101.18% para o p,p'DDD, a níveis de 0.75 μg/L. A precisão do método variou entre 0.53% para o γ-HCH, a 0.40 μg/L, e 16.68% para o o,p'DDT a níveis de 0.80 μg/L. Para os níveis de fortificação mais baixos, a exactidão oscilou entre 114.07 % para o heptacloro para teores de 0.05 μg/L e 81.03% para o β-endossulfão, a níveis de 0.15 μg/L. Os coeficientes de variação oscilaram entre 23.10% para o HCB, a 0.01 μg/L, e 1.35% para o dicofol, para teores de 0.75 μg/L. Os valores encontrados estão dentro da variação aceitável para a determinação de resíduos proposta por Horwitz [1982].

Das dezoito amostras de água analisadas (Tabela II), quinze (83.33%) continham resíduos de pesticidas organoclorados. Dos isómeros do hexaclorociclohexano, o α e o γ foram detectados, cada um em sua amostra (5.55%), com concentrações de 0.005 μg/L e 0.039 μg/L, respectivamente.

Tabela I - Ordem de eluição e limites de sensibilidade instrumental dos pesticidas em estudo, em colunas DB-5 e DB-17, modo *splitless*

COLUNA DB - 5[1]			COLUNA DB - 17[2]		
PESTICIDA POR ORDEM DE ELUIÇÃO	trr aldrina[3]	LIMITE SENSIBILIDADE INSTRUMENTAL pg	PESTICIDA POR ORDEM DE ELUIÇÃO	trr aldrina[4]	LIMITE SENSIBILIDADE INSTRUMENTAL pg
α-HCH	0.66	1.25	HCB	0.66	0.3
HCB	0.68	0.45	α-HCH	0.70	1.25
β-HCH	0.71	0.625	γ-HCH	0.80	1.25
γ-HCH	0.73	2.5	β-HCH	0.82	1.25
Heptacloro	0.90	2.125	Heptacloro	0.87	1.42
Aldrina	1.00	0.375	Aldrina	1.00	0.625
Dicofol	1.01	77.10	Dicofol	1.14	64.25
H. epóxido	1.14	2.0	H.Epóxido	1.24	2.0
α-endossulfão	1.26	2.5	α-endossulfão	1.36	2.45
p,p'DDE	1.34	0.75	p,p'DDE	1.45	1.25
Dieldrina	1.36	4.5	Dieldrina	1.48	4.5
Endrina	1.46	22.8	Endrina	1.64	14.3
β-endossulfão	1.49	14.4	p,p'DDD*	1.72	2.0
p,p'DDD	1.52	0.625	o,p'DDT*	1.73	1.0
o,p'DDT	1.54	1.0	β-endossulfão	1.75	14.4
Endos. sulfato	1.67	10.0	p,p'DDT	1.88	5.0
p,p'DDT	1.68	2.0	Endos. sulfato	2.01	20.0

[1]rampa: 150°C(1') 10°C/min. 210°C(1') 3°C/min. 230°C(5') 3°C/min. 250°C(3')

[2]rampa: 150°C(1') 10°C/min. 210°C(1') 3°C/min. 230°C(5') 3°C/min. 250°C(10')

[3]tr aldrina - 16.11

[4]tr aldrina - 17.70

*A ordem de eluição para estes dois compostos na coluna DB-17 é imprecisa pois através das injecções individuais o tr de cada um deles era umas vezes superior e outras inferior. Por esse motivo optámos por uma ordem similar à coluna DB-5.

Tabela II. Níveis de resíduos de pesticidas organoclorados em águas de abastecimento da cidade de Coimbra e de localidades limítrofes em época de baixa aplicação de pesticidas

	LOCALIDADES	BAIXA APLICAÇÃO µg/L
A	7-Universidade	γ-HCH:0.039
		Heptacloro:0.021
	8-Bairro Norton Matos	Aldrina:0.088
	9-Montes Claros	HCB:0.0006
		Aldrina:0.009
	10-Conchada	Aldrina:0.015
	11-Sta Clara	n.d.
	12-Baixa Coimbra (Arnado)	Aldrina:0.013
B	1-Carapinheira, Meãs, Casal Areia PS_1	n.d.
	2-Carapinheira, Meãs Casal Areia PS_2	Dicofol:0.016
	3-Pereira do Campo	Aldrina:0.009
	6-Choupal	α-HCH:0.005
	Montemor-Velho	Heptacloro:0.030
		Dicofol:0.01
	4-Olho quente	Heptacloro:0:015
	Montemor-Velho	Dicofol:0.006
	5-Poço do Brulho	Heptacloro:0.028
	Abrunheira	Dicofol: 0002
C	15-Tentugal	Aldrina:0.048
	16-Meãs	n.d.
	17-Montemor-o-Velho	Dicofol:0.187
	18-Carapinheira	Dicofol: 0.183
	19-Pereira do Campo	Dicofol: 0.163
	20-Verride	Heptacloro:0.046
		Dicofol: 0.092

A. Coimbra
B. Furos (1, 2, 3, 6) e poços (4, 5)
C.Reservatórios de abastecimento

Quanto ao grupo dos ciclodienos, a aldrina foi identificada em seis das dezoito amostras (33.33%), com concentrações que oscilaram entre 0.009 μg/L e 0.088 μg/L. O heptacloro foi encontrado em 5 amostras (27.77%), com teores variando entre 0.015 e 0.046 μg/L.

No que respeita ao HCB, apenas uma amostra continha resíduos, com um teor de 0.0006 μg/L.

Entre o DDT, isómeros e análogos, apenas o dicofol foi detectado em oito amostras (44.44%), com teores oscilando entre 0.002 e 0.187μg/L.

Do confronto dos resíduos encontrados nos três tipos de amostragem ressalta:
•Nas amostras de Coimbra verificou-se uma preponderância de aldrina. Quatro das seis amostras analisadas continham resíduos, existindo numa delas um valor próximo (0.088 μg/L) do limite máximo fixado pela norma 80/778/EEC (Directiva do Conselho, 1980).
•Relativamente às amostras de furos e de poços verificou-se uma preponderância de resíduos de dicofol. Quatro das seis amostras analisadas continham resíduos daquele composto, oscilando entre 0.002 e 0.011 μg/L embora a níveis inferiores aos fixados pela directiva comunitária. Três amostras continham resíduos de heptacloro, uma de aldrina e outra de α-HCH, a níveis inferiores aos legislados.
•Às amostras dos reservatórios de abastecimento colhidas na época de baixa aplicação de pesticidas revelaram um domínio de dicofol. Quatro das cinco amostras em que foram detectados resíduos, continham aquele composto. Os seus teores ultrapassaram os limites fixados em três amostras (17, 18, 9), com teores de 0.187, 0.183 e 0.163 μg/L, respectivamente. Foram detectados resíduos de aldrina em uma amostra (0.048 μg/L), não ultrapassando a concentração máxima admissível. Em uma amostra apareceram resíduos de heptacloro, também com níveis inferiores aos legislados.

Os resíduos de α-HCH, γ-HCH, heptacloro, aldrina e HCB encontrados nas diferentes amostras de água não excederam os limites máximos permitidos pela norma 80/778/EEC.

O dicofol foi, de entre os resíduos analisados, o que apresentou os teores médios mais elevados, 0.082 μg/L, nas oito amostras em que foi detectado, seguido da aldrina, com 0.030 μg/L nas seis amostras, e do heptacloro, com 0.028 μg/L nas cinco amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF. 1989. *Standard methods for the examination of water and wastewater,* Washington, 17ª Ed., 6-101/ 6-115.

BAKRE, P. P; MISRA, V.; BHATNAGAR, P. 1990. Organochlorine residues in water from the Mahala water reservoir, Jaipur, India. *Environmental Pollution* **63**, 275-281.

CONNELL, D. W. 1988. Bioaccumulation behaviour of persistent organic chemicals with aquatic organisms. *Review. Environmental. Contamination. Toxicology.* **102**, 117-154.

DÉGREMONT. 1979. *Manual Tecnico del Agua.* 4ª Ed., 609-610, 649-650 pp

ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA (EHC). 40. 1984. *Endosulfan,* WHO, Geneva, 16 pp.

HORWITZ, W. 1982. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. *Analytical. Chemistry.* **54**, 67A-76A.

JIMÉNEZ, M.; TALAVERA, E.M.; ALVAREZ, J.M.; QUINTERO, B. 1990. Contaminacion de aguas por pesticidas. *Ars Pharmaceutica,* **XXXI**, 175-180.

KLEE, S. M.; CHANG, I. 1991. Optimizing temperature program and flow rates for capillary GC analysis of EPA - 608 pesticides. *Journal High Resolution Chromatography.* **14**, 18-24.

LINO, C.M. 1994. *Resíduos de pesticidas em alimentos: desenvolvimento de estratégias analíticas.* Coimbra: Faculdade de Farmácia-Tese de doutoramento, 131-147; 149-188 pp.

MASTERS, G.M. 1974. *Introduction to environmental science and technology*, John Wiley, New York, 65-79 pp.

MEDVED, L.I. 1975. Circulation of pesticides in the biosphere. *Pure and Applied Chemistry* **42**, 119-128.

ROBINSON, J.; RICHARDSON, A.; CRABTREE, A.N.; COULSON, J.C.; POTTS, G.R. 1967. Organochlorine residues in marine organisms. *Nature,* **214**, 1307-1311.

TISSUT, M.; SÉVERIN, F.; BENÔIT-GUYOD, J.L.; GACHET, M.; ROCHAT, J.; MALLION, J.M.; DEGRANGE, C.; BOUCHERLE, A. 1979. *Les pesticides oui oi non ?.* Presses Universitaires de Grenoble, 164 pp.

CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO ÂNCORA COM BASE EM PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

M. J. CUNHA*

RESUMO

Vários parâmetros físico-químicos foram analisados em sete pontos, cinco ao longo do Rio Âncora, sem incluir o estuário, e em dois afluentes, durante dois ciclos anuais (Janeiro de 1991 a Dezembro de 1992). Dos resultados obtidos neste período, destacamos a boa oxigenação da água, os baixos teores de amónia, de nitritos e de fosfatos. Os valores obtidos para todos os parâmetros indicam um estado de oligotrofia no sistema em estudo e, portanto, uma boa qualidade da água.

PALAVRAS - CHAVE : rio, oligotrofia, qualidade da água

1. INTRODUÇÃO

Tendo por objectivo avaliar as potencialidades bioeconómicas do Rio Âncora, nomeadamente para a pesca desportiva, realizou-se entre Janeiro de 91 e Dezembro de 92 um programa de caracterização ecológica que incluiu o estudo dos parâmetros físico-químicos. Este rio nasce na Serra de Arga e desagua em Vila Praia de Âncora, com um percurso de apenas 19 Km, atravessando áreas ocupadas essencialmente por pequenas explorações florestais e agrícolas, com um impacto reduzido no ecossistema. Apresenta um regime hídrico com variações bruscas e consideráveis no nível da água, o que poderá ser explicado, em parte, pela natureza essencialmente granítica da bacia hidrográfica, que dificulta a retenção da água.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostragens efectuaram-se mensalmente em sete pontos (Fig 1), localizados, cinco ao longo do Rio Âncora e dois em afluentes, um sazonal (ANC2-Rib. de Amonde) e outro permanente (ANC5-Rib. de Gondar). Foram determinados os seguintes parâmetros : profundidade, velocidade da corrente, temperatura do ar e da água, oxigénio dissolvido, pH, alcalinidade, dureza, cloretos, condutividade, nitritos, nitratos, amónia, fosfatos e fósforo total.

* Instituto de Zoologia "Dr. Augusto Nobre"
Faculdade de Ciências, Pç. Gomes Teixeira - 4050 PORTO

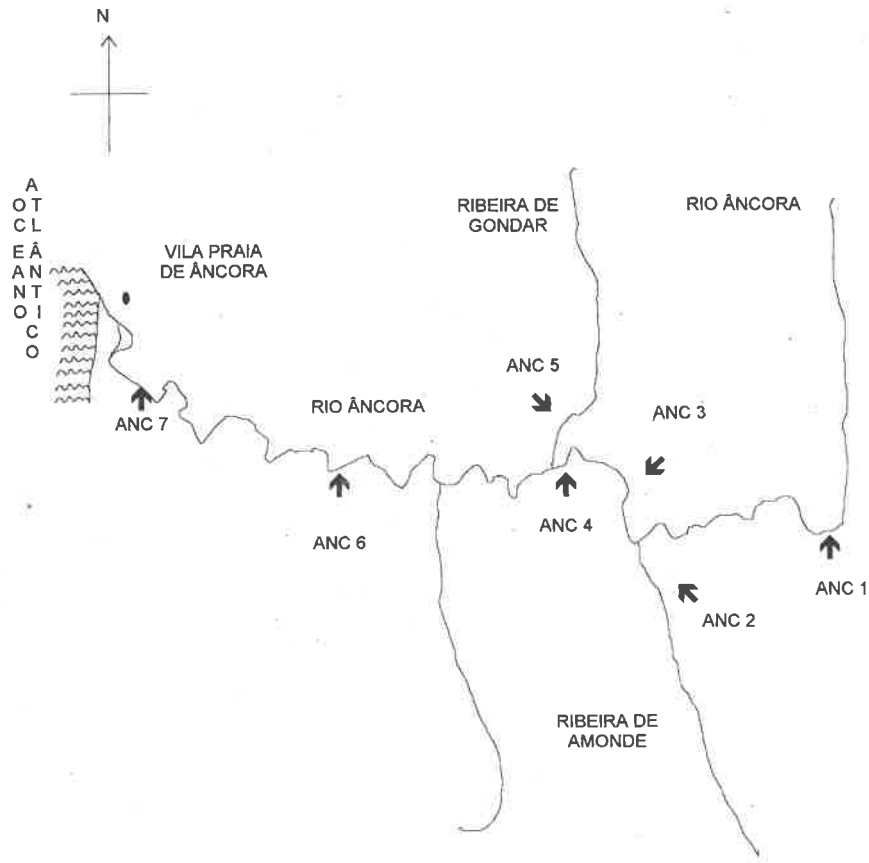


Fig 1 - Bacia hidrográfica do Rio Âncora e localização dos locais de colheita

As determinações foram feitas utilizando os seguintes métodos: velocidade da corrente - Correntómetro (Model F531 - DR); temperatura do ar e da água - Termómetro de mercúrio;condutividade - Método electroquímico (YSI - model 33); pH - Método electroquímico (WTW - pH 91);alcalinidade - Titulação com H_2SO_4 (Golterman, 1971); dureza - Método colorimétrico (Merck kit); oxigénio dissolvido - Método de Winkler (Strickland & Parsons, 1972); cloretos - Titulação com $Hg(NO_3)_2$ (Golterman, 1971); nitritos - Método espectrofotométrico (Strickland & Parsons, 1972); nitratos - Método espectrofotométrico (Strickland & Parsons, 1972); amónia - Método espectrofotométrico (Koroleff, 1970); fosfatos - Método espectrofotométrico (Golterman, 1971) e fósforo total - Método espectrofotométrico (Phillips et al, 1983).

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos foram lançados nas tabelas I a XIV. As médias foram representadas nas figuras 2 a 7.

4. ANÁLISE INTERPRETATIVA

4.1 - Profundidade e velocidade da corrente

A profundidade variou apenas entre 0,10m (ANC4 - Junho/91 e ANC5 - Junho/91, Setembro/91 e Maio/92) e 2m (ANC3 - Dezembro/92), o que permite considerar o Rio Âncora pouco profundo, pois os valores máximos registaram-se nos últimos meses de 92, cujas colheitas foram efectuadas em períodos de pluviosidade acentuada. A velocidade da corrente foi frequentemente nula, devido ao represamento (ANC3 e ANC7), ou à redução de caudal, o que é característico dos meses de temperatura mais elevada (ANC4 e ANC6). Os valores máximos (1,73m/s em ANC1 - Setembro/91), ocorreram no Inverno em períodos de maior pluviosidade.

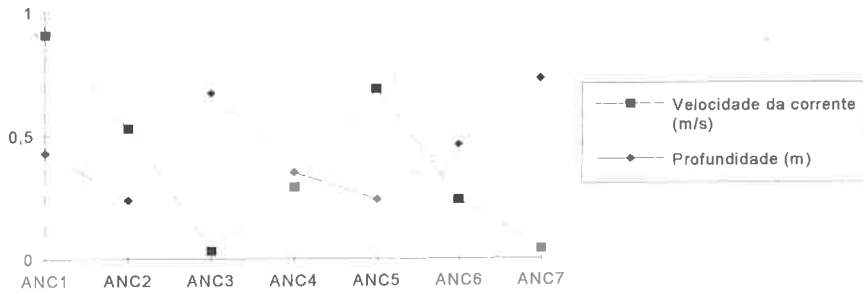


Fig 2 - Valores médios da profundidade e da velocidade da corrente

4.2 - Temperatura e oxigénio dissolvido

A temperatura do ar variou entre 2°C (ANC2 - Janeiro/92) e 32°C (ANC3 - Maio/91). As temperaturas médias no primeiro ano foram ligeiramente mais elevadas do que no segundo. A temperatura da água variou entre 6°C (ANC1 -Janeiro e Fevereiro/92) e 23,5°C (ANC1 - Junho/91). Não existiram diferenças significativas entre as temperaturas médias, tanto do ar como da água, nos diversos locais de colheita nos dois anos de estudo. O teor em oxigénio dissolvido variou entre 7,31mg de O_2/l (ANC3 - Agosto/92) e 13,60mg de O_2/l (ANC1 - Janeiro/92). Estes valores demonstram uma boa

oxigenação da água, mesmo nos meses de Verão, nos quais ocorreu uma redução acentuada do caudal.

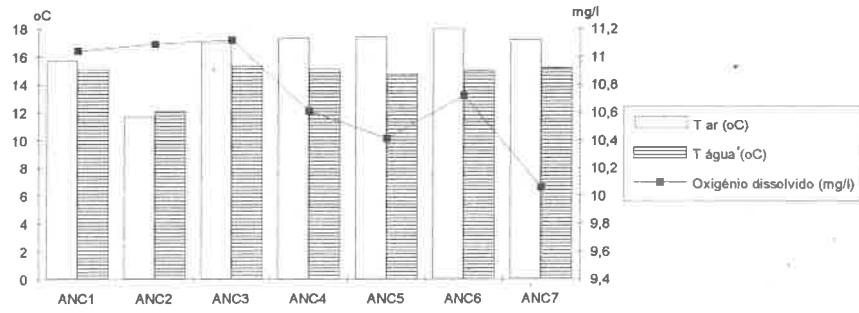


Fig 3 - Valores médios da temperatura do ar e da água e do oxigénio dissolvido

4.3 - pH, alcalinidade total e dureza

O pH variou entre 4,54 (ANC1 - Março/91) e 7,00 (ANC6 - Janeiro/91). Podemos no entanto verificar que os valores deste parâmetro raramente são inferiores a 5 e sempre inferiores a 7, isto significa que a acidez variou de média a fraca, o que é próprio de ecossistemas com substracto ácido (classes 1 a 3 de NISBET & VERNEAUX, 1970). A alcalinidade variou entre 4 e 17mg de $CaCO_3$/l, respectivamente em ANC3 (Outubro/92) e ANC7 (Agosto e Setembro/92). Os valores obtidos permitem-nos concluir que a alcalinidade total é muito fraca (classe 1 de NISBET & VERNEAUX, 1970). A dureza variou entre 3mg de $CaCO_3$/l (ANC1 - Junho/91) e 48mg de $CaCO_3$/l (ANC6 - Julho/91). De modo geral, os valores obtidos são indicadores de água mole e com produtividade baixa (classes 1 a 4 NISBET & VERNEAUX, 1970).

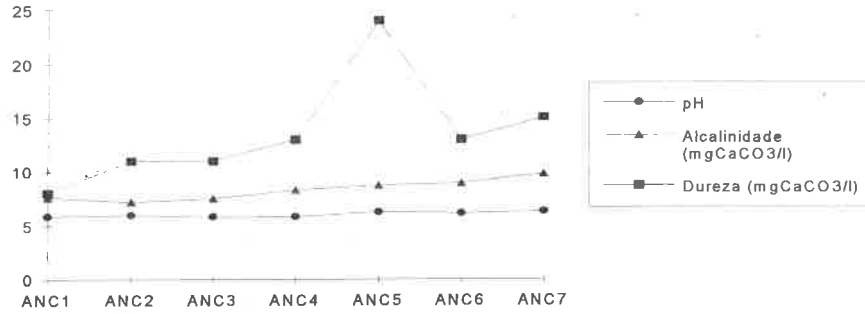


Fig 4 - Valores médios do pH, da alcalinidade total e da dureza

4.4 - Cloretos e condutividade eléctrica

Os valores de cloretos foram sempre inferiores a 0,33mg de Cl^-/l (ANC5 - Junho/91). Atendendo a que os valores de cloretos inferiores a 2 indicam água corrente isenta de poluição (classe 1 de NISBET & VERNEAUX, 1970), podemos afirmar que é esta a situação deste ecossistema. A condutividade variou entre 5μS/cm/cm^2 em ANC1 (Fevereiro/92) e 87,5μS/cm/cm^2 em ANC7 (Setembro/92). Os valores obtidos denotam um aumento gradual deste parâmetro de montante para jusante o que é normal em ecossistemas lóticos e indicam uma mineralização baixa, correspondente às classes 1 a 3 da classificação de NISBET & VERNEAUX, 1970. Este fenómeno é frequente em bacias hidrográficas com substracto granítico.

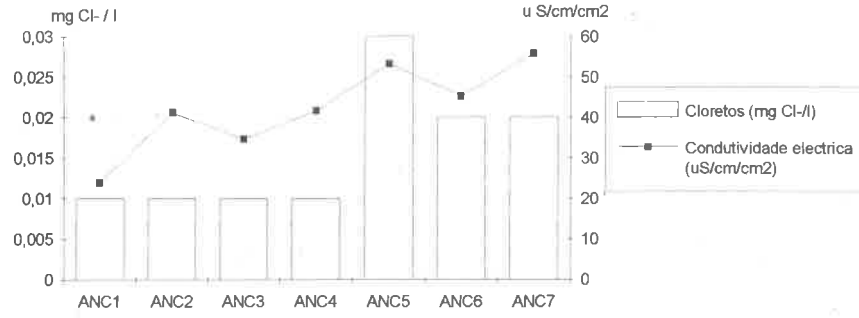


Fig 5 - Valores médios da condutividade elétrica e de cloretos

4.5 - Compostos azotados

Os valores obtidos para os nitritos foram frequentemente nulos, sendo o seu máximo obtido em Maio/92 (ANC7 - 0,0029mg de N-NO_2/l). Os valores médios foram sempre inferiores a 0,01, o que significa que estamos em presença de um rio isento de poluição (classe 1 de NISBET & VERNEAUX, 1970). Os valores obtidos para os nitratos variaram entre 0,015 (ANC1 - Julho/91) e 1,196mg de N-NO_3/l (ANC5 - Setembro/91). Como no entanto os valores médios foram sempre inferiores a 1, podemos considerar que este ecossistema se encontra em estado de oligotrofia (classe 1 de NISBET & VERNEAUX, 1970). O azoto amoniacal apresentou com frequência valores nulos, tendo o seu máximo sido obtido em Janeiro/92 (ANC6 - 0,0968mg de N-NH_4/l). As médias obtidas foram, no entanto, sempre inferiores a 0,01, o que permite afirmar que a água estava limpa, sem poluição orgânica significativa (classe 1 de NISBET & VERNEAUX, 1970).

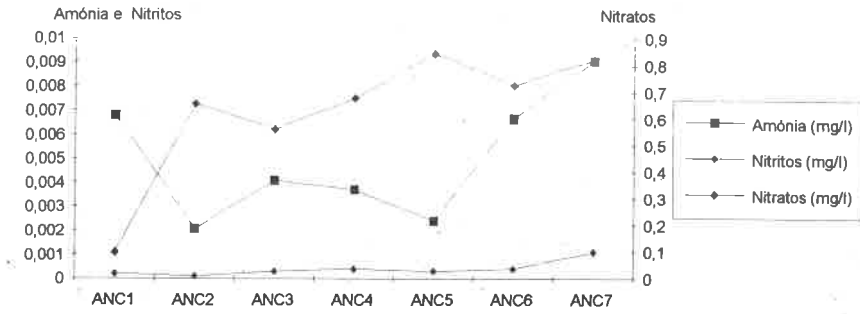


Fig 6 - Valores médios dos compostos azotados

4.6 - Compostos fosfatados

Também para os fosfatos se registaram muitas vezes valores nulos, tendo o seu máximo ocorrido em Agosto/91 (ANC3 - 0,034mg deP-PO_4/l). As médias obtidas foram todas inferiores a 0,10 valor que é aceite como máximo para águas correntes isentas de poluição (NISBET & VERNEAUX, 1970). Os valores obtidos para o fósforo total, raramente foram nulos, sendo o seu máximo registado em Agosto/91 (ANC3 - 0,079mg de P/l). Os valores médios foram sempre muito baixos, indicando água com baixa produtividade.

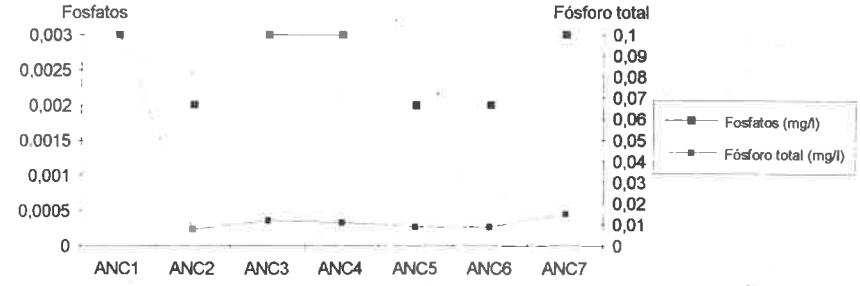


Fig 7 - Valores médios dos compostos fosfatados

5.- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos a nivel de todos os parâmetros físico-químicos evidenciaram ausência de poluição. Simultâneamente indicaram uma baixa capacidade biogénica, o que foi confirmado pelos valores extremamente baixos de clorofila "a" e de densidade fitoplanctónica (CUNHA, M. J., 1993; 1994). O conjunto das análises que efectuamos apontam para um estado de oligotrofia neste ecossistema, o que está de acordo com o estudo das

comunidades bióticas do Rio Âncora, elaborado em simultâneo (Relatório NATO PO-RIVERS). As condições ecológicas observadas durante o período de estudo estão em correspondência com as características do meio envolvente, nomeadamente os baixos valores de densidade populacional e a ausência de unidades industriais.

O Rio Âncora, durante o período de estudo, manteve ao longo de quase todo o seu curso uma qualidade de água invulgar, que por ser tão rara actualmente, justificaria a sua preservação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CUNHA, M. J., 1994. Comunidade fitoplanctónica do Rio Âncora in *Actas da IV Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*. Lisboa

FORMIGO, N.; COELHO, M.; CERQUEIRA, M.M. & CUNHA, M. J., 1993. Caracterização ecológica do Rio Âncora através do estudo do plâncton, do perifiton e da ictiofauna. *Relatório final Projecto NATO PO-RIVERS*

GALHANO, M. H.; BRANCO, R.; GUIMARÃES, C.; COELHO, M.; & CERQUEIRA, M. M. 1991. Avaliação da qualidade da água, através de parâmetros biológicos de rios do Norte de Portugal. *Relatório final da Direcção Geral dos Recursos Naturais*

GOLTERMAN, H., 1971. *Methods for chemical analysis of fresh waters*. I.B.P. Handbook n. 8. Blackwell Scient. Publ. Oxford

KOROLEFF, F., 1970. Direct determination of Ammonia in natural waters as Indophenol Blue. Information on techniques and methods for seawater analysis. *Cons. Int. Explor. Mer. Service Hydrographique. Interlaboratory Report*, **3** : 19-22

NISBET, M. & VERNEAUX, J., 1970. Composantes chimiques des eaux courantes. *Annales de Limnologie*, t. **6**, fas. 2, p. 161- 190

PHILLIPS, M. J.; MUIR, J. F.; BEVERIDGE, M. J. & ROSS, L. G., 1983. *Water analysis aquaculturalists*. University of Stirling. Scotland

STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R., 1968. A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, **167**

Tabela I - Valores obtidos para a profundidade (m)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	0,38					0,71	
FEV	0,40	0,25	0,73	0,63	0,32	0,70	0,85
MAR	0,55	0,22	0,75	0,45	0,30	0,74	0,75
ABR	0,45	0,20		0,40	0,30	0,50	1,00
MAI	0,30		0,75	0,23	0,20	0,35	0,96
JUN	0,20		0,80	0,10	0,10	0,30	0,87
JUL	0,17				0,28	0,20	0,65
AGO	0,20		0,83	0,32	0,20	0,33	0,51
SET	0,30		0,55	0,20	0,10	0,30	0,93
NOV	0,70	0,20	0,93	0,42	0,40	0,50	>1,00
DEZ	0,65	0,15	0,90	0,35	0,25	0,95	1,20
JAN/92	0,40	0,20	0,40	0,30	0,35	0,32	1,50
FEV	0,40	0,32	0,65	0,32	0,23	0,39	0,70
MAR	0,23		0,56	0,28	0,20	0,55	0,55
ABR	0,25		0,68	0,31	0,15	0,30	0,50
MAI	0,20		1,00	0,40	0,10	0,30	0,53
JUN	0,55		1,20	0,20	0,40	0,35	0,55
JUL	0,20		>1,00	0,15	0,15	0,35	0,30
AGO	0,18		>1,00	0,22	0,18	0,37	0,27
SET	0,30		>1,00	0,25	0,15	0,25	0,45
OUT	1,08	0,23	>1,00	0,75	0,35	0,65	>1,00
NOV	0,70	0,30	>1,50	0,45	0,20	0,65	1,20
DEZ	1,20	0,30	2,00	0,55	0,40	0,50	1,70

Tabela II - Valores obtidos para a velocidade da corrente (m/s)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91							
FEV	1,40	0,61	0,03	0,82	0,90	1,23	0,33
MAR	1,50	0,74	0,17	0,41	0,85	0,87	0,13
ABR	1,66	0,06	0,01	0,16	0,41	0,02	0,13
MAI	0,41		0,00	0,04	0,81	0,02	0,00
JUN	0,48		0,00	0,08	0,04	0,05	0,00
JUL	0,19		0,02	0,17	0,25	0,00	0,00
AGO	0,68		0,00	0,07	0,38	0,00	0,00
SET	1,73		0,00	0,10	0,25	0,00	0,00
NOV	1,40	0,81	0,14	0,40	1,31	0,33	0,00
DEZ	0,45	0,21	0,05	0,45	1,65	0,30	0,27
JAN/92	0,46	0,17	0,00	0,40	1,44	0,04	
FEV	0,42	0,32	0,07	0,13	0,42	0,21	0,01
MAR	0,90		0,00	0,03	0,93	0,01	0,00
ABR	1,10		0,00	0,09	0,77	0,21	0,00
MAI	0,55		0,00	0,00	0,59	0,00	0,00
JUN	1,52		0,00	0,57	0,05	0,07	0,00
JUL	0,97		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGO				0,00	0,07	0,00	0,00
SET	0,35		0,00	0,00	1,17	0,00	0,00
OUT	0,68	0,76		0,74	0,79	0,61	
NOV	1,08	0,86		0,34	1,12	0,75	
DEZ	1,05	0,78		1,41	0,91	0,50	

Tabela III - Valores obtidos para a temperatura da água (°C)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	9	10,5	10,1	10,6	10,9	10,2	10
FEV	9,6	12,9	12,6	11,9	12	12,2	11,9
MAR	9,3	12,3	11,8	14	14,1	12,5	13
ABR	13,8	15,2	14,6	14,2	13,8	14,5	15,1
MAI	20,5		20	17,5	17	18	18,5
JUN	23,5		20	19	17	19,5	19
JUL	22,5		20	20	18	19,5	20,4
AGO	22		18	18	18	18	18,5
SET	21		19	18	16,7	18,5	19,5
NOV	12	10,7	13	12,6	12	10,7	10,3
DEZ	9,5	13,5	12	11,5	12,5	13	11,1
JAN/92	6	9,5	10	9	9	8,5	8,5
FEV	6	10	12	10,5	10,5	11	9
MAR	12		14	13,5	13,5	13	13,5
ABR	17,5		14,5	15	14	15,5	16
MAI	23		18	19	17	19	18
JUN	16		17	17	19	18	19
JUL	22		20	20	18	18,5	21
AGO	17,9		17,7	19	18	16,6	19,5
SET	17		18	18	16	16	16,9
OUT	14	15,5	15	15,5	15	15,5	15,5
NOV	13	15	15	14	15	15	15
DEZ	9	8	10	10	12	10,5	9,5

Tabela IV - Valores obtidos para o oxigénio dissolvido (mg de O_2 / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	11,56	11,46	11,64	11,55	11,17	11,38	11,56
FEV	12,12	10,60	11,46	10,40	10,40	11,46	10,67
MAR	12,12	10,70	11,08	10,89	10,70	11,08	11,08
ABR	11,53	9,89	10,66	10,95	10,66	10,76	10,66
MAI	9,98		11,44	9,98	9,89	10,37	9,21
JUN	9,94		11,55	9,66	9,56	9,85	8,61
JUL	10,33		10,52	8,75	9,24	9,05	8,46
AGO	10,03		8,17	9,31	9,31	8,79	7,44
SET	10,32		10,88	9,19	8,44	9,19	7,69
NOV	11,16	11,27	10,88	10,91	10,81	11,55	11,91
DEZ	11,72	11,63	12,19	12,00	11,44	11,44	11,25
JAN/92	13,60	10,88	12,85	12,85	12,66	12,75	12,10
FEV	10,03	12,00	12,10	12,10	11,72	12,19	12,10
MAR	12,46		12,55	11,27	11,00	11,46	10,63
ABR	11,51		11,35	10,88	10,69	11,51	10,62
MAI	10,78		9,94	9,75	9,85	10,32	8,81
JUN	11,23		11,33	10,37	10,18	10,66	10,27
JUL	10,08		11,52	9,70	9,79	9,22	8,16
AGO	8,16		7,31	8,81	8,63	9,00	6,94
SET	11,52		12,19	10,66	10,46	10,85	9,41
OUT	10,94	10,85	11,14	10,75	10,75	10,75	10,75
NOV	10,42	11,00	11,00	11,59	10,84	11,09	11,26
DEZ	12,38	11,53	12,19	12,00	11,53	12,00	11,91

Tabela V - Valores obtidos para o pH

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	5,70	6,30	6,00	6,40	6,60	7,00	6,80
FEV	5,40	6,17	5,57		6,37	5,32	6,62
MAR	4,54	5,85	5,53	4,95	5,20	5,92	6,33
ABR	5,70	5,81	5,70	6,21	6,20	6,03	6,30
MAI	5,89		5,74	6,25	6,32	6,20	6,22
JUN	5,92		5,67	6,14	5,54	6,15	6,29
JUL	6,32		5,83	6,41	6,59	6,12	5,73
AGO	6,14		5,74	6,25	6,51	5,90	6,31
SET	6,46		5,61	5,94	6,10	5,56	5,58
NOV	5,52	5,86	5,69	5,83	6,20	5,81	6,13
DEZ	5,75	5,40	5,36	5,77	6,03	5,76	6,33
JAN/92	6,20	5,70	5,60	6,19	5,60	6,20	6,72
FEV	6,42	5,93	6,04	6,21	6,54	6,60	5,54
MAR	6,17		6,21	6,18	6,57	6,43	6,19
ABR	6,26		6,02	6,46	6,48	6,37	6,96
MAI	6,46		6,24	6,24	6,84	5,89	6,50
JUN	6,05		5,71	6,36	6,90	6,23	6,32
JUL	6,49		6,16	5,98	6,78	6,50	6,45
AGO	4,91		4,67	6,05	5,86	6,19	6,01
SET	6,08		6,39	6,79	6,68	6,10	6,29
OUT	5,30	6,22	5,62	5,63	5,98	6,13	6,34
NOV	5,14	6,10	6,76	5,75	5,84	6,04	6,20
DEZ	5,83	6,07	5,56	6,40	6,38	6,41	6,45

Tabela VI - Valores obtidos para a alcalinidade total (mg de $CaCO_3$ / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	8	7	5	6	6	10	9
FEV	6	8	6	8	7	7	8
MAR	7	7	5	7	8	7	7
ABR	6	9	7	7	7	8	8
MAI	8		9	10	10	9	10
JUN	6		9	8	11	9	9
JUL	13		12	13	12	12	15
AGO	7		8	10	11	10	12
SET	8		7	10	12	11	11
NOV	7	5	7	6	10	7	9
DEZ	6	6	5	5	5	8	7
JAN/92	8	9	7	7	8	8	9
FEV	9	6	6	7	7	7	8
MAR	7		7	8	9	9	8
ABR	7		9	9	9	10	9
MAI	7		7	9	9	10	10
JUN	7		9	10	10	9	11
JUL	8		12	11	11	13	15
AGO	10		9	11	9	11	17
SET	9		10	10	9	11	17
OUT	7	6	4	6	6	6	6
NOV	7	9	6	7	7	6	6
DEZ	7	7	6	5	7	7	5

Tabela VII - Valores obtidos para a dureza (mg de $CaCO_3$ / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	17	15	11	10	12	23	23
FEV	9	10	9	10	11	11	14
MAR	10	12	10	10	10	8	12
ABR	7	9	6	10	10	12	15
MAI	5		7	10	11	10	15
JUN	3		10	10		11	15
JUL	5		10	40	36	48	33
AGO	10		45	10	15	10	15
SET	10		10	10	15	10	15
NOV	10	10	10	10	12	10	15
DEZ	20	25	16	30	20	20	12
JAN/92	8	10	10	11	10	10	15
FEV	5	12	12	10	11	9	10
MAR	5		10	10	10	8	12
ABR	3		8	10	10	10	15
MAI	5		7	10	10	10	15
JUN	8		10	10	10	10	10
JUL	10		10	10	10	10	15
AGO	5		12	15	12	12	25
SET	8		15	15	15	12	15
OUT	5	5	5	10	8	5	10
NOV	8	10	5	10	15	8	8
DEZ	10	10	10	15	10	10	11

Tabela VIII - Valores obtidos para os cloretos (mg de Cl^- / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
FEV	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
MAR	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ABR	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
MAI	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
JUN	0,01		0,01	0,01	0,33	0,01	0,02
JUL	0,01		0,01	0,09	0,05	0,12	0,07
AGO	0,01		0,10	0,01	0,02	0,03	0,02
SET	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
NOV	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
DEZ	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
JAN/92	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
FEV	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MAR	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
ABR	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MAI	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
JUN	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
JUL	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
AGO	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
SET	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
OUT	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
NOV	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
DEZ	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01

Tabela IX - Valores obtidos para a condutividade electrica (μS / cm / cm^2)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	25	40	30	32	42,5	40	45
FEV	20	40	37,5	35	45	39	55
MAR	22,5	50	30	42,5	55	50	60
ABR	25	45	35	55	45	55	50
MAI	30		50	62,5	67,5	65	80
JUN	25		70	47,5	70	60	72,5
JUL	40		35	50	55	45	70
AGO	30		40	50	65	45	60
SET	30		40	40	60	40	60
NOV	15	35	20	27,5	42,5	32,5	30
DEZ	15	42,5	25	25	45	40	50
JAN/92	25	40	30	40	60	40	52,5
FEV	5	27,5	20	25	37,5	55	35
MAR	10		20	37,5	55	30	42,5
ABR	25		40	42,5	50	47,5	60
MAI	17,5		37,5	60	60	70	57,5
JUN	20		30	57,5	50	40	52,5
JUL	22,5		40	45	65	50	77,5
AGO	50		40	50	55	50	80
SET	25		50	55	70	55	87,5
OUT	25	45	20	20	37,5	25	30
NOV	15	45	22,5	30	45	30	32,5
DEZ	32,5	45	30	30	45	37,5	45

Tabela X - Valores obtidos para os nitritos (mg de $N\text{-}NO_2$ / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	0	0	0	0	0	0	0
FEV	0	0	0,0002	0	0	0	0
MAR	0	0	0	0	0	0	0
ABR	0	0	0	0	0	0	0
MAI	0,0002		0,0005	0	0	0	0,0013
JUN	0		0,0006	0,0003	0,0006	0,0003	0,0018
JUL	0		0	0,0015	0,0012	0,0012	0,0028
AGO	0		0	0,0008	0	0	0,0008
SET	0		0	0,0005	0	0	0,0014
NOV	0,0012	0	0,0010	0	0,0002	0	0
DEZ	0	0	0	0	0	0	0,0010
JAN/92	0	0	0	0	0	0	0
FEV	0	0	0,0007	0,0004	0,0007	0,0002	0,0007
MAR	0		0	0,0016	0,0005	0	0,0016
ABR	0,0005		0,0002	0,0005	0,0010	0,0010	0,0021
MAI	0,0005		0,0015	0,0015	0,0007	0,0007	0,0029
JUN	0,0002		0	0	0,0007	0,0013	0,0010
JUL	0		0,0002	0,0002	0,0012	0,0007	0,0025
AGO	0,0005		0,0016	0,0013	0,0008	0,0016	0,0021
SET	0		0	0,0002	0,0002	0,0005	0,0022
OUT	0,0005	0,0005	0,0008	0	0,0002	0	0,0013
NOV	0	0	0	0	0	0	0
DEZ	0,0003	0,0009	0,0003	0,0003	0	0,0009	0,0006

Tabela XI - Valores obtidos para os nitratos (mg de $N\text{-}NO_3$ / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	0,212	0,856	0,734	0,912	0,982	0,936	1,000
FEV	0,303	0,820	0,848	0,850	0,982	0,808	1,038
MAR	0,150	0,707	0,617	0,737	1,008	0,808	0,982
ABR	0,103	0,637	0,674	0,938	0,840	0,841	0,897
MAI	0,092		0,676	0,712	1,030	0,850	0,882
JUN	0,046		0,611	0,951	0,709	0,517	0,978
JUL	0,015		0,253	0,619	1,186	0,800	0,771
AGO	0,104		0,489	0,796	1,028	0,857	1,182
SET	0,062		0,527	0,725	1,196	0,884	0,925
NOV	0,122	0,667	0,326	0,551	0,806	0,675	0,753
DEZ	0,185	0,778	0,569	0,541	0,670	0,824	0,641
JAN/92	0,138	0,832	0,754	0,878	1,022	0,944	1,106
FEV	0,121	0,725	0,714	0,735	1,030	0,798	0,845
MAR	0,078		0,718	0,753	0,854	0,765	0,974
ABR	0,066		0,507	0,670	0,795	0,678	0,884
MAI	0,050		0,534	0,678	0,911	0,761	0,876
JUN	0,082		0,359	0,542	0,810	0,644	0,754
JUL	0,059		0,673	0,726	0,959	0,755	0,863
AGO	0,039		0,283	0,075	0,108	0,168	0,205
SET	0,068		0,574	0,714	0,893	0,805	0,839
OUT	0,052	0,304	0,628	0,788	0,644	0,694	0,350
NOV	0,047	0,470	0,142	0,336	0,584	0,334	0,383
DEZ	0,041	0,492	0,726	0,215	0,284	0,482	0,743

Tabela XII - Valores obtidos para o azoto amoniacal (mg de $N\text{-}NH_4$ / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	0	0,0008	0	0	0	0	0,0032
FEV	0,0044	0,0026	0,0071	0,0080	0,0026	0,0035	0,0098
MAR	0,0263	0,0117	0,0043	0,0131	0	0,0307	0,0080
ABR	0,0007	0,0007	0,0007	0	0,0030	0,0007	0,0022
MAI	0,0098		0,0127	0,0007	0,0014	0	0,0127
JUN	0,0389		0	0,0151	0,0064	0,0137	0,0129
JUL	0,0007		0,0014	0,0176	0,0036	0	0
AGO	0,0035		0,0272	0,0064	0,0035	0	0,0114
SET	0,0014		0,0014	0	0	0	0,0007
NOV	0,0030	0,0022	0,0022	0,0022	0	0	0,0045
DEZ	0,0015	0	0,0054	0	0,0100	0	0,01E
JAN/92	0	0,0032	0,0016	0	0	0,0968	0,008
FEV	0	0	0	0	0	0	0
MAR	0,0029		0,0073	0,0095	0,0058	0,0058	0,008
ABR	0		0	0	0	0	0,0159
MAI	0,0022		0,0015	0	0,0052	0	0,0158
JUN	0,0052		0	0,0022	0	0	0
JUL	0,0074		0,0022	0,0007	0,0022	0,0022	0,0051
AGO	0,0445		0,0043	0	0,0014	0	0,0646
SET	0,0030		0,0030	0,0038	0,0038	0	0
OUT	0	0	0,0091	0,0030	0,0053	0,0030	0,0045
NOV	0	0	0	0	0	0	0
DEZ	0,0007	0,0023	0,0007	0,0015	0	0,0007	0,0046

Tabela XIII - Valores obtidos para os fosfatos (mg de $P\text{-}PO_4$ / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	0	0,001	0,008	0,007	0	0	0
FEV	0	0	0	0	0,001	0	0,003
MAR	0	0	0	0	0	0	0
ABR	0,010	0,003	0	0,001	0,005	0,001	0,005
MAI	0		0	0	0	0	0,001
JUN	0,003		0,001	0,007	0,003	0,007	0,005
JUL	0,001		0,003	0,005	0,001	0	0,003
AGO	0,001		0,034	0,015	0,001	0,001	0,003
SET	0,005		0,001	0,005	0,003	0,001	0,001
NOV	0,003	0,003	0,001	0,008	0,003	0,003	0,003
DEZ	0,012	0	0,003	0,001	0,003	0,003	0,010
JAN/92	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,001
FEV	0,006	0,008	0,006	0,010	0,008	0,008	0,008
MAR	0,010		0,006	0,001	0,010	0,012	0,006
ABR	0,005		0,005	0,001	0,003	0,003	0,008
MAI	0,003		0	0	0,001	0	0,005
JUN	0,001		0	0,001	0	0	0,001
JUL	0,001		0,001	0	0,003	0,003	0,001
AGO	0,005		0,003	0	0	0	0,003
SET	0		0,001	0	0	0	0,001
OUT	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,005
NOV	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
DEZ	0,001	0,003	0,001	0,003	0	0	0,001

Tabela XIV - Valores obtidos para o fósforo total (mg de P / l)

	ANC1	ANC2	ANC3	ANC4	ANC5	ANC6	ANC7
JAN/91	0,014	0,014	0,028	0,007	0,001	0,007	0,015
FEV	0,003	0	0,003	0,001	0,001	0	0,014
MAR	0,001	0,001	0	0	0,008	0	0
ABR	0,019	0,010	0,005	0,005	0,016	0,008	0,014
MAI	0,001		0,001	0	0	0,003	0,003
JUN	0,019		0,010	0,021	0,017	0,030	0,026
JUL	0,009		0,009	0,041	0,037	0,014	0,028
AGO	0,010		0,079	0,044	0,008	0,005	0,023
SET	0,016		0,023	0,023	0,014	0,016	0,021
NOV	0,005	0,003	0,003	0,013	0,003	0,010	0,005
DEZ	0,027	0,006	0,013	0,010	0,008	0,015	0,020
JAN/92	0,010	0,012	0,014	0,010	0,010	0,010	0,008
FEV	0,008	0,008	0,008	0,008	0,010	0,008	0,008
MAR	0,013		0,008	0,006	0,017	0,010	0,012
ABR	0,013		0,013	0,010	0,017	0,015	0,024
MAI	0,007		0,005	0,005	0,005	0,003	0,021
JUN	0,001		0,001	0,003	0,001	0,003	0,001
JUL	0,010		0,010	0,005	0,007	0,010	0,010
AGO	0,022		0,019	0,010	0,003	0,010	0,024
SET	0,001		0,007	0	0,008	0,005	0,044
OUT	0,010	0,008	0,001	0,001	0,005	0,007	0,014
NOV	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,007	0,008
DEZ	0,010	0,012	0,008	0,014	0,005	0,007	0,007

ALBUFEIRA DA VENDA NOVA - QUALIDADE DA ÁGUA (PARÂMETROS FISICO-QUÍMICOS E PLANCTON)

M. M. COELHO(*)

RESUMO

Este estudo teve como finalidade avaliar o estado de qualidade da água da albufeira da Venda Nova com base na determinação de parâmetros físico-químicos e no estudo do plancton, designadamente dos pigmentos fotossintéticos e das comunidades de Cladocera e de Copepoda. O trabalho de campo decorreu entre Novembro/88 e Setembro/89 e as amostragens foram feitas numa estação localizada próximo da entrada do efluente da Mina da Borralha. Os resultados obtidos indicaram que esta massa de água se apresentava num estado de oligomesotrofia.

PALAVRAS CHAVE: parâmetros físico-químicos, plancton, qualidade da água.

1 - INTRODUÇÃO

A eutrofização de uma massa de água é, em muitos casos, o principal factor responsável pela degradação da sua qualidade. Na avaliação desta qualidade é de grande importância não só a caracterização físico-química, mas também a caracterização biológica. Vários autores têm chamado a atenção para o interesse do estudo dos grupos Cladocera e Copepoda, em trabalhos deste tipo (Watson, 1974; Armengol, 1978; Otriz, 1986).

A albufeira da Venda Nova, situada no rio Rabagão, com a capacidade útil de 92,11 hm3, área da bacia de 240 km2 e profundidade média de 23m, faz parte do Complexo Hidroeléctrico Cávado-Rabagão. É de utilização livre, segundo o Decreto-Lei 74/90. Geologicamente, a região apresenta-se formada por xistos e, em parte, por granitos. A área envolvente é constituída por terrenos incultos ou de utilização florestal, ocupando os agrícolas uma pequena área. Não existe actividade industrial e, como principal fonte poluente, é de salientar a Mina da

(*)Instituto de Zoologia "Dr. A. Nobre - Fac. de Ciências - Universidade do Porto

Borralha, mina de volfrâmio e estanho, cujos efluentes, ricos em cobre, eram lançados, entre 1953 e 1986, nesta albufeira (Oliveira et al.1985).

O objectivo principal deste trabalho consistiu em avaliar a qualidade da água da albufeira da Venda Nova com base na caracterização físico-química e no estudo do plancton, designadamente no estudo dos pigmentos fotossintéticos e das comunidades de Cladóceros e de Copépodes planctónicos.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Localização da estação de amostragem e periodicidade das campanhas

A estação de amostragem situou-se no braço da albufeira, que recebe a Ribeira da Borralha, onde eram lançadas as escorrências da referida mina (Fig.1). A recolha de amostras ocorreu mensalmente, desde Fevereiro a Setembro de 1989, com excepção de Maio, devido ao mau tempo.

Fig.1 - Localização da albufeira da Venda Nova e da estação de amostragem.

2.2 - Factores físico-químicos

Na tabela I indicam-se os parâmetros físico-químicos determinados e os métodos analíticos utilizados. A água foi colhida a 0,5 m da superfície e a cerca de 1 m do fundo, utilizando um amostrador Rüttner. Nas campanhas de Abril a Setembro, foram determinados, "in situ", com sonda de oxigénio, os perfis de temperatura e de oxigénio dissolvido.

Tab. I - Parâmetros físico-químicos determinados e respectivos métodos analíticos.

PARÂMETROS	MÉTODOS ANALÍTICOS
Temperatura	Termometria
Oxigénio dissolvido	Eléctrodo de Oxigénio YSI 58
CBO5	Método de Winkler. (Strickland & Parsons, 1972)
Alcalinidade total	Titulação com H_2SO4 (Golterman, 1978)
pH	Electroquímico
Dureza total	Colorimétrico (Aquamerck 8047)
Cloretos	Titulação com HgNO3 (Golterman, 1971)
Condutividade	Electroquímico (condutímetro YSI 33)
Nitratos e Nitritos	Espectrofotometria (Strickland & Parsons, 1972)
Ortofosfatos	Espectrofotometria (Golterman, 1971)
Fósforo total	Espectrofotometria (phillips, 1983)
Silicatos	Espectrofotometria (Strickland &parsons,1972)
Cobre dissolvido	Espectrofotometria de absorção atómica
Transparência	Disco de Secchi

2.3 - Pigmentos fotossintéticos e Crustáceos zooplanctónicos

Relativamente ao fitoplancton determinou-se a concentração da clorofila "a" e a concentração dos feopigmentos. Para doseamento destes pigmentos, água foi colhida a 0,5 m da superfície e a cerca de 1 m do fundo, com um amostrador Rüttner. As mostras foram fixadas, no campo, com lugol e os pigmentos extraídos com acetona a 90%. A análise foi feita segundo o método espectrofotométrico (Strickland & Parsons, 1972) e a concentração dos pigmentos foi calculada de acordo com a equação de Lorenzen (1967).

Para recolha do zooplancton foram realizados dois arrastos verticais, um desde o fundo ao estrato dos 10 m e outro desde este nível até à superfície, utilizando uma rede de plancton tipo Apstein de 55 µm de malha, com 17 cm de diâmetro de abertura, destinados à identificação e contagem dos individuos. Estas amostras foram fixadas, no campo, com formol a 4%. O estudo da dinâmica das comunidades de Cladocera e de Copepoda compreendeu a identifcação das espécies presentes e o cálculo de densidades, riqueza específica, índice de diversidade de Shannon-Wiener, equitabilidade, acerca dos quais se apresentou uma breve apreciação, visto estes parâmetros terem sido já analisados (Coelho, 1993). Colocaram-se em evidência algumas das relações existentes entre os factores abióticos do meio e as densidades de Crustáceos, sendo os dados previamente transformados logaritmicamente.

2.4 - Índice de Diversidade Pigmentar e Índice do Estado Trófico

Foi calculado o índice de diversidade pigmentar de Margalef (ID) através da razão D430/D665 (Margalef, 1983) e o índice numérico de Carlson, com base na profundidade a que deixa de ser visível o disco de Secchi (TSI DS), nos valores de fósforo total (TSI Pt) e no teor em clorofila "a" (TSI cl"a") (Carlson, 1977).

3 - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

3.1 - Factores físico-químicos

Na tabela II apresenta-se a flutuação anual dos valores dos factores fisico-químicos determinados na água. Relativamente à temperatura da água, à superfície é evidente um período de águas mais frias, entre Janeiro e Abril, e um outro, após este mês, de águas mais quentes. Os perfis de temperatura relativos ao período de Abril a Setembro, representados na figura 2, permitiram observar que em Junho se esboçou a termoclina entre o nível dos 2 e dos 5 metros de profundidade e que em Agosto estava bem definida a estratificação térmica, com uma amplitude de 14,4°C, entre a superfície e o fundo. Assim, o período de estratificação decorreu de Junho a Setembro.

Tabela II - Flutuação anual dos valores referentes aos factores físico-químicos determinados

Mês	Novembro		Dezembro		Fevereiro		Março		Abril		Junho		Julho		Agosto		Setembro	
Profundidade	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
Temperatura água (°C)	14		12		6,5		10		9,8	7,1	19	8	21,2	8,4	23,2	8,7	17,3	9.3
Oxigénio dissolvido (mg/l)									12,4	13,1	10,1	10,4	8,8	1,9	9,3	4,5	10,4	3,4
Alcalinidade total (mg CaCO3/l)	2,5	2,5	7	6	4	4	5	4	4	3	5	6	4	4,5	10	11	20	19
Dureza total (mg CaCO3/l)	5,9	5,6	4,6	5,2	6	6	5	5	5	5	5	8	5	5	5	9	30	18
Condutividade (µs/cm)							22	22	22	22	29	28	25	22	25	20	25	25
Cloretos (mg Cl/l)	7,1	7,1	6	5,7	2,5	2,8	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,7	4,5	4,5	3,8	4.5
pH							6,3	6,2	5,8	5,8	6,4	6,4	6,8	6,5	6,3	6	7,1	6,4
Nitratos (µgat N-NO3/l)	20,3	8,5	9,7	11,3	4,4	6	8,1	6	6,8	6,6	0,7	4,4	3	2,6	1,3	1,8	0,2	2,1
Nitritos (µgat N-NO2/l)	1,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Ortofosfatos (µgat P-PO4/l)	1,4	2	0,5	0,6	0,2	0	0,4	0,5	0,3	0,3	0,1	4,4	0,2	0,4	0	0,2	0	1
Fósforo total (µgat P/l)	1,3	2,2	0,8	1,3	0,3	0,2	0,5	0,6	4,3	4,5	0,3	6,3	0,6	1	1	1,1	1	1,4
Silicatos (mg Si/l)	0,9	1,3	0,5	1,1	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9	1,3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,1	0	0,5	0,3
CBO5 (mg O2/l)	0,9	0,9	0,5	0,5	2,2	2,3	2,4	3,2									3,3	1,3
Transparência (m)	1		2,5		3,1		1,9		1,5		1,6		2		3		1,8	
Cobre dissolvido (µg/l)	72		<46	55	34		62		75		85		51		14		20	
Profundidade max (m)	14		17		23		24,5		26		27		27		14		25,5	

Relacionado com o forte aquecimento da água da superfície, em Junho e em Agosto, verificou-se uma baixa concentração de oxigénio dissolvido, nas camadas mais superficiais, sendo esta diminuição mais acentuada e até maior profundidade no mês de Julho. Em Agosto, apesar da temperatura ser mais alta, a concentração de oxigénio dissolvido foi superior, o que poderá ser interpretado como indício de uma actividade fotossintética mais intensa, principalmente na camada dos 5 metros. De facto, em Agosto; à superfície, a clorofila "a", como pigmento fotossintético, não foi detectada. Devido à acentuada luminosidade e à alta temperatura, provavelmente, as algas ter-se-iam acumulado a um nível inferior, cerca de 5 m de profundidade, onde o teor em oxigénio dissolvido foi mais elevado.

No fundo, o oxigénio dissolvido foi gradualmente diminuindo de Junho a Setembro. Em Junho registou-se o valor de 10,42 mg/l, com 90,8% de saturação e em Setembro atingiu o valor mínimo de 3,4 mg/l com 30,5% de saturação. Portanto de Junho a Setembro, verificou-se existir "déficit" em oxigénio, em Junho, a partir dos 21 metros, em Julho e em Agosto a partir dos 13 m e em Setembro já a partir dos 8 m. Atendendo a que, neste último mês, a estratificação térmica se acentuou, impedindo a mistura da água, o perfil evidenciou uma diminuição de oxigénio dissolvido mais significativa, originada, provavelmente, por fenómenos de oxidação da matéria orgânica, no fundo (Fig. 2).

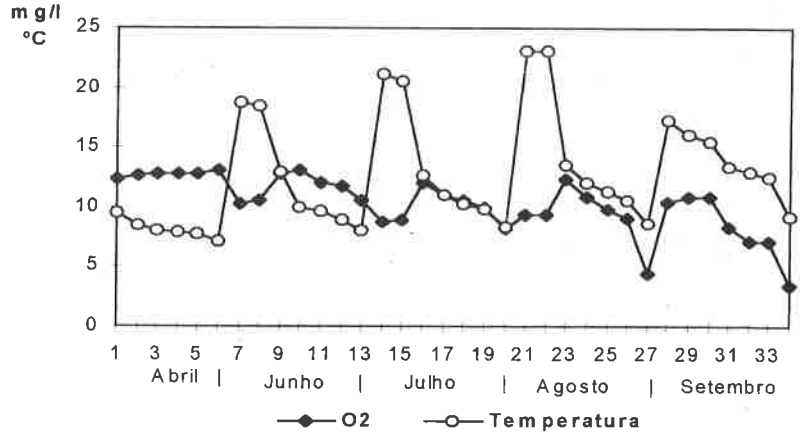


Fig.2 - Flutuação dos valores do O_2 dissolvido (mg/l) e da Temperatura (°C) às profundidades de 0; 2; 5; 10; 15; 20m e a cerca de 1m do Fundo.

3.2 - Pigmentos fotossintéticos e Crustáceos zooplanctónicos

3.2.1 - Pigmentos fotossintéticos

O pico em clorofila "a" registado em Junho, à superfície, perante os teores em nitratos, fósforo e silicatos, é, possivelmente, resultado de uma maior actividade do fitoplancton na utilização dos nutrientes. A partir de Julho, os valores registados no fundo, foram superiores aos observados à superfície, o que talvez se relacione com a acção limitativa dos factores luz e temperatura. Em Agosto, a não detecção de clorofila "a", à superfície, poderá ser justificada pelos dois factores anteriores e ainda pelo facto de que a albufeira, no momento da recolha das amostras, se encontar em processo de enchimento, e deste modo, poder-se-ia ter dado o caso de a água lançada na albufeira apresentar a maior parte das algas já em processo de degeneração. Esta hipótese está de acordo com a maior concentração de feopigmentos, à superfície, neste mês de Agosto Os feopigmentos foram mais abundantes nas camadas mais profundas, excepto em Agosto, possivelmente pelo motivo exposto anteriormente para a clorofila "a" (Tab.II).

Tab. II - Flutuação anual dos valores de clorofila "a", feopigmentos e índice de diversidade pigmentar, à superfície (S) e no fundo (F).

	Março		Junho		Julho		Agosto		Setembro	
Profundidade	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
Clorofila "a" (mg/m3)	4,5	1,9	5,1	3,5	4	7,2	0	2,7	2,1	2,7
Feopigmentos (mg/m3)	0,7	1,3	1,7	3,6	1	6,7	1,5	1,3	0	0,9
D430/D665	2,2	2,7	2,7	2,7	2,9	2,1	7,8	1,8	1,8	1,7

3.2.2 - Crustáceos zooplanctónicos

As espécies identificadas foram as seguintes: *Chydorus sphaericus* (O. F. Müller, 1776); *Ceriodaphnia pulchella* Sars, 1862; *Ceriodaphnia dubia* Richard, 1894;

Daphnia longispina O. F. Müller, 1785 *Diaphanosoma brachyurum* (Lievin, 1848); *Acanthocyclops robustus* (G. O. Sars, 1863); *Cyclops abyssorum; Tropocyclops prasinus* (Fischer, 1860); *Paracyclops fimbriatus* (Fischer, 1853); *Diaptomus castaneti* Burckhardt, 1920.

A densidade total de crustáceos oscilou entre o valor mínimo de 1009 ind/m^3 (Mar.) e o máximo de 103616 ind/m^3 (Ago.), sendo o valor médio de 18343 ind/m^3. Em termos de densidade média, 95% correspondeu ao grupo Copepoda, sendo Ciclopoida dominante. Calanoida, representado unicamente por *D. castaneti,* foi muito pouco abundante. O grupo Cladocera foi pouco abundante, excepto em Novembro, em que representou 38% da densidade total de Crustacea. Os valores do índice de Shannon e Wiener, da Equitabilidade e da Riqueza específica apresentaram acentuadas flutuações e os valores médios foram respectivamente de 0,96 ± 0,41 bits/ind., de 0,6 ± 0,3 e de 3,3 ± 0,9.

Quanto à relação destes grupos do zooplancton com os factores físico-químicos do meio, verificámos a existência de uma relação inversa entre a densidade total de Crustáceos, de Copépodes e de Nauplios com o teor em nutrientes e em clorofila "a", sendo significativa ($p<0,05$) com os silicatos. Quanto à temperatura e à alcalinidade, a relação foi directa, sendo significativa (<0,05) com este último parâmetro. O grupo Cladocera apresentou uma correlação positiva com o teor em nitratos ($p<0,05$). Entre a densidade total de Crustacea e de Copepoda e o teor em cobre dissolvido existiu uma relação inversa e significativa ($p<0,05$).

3.3 - Índice de Diversidade Pigmentar e Índice do Estado Trófico de Carlson

Os valores do Índice de Diversidade Pigmentar (ID), uma vez que a albufeira da Venda Nova recebe, da albufeira do Alto Rabagão, as águas provenientes das camadas mais profundas, possivelmente reflectem acumulação de clorofila detrítica, principalmente na superfície.

Os valores do TSI cl."a" e do TSI DS encontram-se situados, com maior frequência, na classe 40-50, enquanto que os valores do TSI Pt se situam na classe 50-60. No entanto, utilizando apenas os valores de clorofila "a" obtidos nos meses de Verão e os de fósforo total nos meses de Outono, Inverno e Primavera (Carlson, 1977), já os valores dos respectivos índices se localizaram ambos na classe 40-50.

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A albufeira comportou-se como um lago monomítico quente, decorrendo o período de estratificação entre Junho e Setembro, com localização da termoclina acima dos 5 m. A água apresentou-se ligeiramente ácida, com baixa alcalinidade e dureza. A profundidade de visão do disco de Secchi apresentou valores característicos de meios eutróficos. Os valores de oxigénio dissolvido e de CBO_5 indicaram tratar-se de um meio em que a situação, relativamente à poluição orgânica, era aceitável, conforme Nisbet & Verneaux (1970).

A quantidade de nutrientes, quer de compostos azotados e fosfatados, quer de silicatos foi muito baixa, própria de meios oligotróficos. A escassez em silicatos poderá ser um factor limitante ao desenvolvimento do plancton, designadamente poderá estar também na origem da ausência de *Bosmina longirostris*, visto os organismos desta espécie se alimentarem preferencialmente de Diatomáceas e ser a sílica considerada um nutriente essencial ao crescimento destas algas (Margalef, 1983). De facto, este grupo de algas esteve, no fitoplacton, fracamente representado.

O cobre dissolvido atingiu níveis considerados poluentes, principalmente nas camadas mais profundas (Coelho, 1993). De uma maneira geral os parâmetros representativos da mineralização apresentaram valores muito baixos. Esta baixa mineralização, confirmada pelos valores de clorofila "a", está, sem dúvida, relacionada com a natureza geológica da bacia de drenagem e com o tipo de ocupação dos solos dos terrenos envolventes.

Quanto ao zooplancton, a estrutura da comunidade dos Crustacea reflecte um baixo grau trófico, enquanto que os valores de densidade registados são habitualmente encontrados em águas onde já se processam fenómenos de eutrofização. Os valores da diversidade traduzem uma situação de instabilidade, principalmente entre o grupo Cladocera. *T. prasinus* foi a espécie mais abundante e frequente. Esta espécie é, habitualmente, relacionada com ambientes oligotróficos e de baixa alcalinidade (Armengol, 1978).

Da aplicação do índice do estado trófico de Carlson, as águas são de tipo oligotrófico, relativamente ao disco de Secchi e ao teor em cl"a" e de tipo mesotrófico, relativamente ao teor em fósforo total. No entanto, de acordo com

trabalhos realizados no âmbito da OCDE (Ortiz,1986), a albufeira já é definida como oligotrófica com base no teor em fósforo total, mesotrófica pelo conteúdo em clorofila "a" e eutrófica com base nos valores de transparência das suas águas. Segundo Margalef (1983), este último parâmetro evidencia uma eutrofia já avançada, enquanto que a concentração em nitratos e fósforo indica uma eutrofia moderada.

Concluímos que a classificação do grau trófico da águas da Venda Nova passou pela oligotrofia, mesotrofia e até eutrofia, conforme os parâmetros analisados e as referências utilizadas. Além disso, verificámos que o mesmo parâmetro nem sempre sugeriu a mesma situação. A comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com os indicados por Oliveira *& al.* (1985) sugere um certo agravamento do processo de eutrofização, nos últimos anos.

Como apreciação final, tendo em conta todos os dados disponíveis, podemos concluir que a albufeira da Venda Nova, na zona estudada, se encontrava em condições de oligomesotrofia, embora com maior tendência para a oligotrofia. Deste modo, dada a utilização a que está destinada (produção de energia eléctrica, rega e actividades de recreio), a água desta albufeira é de boa qualidade. Contudo, a concentração média de cobre dissolvido (52 µg/l) ao exceder os limites indicados no Decreto Lei nº 74/90 para águas doces superficiais das classes de tratamento A1 e A2, não a torna própria para consumo humano.

6 - AGRADECIMENTOS

A todos os colegas que tornaram possível a realização deste trabalho.

7 - BIBLIOGRAFIA

ARMENGOL, J., 1978 - Los Crustaceos del plancton de los embalses espanõles. *Oecologia aquatica*, **3** :3-97.

CARLSON, R. E., 1977 - A trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography*, **22**: 361-369.

COELHO, M., GUIMARÃES, C. & BRANCO, R., 1990 - Plancton das albufeiras do sistema Cávado-Rabagão. *Seminário Sobre Planeamento e Gestão Integrada dos Recursos Hídricos da Bacia do Rio Cávado*. Braga.

COELHO, M. 1993.- A comunidade de Crustáceos zooplanctónicos da albufeira da Venda Nova e a influência do cobre na sua dinâmica populacional. *Actas do 2º Encontro de Planctonologistas Portugueses*. Bol. UCA Universidade do Algarve, UCTRA, I:173-192.
GOLTERMAN,H. L., 1971 - *Methods for chemical analysis of freshwater* (3. ed). I.B.P. Handbook nº **8** Blackwell Scientific Publications. Oxford. Edinburgh.188. pp
LORENZEN, C. J., 1967 - Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.*, **12** (2): 343-346.
MARGALEF, R. 1983 - *Limnologia*. Ediciones Omega, Barcelona.
MINISTÉRIO DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO - Dec. Lei nº 74/90 - *Normas de Qualidade da água* - Diário da República nº 55, 1ª série, 7 de Março 1990.
NISBET, M. VERNEAUX, J..1970 - Composants chimiques des eaux courantes. Discussion et propositionde classes entant que bases d'interpretation des analyses chimiques. *Annales de Limnologie*, **6**: 161-190.
OLIVEIRA, R., MONTEIRO, T., CABEÇADAS, G., VALE, C. & BROGUEIRA, M. J., 1985 - A mine waste rich in copper - an example of effects on plaktonic communities. *Verh. Internat. Verein. Limnl.*, **22**: 2395-2404.
ORTIZ, J. L., 1986 - Indicadores de eutrofizacion. Critérios de classificacion de lagos y embalses segun el grado de eutrofia. In: *Curso Sobre Eutrofizacion De Embalses*. Madrid 1986. Gabinete de Formición y documentación. Cedex, MOPU.
PHILLIPS, M. J.; MUIR, J. F.; BEVERIDGE, M. J. & ROSS, L. G. 1983 - *Water analysis for aquaculturalists*. H. P. Stirling. Inst. Aquaculture. University of Stirling.
STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R., 1972 - A practical handbook of seawater analysis. *Fish Res. Bd. Can. Bulletin*, 167 (2nd. Ed.),.311 pp.
WATSON, N. H. F., CARPENTER, G. F., 1974 - Seasonal abundance of Crustacean zooplankton and plankton biomass of lakes Huron, Erie and Ontario. *J. Fish. Res. Board. Can.*, **31**: 309-317.

CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS ÁGUAS JUNTO DE EXPLORAÇÕES MINEIRAS ABANDONADAS

A. SEVERO, G. FERRADOR, J. M. OLIVEIRA

RESUMO

A movimentação de grandes massas de sub-solo, como é o caso das explorações mineiras, transporta para a superfície massas rochosas, que uma vez sujeitas à acção dos agentes atmosféricos, podem constituir fontes de poluição das águas superficiais e do sub-solo. Este problema é conhecido no caso, por exemplo, das minas de extracção de carvão, e particularmente importante se nos resíduos mineiros está presente a pirite, em que os processos de oxidação e de lixiviação ácida associados podem originar uma poluição das águas preocupante durante períodos que podem ser da ordem de várias dezenas de anos. Em Portugal existem várias minas abandonadas que foram exploradas para a extracção do urânio. O objectivo deste trabalho é fazer o estudo comparativo da contaminacção metálica das águas superficiais e do sub-solo nas zonas associadas às explorações de urânio já abandonadas e comparar os valores encontrados com níveis da região considerados como representativos. Embora o urânio seja o elemento que motivou a exploração mineira, o facto dele ser o primeiro duma família de elementos radioactivos naturais, determina a presença, nessas águas, de outros elementos da família, como é o caso do ^{226}Ra, com importância radiológica para o Homem e outras espécies animais. Além disso os minérios de urânio têm na sua composição vários metais pesados cuja importância pode ser significativa do ponto de vista toxicológico.

Palavras chave: radioactividade natural, lixiviação, contaminação de águas

DIRECÇÃO-GERAL DO AMBIENTE
DEPARTAMENTO DE PROTECÇÃO E SEGURANÇA RADIOLÓGICA
E.N. 10, 2685 Sacavém
Tel. 01.9550021, Fax. 01.9941995

1 - INTRODUÇÃO

O urânio é um elemento radioactivo natural que se encontra com facilidade, quer em águas do sub-solo, quer em águas superficiais, em concentrações, normalmente inferiores às encontradas nas águas dos oceanos, 3 $\mu g.l^{-1}$ [1].

Contudo, muitas águas de beber podem conter concentrações de urânio superiores àquele valor e, naturalmente, a legislação estabelece, directa ou indirectamente, os valores das concentrações máximas de urânio, bem como para todos os elementos radioactivos, que as águas de consumo podem conter.

No entanto, o problema das concentrações de urânio, associadas com concentrações de rádio e radão tem sido objecto de algumas preocupações, particularmente nos E.U.A., por parte da United States Environmental Protection Agency, sendo admissível que essa preocupação se venha a estender à União Europeia e, consequentemente, o problema venha a ser, num futuro próximo, objecto de regulamentação adicional específica.

Por outro lado, é sabido que, por exemplo, quando nas rochas em que se procede à extracção mineira existe pirite ou pirrotite, a oxidação destes minerais, quando transportados para a superfície e em presença do oxigénio e da humidade do ar, leva à formação de ácido sulfúrico, o qual vai exercer uma acção mobilizante sobre os metais pesados presentes.

Este trabalho constitui um primeiro passo para a caracterização de águas de minas abandonadas, que foram exploradas para a extracção de urânio, tendo como objectivo o estudo duma eventual recuperação futura das águas dessas minas para consumo, ou para fins agrícolas ou industriais.

2 - ASPECTOS QUÍMICOS DO URÂNIO

O urânio é um elemento radioactivo natural que pode ter quatro estados de oxidação, usualmente representados por U^{+3}, U^{+4}, UO_2^{+}(+5) e UO_2^{2+}(+6). Destes, os estados U^{+3} e UO_2^{+} são instáveis.

Sendo o urânio um elemento muito reactivo, vai combinar-se com diversos elementos dando lugar a uma grande variedade de complexos. Os compostos de urânio que contêm oxigénio e o ião uranilo (UO_2^{2+}) podem combinar-se facilmente com Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e CO_3^{2-}. Em soluções aquosas, em contacto com o ar e a pH $\leq$ 2,5, o ião uranilo é muito estável. A um valor de pH à volta de 7, o ião uranilo forma complexos estáveis com fosfatos e

carbonatos sendo, o último, o que se pode considerar mais significativo para a água de beber.

Nas águas naturais, com valores de pH entre 7 e 10, os complexos de carbonato de UO_2^{2+} solúveis constituem as espécies aniónicas predominantes $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ e $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. A existência de maior ou menor concentração de um qualquer destes complexos relativamente ao outro vai depender do pH da água [2]. Acima de pH 10, em águas onde não existam carbonatos, formam-se hidróxidos complexos catiónicos UO_2OH^+, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ e $(UO_2)_3(OH)_5^+$.

3 - METODOLOGIA

Foram colhidas amostras de água em três tipos de locais diferentes:

- dentro de zona industrial em laboração, antes dos tratamentos para eventual recuperação de urânio e ou ajuste às condições adequadas à descarga - TIPO I;
- em minas abandonadas e vedadas ao acesso da população - TIPO II;
- em fontes naturais da região não influenciadas pela exploração mineira ou movimentação do solo - TIPO III:

Para a análise do urânio as águas foram filtradas no local de colheita, através de filtros tipo "Millipore" com 0,45 μm de porosidade e acidificadas a pH ~ 1 com a adição de HNO_3. O método analítico utilizado foi o da separação e purificação radioquímica, na presença de um traçador isotópico (^{232}U), seguido da electrodeposição catódica em discos de aço inox. As medidas foram efectuadas em sistema de detecção α, EG&G ORTEC, composto por detectores semi-condutores de silício e analisador multicanal.

Para a análise do rádio utilizou-se o método da coprecipitação do sulfato de bário e rádio, medindo-se seguidamente a actividade α do rádio. Como detector utilizou-se um cintilador de sulfureto de zinco de 12,5 cm de diâmetro. O detector tal como todos os componentes da cadeia de medida são de fabrico RENATRAN.

A análise dos aniões e catiões foi feita por espectrofotometria UV-VIS.

O conjunto dos parâmetros químicos medidos nas amostras de água, e referidos na Tabela 1, foram seleccionados tendo em conta algum

conhecimento que já se dispunha sobre as características das águas, em resultado de estudos anteriores realizados com distinto objectivo.

4 - APRECIAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos apresentam-se nas Tabelas 1 e 2 e Figura 1.

Os valores dos parâmetros químicos das amostras de água das 4 minas abandonadas que foram objecto desta caracterização preliminar, indicados na Tabela 1, Tipo II, 4, 5, 6 e 7, quando comparados com os "Valores Máximos Admissíveis" indicados no Decreto-Lei nº 745/90, de 7 de Março, sobre "Normas de qualidade da água, Anexo III - Qualidade de águas doces superficiais destinadas à produção de águas para o consumo humano, verifica-se estarem dentro da ordem de grandeza dos valores indicados no Decreto-Lei.

	TIPO I			TIPO II				TIPO III	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	2,69	7,61	4,41	5,76	5,41	8,80	6,90	6,74	7,02
λ ($mS.cm^{-1}$)	3,77	5,55	2,26	0,17	0,13	0,36	0,16	0,03	0,22
Salin. (ppt)	1,96	2,97	1,13	0,07	0,05	0,16	0,07	0,01	0,09
SO^{2-}_4 ($mg.l^{-1}$)	492	481	427	142	<40	<40	<40	<40	60,4
Cl^- ($mg.l^{-1}$)	146	260	182	15,6	17,6	11,6	33,3	17,2	46,8
PO^{3-}_4 ($mg.l^{-1}$)	0,13	0,20	0,11	0,17	0,18	0,12	0,12	0,40	0,27
Fe_t ($mg.l^{-1}$)	18,3	18,4	0,28	5,91	0,15	0,16	0,23	0,09	0,10
Mg^{2+} ($mg.l^{-1}$)	51,8	38,8	24,3	11,3	1,33	3,53	9,31	1,90	7,44
Mn^{2+} ($mg.l^{-1}$)	59,6	58,8	34,5	0,95	0,17	0,59	1,42	0,04	0,00
Ca^{2+} ($mg.l^{-1}$)	54,6	117	176	19,2	10,4	19,5	21,4	8,20	59,6
K^+ ($mg.l^{-1}$)	20,1	64,0	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8
U_t ($mg.l^{-1}$)	3,46	2,04	0,53	0,43	0,67	0,06	0,02	a	a

a - menor que 0,005 $mg.l^{-1}$

Tabela 1 - Algumas características das águas em estudo

No que diz respeito às concentrações de urânio e rádio, o Projecto de Portaria sobre "Concentrações limites de descarga de águas residuais radioactivas" estabelece, com base nos valores fixados no Decreto-Lei nº 9/90, de 19 de Abril, para limites de incorporação por ingestão para membros do público, os valores limites de concentração de descarga de 0,7 $Bq.l^{-1}$ para o ^{226}Ra e 50 $Bq.l^{-1}$ para o U natural.

Assim, tendo em conta aqueles valores, a radioactividade das águas das minas de urânio abandonadas, Tipo II, Tabela 2, embora com concentrações radioactivas acima dos valores encontrados em águas naturais da região em locais não influenciados por explorações mineiras, Tipo III, apresentam concentrações em urânio e rádio que não se podem considerar elevadas, tanto mais que se trata de águas de regiões muito ricas em urânio. Embora o urânio esteja esgotado em termos de exploração comercial, essas zonas continuam a ter concentrações de urânio no solo e sub-solo muito superiores ao "normal", sendo natural que as águas aí presentes reflitam essas maiores concentrações.

Os valores medidos nas amostras de água colhidas numa zona em laboração, referenciados nas tabelas por Tipo I - 1, 2 e 3, servem apenas para ilustrar que aí, de facto, os valores são mais elevados. Contudo, essas águas residuais estão associadas ao próprio processo de laboração e estão sujeitas a uma eventual recuperação do urânio, cujo valor comercial pode não ser desprezível e ou tratamento químico para adequação dos seus parâmetros às condições estabelecidas para descarga.

		^{238}U ($Bq.l^{-1}$)	^{234}U ($Bq.l^{-1}$)	^{235}U ($Bq.l^{-1}$)	U_t ($Bq.l^{-1}$)	^{226}Ra ($Bq.l^{-1}$)
Tipo I	**1**	41,09±3,18	44,01±3,39	2,68±0,45	87,68±6,44	0,45±0,02
	2	26,24±1,89	24,04±1,74	1,53±0,19	51,77±3,67	0,56±0,02
	3	6,47±0,49	6,62±0,50	0,35±0,06	13,44±0,98	0,23±0,01
Tipo II	**4**	5,83±0,43	4,61±0,34	0,43±0,02	10,84±0,78	0,77±0,02
	5	0,85±0,06	0,80±0,06	0,05±0,01	1,70±0,12	0,08±0,01
	6	0,74±0,05	0,69±0,05	0,04±0,01	1,48±0,10	0,10±0,01
	7	0,22±0,02	0,22±0,02	0,01±0,00	0,45±0,04	0,16±0,01
Tipo III	**8**	0,06±0,00	0,05±0,00	0,00±0,00	0,11±0,01	0,03±0,01
	9	0,03±0,00	0,04±0,00	0,00±0,00	0,07±0,01	0,06±0,01

Tabela 2 - Actividades em urânio e rádio

A Figura 1 ilustra o estado de equilíbrio dos isótopos ^{234}U / ^{238}U do urânio nas amostras correspondentes aos 9 locais que foram objecto de estudo. Sendo o estado de equilíbrio representado pela recta horizontal de "ordenada 1", verifica-se que nas amostras correspondentes aos Tipos I e II, o urânio apresentou-se sempre em equilíbrio, excepto em 4. Nas amostras do Tipo III, correspondentes a fontes naturais, observaram-se desequilíbrios e de sentido contrário duma em relação à outra.

Estes desequilíbrios dos isótopos do urânio em águas naturais são "normais" e podem ter a ver com as características químicas do sub-solo. Estes aspectos dos desequilíbrios dos isótopos do urânio poderão constituir objecto de estudos futuros.

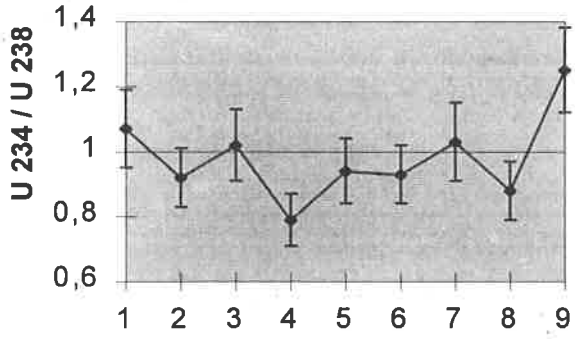


Fig. 1- Estados de equilíbrio dos isótopos ^{234}U / ^{238}U nas águas em estudo

5 - CONCLUSÕES

Esta caracterização preliminar efectuada sobre as águas de quatro minas abandonadas, exploradas para a extracção de urânio, dá uma primeira indicação de que é possivel, face aos resultados obtidos, recuperar estas águas para uma eventual utilização que se apresente como necessária, para fins agrícolas ou industriais, ou mesmo para a produção de água de consumo.

REFERÊNCIAS

[1] - SORG, THOMAS J. 1988, Methods for Removing Uranium from Drinking Water, *Journal AWWA,* **July**, 105-111.

[2] - LANGMUIR, D. 1978, Uranium Solution Mineral Equilibria at Low Temperatures with Applications to Sedimentary Ore Deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta,* **42**, 547.

[3] - OSMOND, J. K., COWARD, J. B. 1976, The Theory of Natural Uranium Isotopic Variations in Hydrology, *Atomic Energy Review,* **144**, 621-679.

IMPORTÂNCIA DA PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUAS DESTINADAS A ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGANOHALOGENADOS

M.F. ALPENDURADA[1*], **M.T. PINTO**[2*], E.C. SARAIVA[3*]

Resumo: Os trihalometanos são produzidos durante o tratamento da água para consumo por reação com o cloro, usado na desinfecção, com a matéria orgânica presente na água. Os principais produtos formados são: o clorofórmio, o bromodiclorometano, o dibromoclorometano e o bromofórmio. Estes compostos apresentam actividade carcinogénica. Neste trabalho apresentam-se os resultados obtidos no doseamento dos THM´s em amostras de água analisadas por cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica e usando o método de injecção aquosa directa, em amostras sujeitas a diferentes condições ambientais, de transporte e armazenamento. Fundamentalmente foi estuada a influência da luz e do tempo de armazenamento na variação dos teores em THM´s.

Palavras chave: Compostos orgânicos halogenados, trihalomentanos, preservação.

1 - INTRODUÇÃO

As amostras de água estão num estado quimicamente dinâmico e a partir do momento em que são colhidas podem desenvolver-se processos fisicos, químicos e biológicos que causam alterações na sua composição. A alteração na composição dos compostos pode verificar-se devido a fenómenos de volatização, adsorção, difusão, oxidação, redução, fotoquímicos e microbiológicos. A preservação pode retardar estas alterações, nomeadamente no caso dos compostos organohalogenados particularmente os THM´s.

Estes compostos formam-se por reacção do cloro adicionado à água para desinfecção com a matéria orgânica presente, fundamentalmente nas matérias húmicas e púlvicas. Em presença do bromo os principais THM´s formados são: o clorofórmio, o bromodiclorometano, o dibromoclorometano, e o bromofórmio.

São vários os métodos de preservação químicos referidos na literatura da especialidade para estes compostos, encontrando-se descrito o uso do

[1] Prof. Aux. da Faculdade de Farmácia do Porto, Directora do IAREN.
[2] Lic. em Farmácia - Laboratório do IAREN (Instituto da Água da Região Norte).
[3] Lic. em Farmácia - Laboratório de Hidrologia da Faculdade de Farmácia do Porto.
* Telefone: 02-2002564; Fax: 02-2003977; Rua Aníbal Cunha, 164, 4050 PORTO

tiosulfato de sódio e do ácido ascóbico. No entanto o método universal é o frio, que é o mais aconselhável, dado que evita a adição de reagentes químicos, simplificando o protocolo de amostragem e diminuindo o tempo gasto aquando das colheitas, que é uma condicionante sempre a ter em conta, sobretudo quando a área abrangida num plano de amostragem, tem uma extensão apreciável, tornando o processo mais dispendioso. Na generalidade, a técnica de preservação pelo frio, que não o "deep-freezing", considera apenas o uso de malas térmicas munidas de acumuladores de frio (Glicol sintético em embalagem plástica e congelada) e posteriormente o armazenamento a uma temperatura de 4º C, até ao início da análise. No entanto, este procedimento só é efectivo para manter o ambiente frio, mas é insuficiente para arrefecer as amostras de água a uma temperatura conveniente à preservação. No caso dos compostos orgânicos halogenados voláteis, as amostras de água devem der arrefecidas em gelo de modo a que a temperatura baixe a 4º C e posteriormente colocar os acumuladores de frio de modo a que a temperatura na mala térmica se conserve no valor desejado. Na prática nota-se que é dada pouca atenção aos cuidados a ter na colheita das amostras, e em muitos casos são mesmos desconhecidos os protocolos a respeitar nestas situações. No entanto os manuais da especialidade são unânimes em sublinhar a obrigatoriedade desta etapa na globalidade do plano de amostragem, pois caso contrário os erros que daí advêm podem ser muito elevados, comprometendo os resultados da análise, o que significa perda de tempo e dinheiro, e em termos analíticos a falta de rigor, o que não está de acordo com o sistema de qualidade necessário ao desempenho das boas práticas laboratoriais.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Aparelhos e Reagentes

Cromatógrafo gasoso Varian 3400, equipado com detector de captura de electrões (ECD), coluna capilar de sílica DB-624, 30 m x 0,32 mm e com uma espessura de filme de 1,8 μ, pré-coluna de sílica com as dimensões 4 m x 0,52 mm, um injector split-splitless, seringa Hamilton microliter 7005 de 0,005 ml, padrões de THM's da Fluka, frascos colectores de vidro castanho de 40 ml, com septo de silicone, recobertos de teflon, condensadores de frio (Glicol sintético em embalagem plástica), mala térmica.

2.2 - Condições de trabalho

Temperatura do forno 50º C durante 10 minutos, 10º C/min até aos 150º C, permanecendo esta temperatura durante10 minutos. Temperatura do injector 150º C, temperatura do detector 200º C, fluxo da coluna 2,5 ml/min, gás transportador: Azoto N52 com fluxo de 50 ml/min.

2.3 - Sistema de amostragem

O estudo incidiu em amostras de água preparadas pela adição a um litro de água com grau de pureza para HPLC, de 1 μg de cada um dos quatro THM's estudados.

Para cada uma das condições a estudar preparou-se um grupo de três amostras que foram submetidas às seguintes condições:

— Conservação em gelo picado e colocação no frigorífico durante 7 dias em que decorreu a experiência (Quadro I).

— Manutenção à temperatura e luz ambiente durante o mesmo período de tempo (Quadro II).

— Manutenção à temperatura ambiente, mas ao abrigo da luz durante o tempo da experiência (Quadro III).

— Colocação das amostras em gelo picado numa mala térmica com acumuladores de frio durante duas horas (simulação do transporte da amostra) e depois colocação em gelo picado e no frigorífico durante o tempo em que decorreu a experiência (Quadro IV).

— Condições semelhantes às anteriores mas sem o uso de gelo (Quadro V).

— Condições semelhantes às anteriores mas sem preservação pelo frio durante o transporte simulado (Quadro VI).

3 - RESULTADOS

Nos quadros I, II, III, IV, V e VI encontram-se os resultados referentes às 36 amostras analisadas ao longo de 6 semanas. Neles encontram-se traduzidas as diferentes situações, apresentando-se os valores mínimos e máximos medidos para cada THM individual e para o somatório dos quatro THM's, assim como os valores da média e do desvio padrão.

Quadro I – Amostra conservada em gelo

		CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
Min-Max		0,86-1,34	0,91-1,24	0,92-1,31	0,91-1,29	3,62-5,16
T0	$\bar{x}$	1,16	1,05	1,09	1,12	4,42
	s	0,20	0,13	0,14	0,14	0,56
Min-Max		0,92-1,14	0,98-1,09	1,03-1,15	0,62-1,32	4,21-4,62
T1	$\bar{x}$	1,05	1,05	1,09	1,12	4,31
	s	0,11	0,03	0,05	0,25	0,52
Min-Max		0,88-1,34	0,81-1,15	0,89-1,22	0,93-1,19	3,51-4,90
T2	$\bar{x}$	1,05	1,01	1,09	1,11	4,26
	s	0,19	0,11	0,12	0,10	0,52

T0 - Dia da preparação da amostra
T1 - Dia após a preparação da amostra
T2 - 7 dias após a preparação da amostra
Min-Max - valor máximo e mínimo obtido
$\bar{x}$ - média das determinações
s - desvio padrão

Quadro II - Amostra mantida à luz e temperatura ambiente

		CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
Min-Max		0,80-1,05	0,80-1,20	0,81-1,25	0,87-1,29	3,62-4,80
T0	$\bar{x}$	1,00	0,93	0,98	1,01	3,92
	s	0,12	0,15	0,16	0,16	0,49
Min-Max		0,39-1,13	0,44-1,07	0,46-1,12	0,47-1,10	1,77-4,63
T1	$\bar{x}$	0,81	0,74	0,79	0,84	3,18
	s	0,33	0,25	0,26	0,31	1,11
Min-Max		0,11-0,87	0,18-0,93	0,24-1,01	0,27-1,09	0,71-4,05
T2	$\bar{x}$	0,72	0,67	0,76	0,81	2,96
	s	0,34	0,24	0,25	0,26	1,10

Quadro III - Amostra mantida à temperatura ambiente e ao abrigo da luz

		CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
Min-Max		0,79-1,03	0,77-1,15	0,84-1,22	0,87-1,23	3,28-4,64
T0	$\bar{x}$	0,92	0,95	1,00	1,03	3,90
	s	0,07	0,12	0,12	0,12	0,42
Min-Max		0,48-0,95	0,53-1,04	0,65-1,12	0,51-1,13	2,57-4,52
T1	$\bar{x}$	0,84	0,80	0,86	0,91	3,41
	s	0,39	0,17	0,20	0,24	0,94
Min-Max		0,14-0,94	0,16-1,09	0,21-1,14	0,23-1,15	3,76-4,78
T2	$\bar{x}$	0,81	0,70	0,82	0,91	3,24
	s	0,37	0, 27	0,28	0,24	0,94

Quadro IV -Amostra transportada em gelo

		CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
Min-Max		0,86-1,31	0,89-1,18	0,88-1,23	0,89-1,47	3,54-4,96
T0	$\bar{x}$	1,10	0,99	1,06	1,15	4,30
	s	0,16	1,13	0,13	0,17	0,48
Min-Max		0,86-1,20	0,74-1,05	0,93-1,11	0,92-1,32	3,53-4,47
T1	$\bar{x}$	1,02	0,99	1,05	1,14	4,20
	s	0,12	0,12	0,10	0,15	0,33
Min-Max		0,81-1,27	0,81-1,12	0,95-1,12	1,11-1,16	3,97-4,70
T2	$\bar{x}$	1,00	0,99	1,03	1,14	4,16
	s	0,17	0,09	0,08	0,06	0,27

Quadro V Amostra transportada com acumuladores de frio

		CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
Min-Max		0,81-1,27	0,83-1,10	0,93-1,21	0,93-1,24	3,63-4,62
T0	$\bar{x}$	1,07	0,92	1,00	1,09	4,08
	s	0,17	0,09	0,09	0,10	0,30
Min-Max		0,59-1,00	0,69-1,00	0,56-0,99	0,56-1,17	1,96-3,75
T1	$\bar{x}$	0,87	0,79	0,87	0,91	3,44
	s	0,16	0,17	0,18	0,23	0,79
Min-Max		0,34-1,24	0,43-1,04	0,46-1,10	0,45-1,15	1,68-4,47
T2	$\bar{x}$	0,87	0,76	0,84	0,88	3,35
	s	0,40	0,23	0,24	0,27	1,13

Quadro VI - Amostra transportada à temperatura ambiente

		CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
Min-Max		0,83-1,33	0,83-1,28	0,93-1,26	0,85-1,45	3,38-4,91
T0	$\bar{x}$	1,15	1,08	1,06	1,15	4,44
	s	0,17	0,16	0,14	0,19	0,51
Min-Max		0,44-1,34	0,56-1,20	0,54-1,26	0,51-1,25	2,06-4,41
T1	$\bar{x}$	1,02	0,89	0,95	1,00	3,86
	s	0,37	0,20	0,22	0,23	0,96
Min-Max		0,67-1,28	0,88-1,04	0,41-1,10	0,38-1,22	1,50-4,52
T2	$\bar{x}$	0,83	0,88	0,95	1,00	3,66
	s	0,42	0,23	0,24	0,28	1,06

Os quadros VII e VIII apresentam os valores das perdas percentuais, para cada THM indivudual e para a soma dos 4 THM´s, relativos a cada situação estudada.

Quadro VII - Perdas percentuais ao fim de 2 dias

	CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
amostra conservada em gelo I	9,5%	0%	0%	0%	2,4%
amostra mantida à luz e temperatura ambiente II	19%	20,4%	19,4%	16,8%	18,9%
amostra mantida à temperatura ambiente e ao abrigo da luz III	8,7%	15,8%	14%	11,6%	12,6%
amostra transportada em gelo IV	7,2%	0%	0,9%	0,9%	2,3%
amostra transportada com acumuladores de frio V	18,6%	17,3%	13%	16,5%	15,7%
amostra transportada à temperatura ambiente VI	11,3%	17,6%	10,4%	13,0%	13,0%

Quadro VIII - Perdas ao fim de 7 dias

	CHCl3	CHBrCl2	CHBr2Cl	CHBr3	Total
amostra conservada em gelo I	9,5%	3,8%	0%	0,9%	3,6%
amostra mantida á luz e temperatura ambiente II	28%	28%	22,4%	19,8%	24,5%
amostra mantida à temperatura ambiente e ao abrigo da luz III	12,0%	23,3%	18%	11,7%	16,9%
amostra transportada em gelo IV	9,1%	0%	2,8%	0,9%	3,3%
amostra transportada com acumuladores de frio V	18,6%	17,4%	16,0%	19,2%	17,8%
amostra transportada à temperatura ambiente VI	11,3%	17,6%	10,4%	13,0%	17,6%

Interpretação dos resultados

Os melhores resultados foram obtidos para as amostras conservadas no gelo e para as amostras transportadas em gelo. Podemos observar que para as amostras transportadas à temperatura ambiente, ao fim de 2 dias já se observou uma perda de 13 % para a média da soma dos 4 THM´s. Esta perda eleva-se para 17,6% ao fim de 7 dias.

Os piores resultados foram obtidos para as amostras mantidas à luz e à temperatura ambiente, resultados que estão de acordo com a literatura e que são justificados principalmente pela fotodegradação dos THM´s.

Os resultados obtidos para as amostras mantidas à temperatura ambiente e ao abrigo da luz aproximam-se mais dos resultados obtidos no dia da

preparação da amostra dado que neste caso foi possível eliminar minimamente a fotodegradação.

Conclusões

Aconselha-se que para o caso das amostras destinadas à determinação dos organohalogenados voláteis seja usado o método de preservação pelo frio, em condições especiais, isto é: transporte em malas térmicas com gelo picado, onde os frascos amostradores específicos estão mergulhados, e acumuladores de frio.

Estes resultados alertam para a necessidade de além de se satisfazerem os requesitos de preservação das amostras que contém compostos organohalogenados voláteis, se proceder à realização da análise no mais curto espaço de tempo possível. No caso de não se satisfazerem estas condições os resultados analíticos não corresponderão à composição real da amostra e os dados fornecidos não terão qualquer significado.

BIBLIOGRAFIA

Alpendurada, M.F; Mourão, M.R 1994. Determinação de trihalometanos na água distribuida no concelho do Porto pelo método de injecção aquosa directa. *Revista Portuguesa de Farmácia*, **XLV**, 183-187

Nicholson,BC; Bursill D.B; Couche P.J; 1985 Rapid Method for the analysis of trihalometanes in water, *Journal of Chromatography*, **325**, 221-230

Amostragem e Qualidade em Análise Ambiental, Manual do Curso de Curta Duração organizado pelo LAREN - Instituto da Água da Região Norte, Alpendurada, M.F, pag. 1.6-1.27. 1995.

NOVAS METODOLOGIAS EM ANÁLISE AMBIENTAL
ANÁLISE IÓNICA CAPILAR

M.F. ALPENDURADA [1]; E. C. SARAIVA [2]

Resumo: A automatização no laboratório constitui uma tendência natural. A qualidade tornou-se uma necessidade imperativa em diferentes campos: social, económico, técnico e cientifico. A redução da intervenção do analista e o aumento das condições de segurança, conforto e custos reduzidos são alguns dos aspectos fáceis de constatar. A técnica apresentada neste trabalho, Análise Iónica Capliar, contribui seguramente para dar uma nova imagem das novas tendências de concepção dos laboratórios de análise ambiental. Serão desenvolvidos aspectos tais como, mecanismo básico de funcionamento, comparação com outras técnicas de separação e de análise, implementação desta técnica em diferentes áreas de análise ambiental e previsão de futuras áreas de intervenção. Serão apresentados electroforegramas onde se podem apreciar as condições de separação de elevado número de especies químicas e avaliar a velocidade de análise e capacidade de separação. Será apresentado um estudo dos custos desta técnica.

Palavras Chave: Automatização em laboratórios, Análise Iónica Capliar (AIC).

1 - AUTOMATIZAÇÃO EM LABORATÓRIOS DE ANÁLISE AMBIENTAL

Os principais objectivos de automatização dos processos analíticos podem ser sintetizados do seguinte modo: diminuição dos erros que resultam do factor humano, assim como a redução de custos e de riscos; redução da quantidade de amostra e de reagentes consumidos na análise; realce de algumas propriedades analiticas importantes como a sensibilidade, selectividade, precisão, implementação de uma enorme variedade de métodos e técnicas analiticas modernas [26]. Apesar destas vantagens devemos estar atentos aos riscos que decorrem do aumento da redução da participação humana nos processos laboratorias:

- desprendimento do operador em larga medida das operações analiticas, o que pode resultar numa perda ocasional de informação válida.
- deformação da análise das capacidades reais da automatização.
- perda de espirito crítico dada a facilidade com que os resultados são obtidos.

necessidade de ajustamento a softwares próprios desenvolvidos para cada caso devido ao decréscimo de flexibilidade.

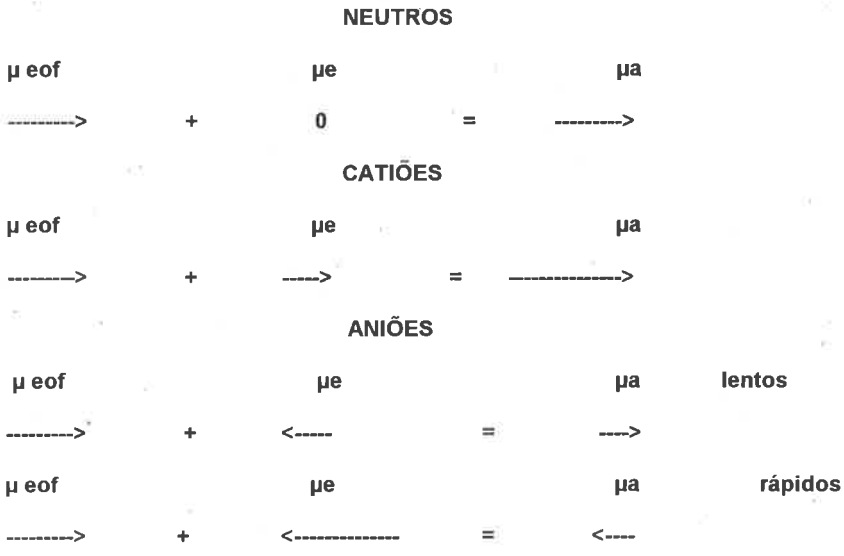
A automatização de operações preliminares de pré-tratamento de amostras antes de entrarem no sistema instrumental propriamente dito, é a principal meta da química analítica na viragem para o século XXI [27]. A qualidade analitica aumenta com a redução da intervenção humana nos

[1] Prof. Aux. da Faculdade de Farmácia do Porto, Directora do IAREN.
[2] Lic. em Farmácia - Laboratório de Hidrologia da Faculdade de Farmácia do Porto.
Telefone: 02-2002564; Fax: 02-2003977; Rua Aníbal Cunha, 164, 4050 Porto

processos laboratoriais, principalmente porque implicam uma simplificação nos métodos operacionais padrão e ainda porque a automatização permite um aumento do controlo e uma implementação mais fácil dos sistemas de qualidade (segurança na qualidade, controlo de qualidade e avaliação da qualidade)

2 - ANÁLISE IÓNICA CAPILAR: MECANISMO BÁSICO DE FUNCIONAMENTO

É uma técnica de separação para análise de iões inorgânicos e orgânicos. Os componentes injectados no extremo do capilar (tubo de sílica fundida recoberto com uma capa de poliamida) cheio de electrólito, com diâmetro entre 50 a 100 µm e comprimento entre 35 e 150 cm) separam-se de acordo com as suas mobilidades debaixo do efeito de uma carga eléctrica. [5]



µ eof - mobilidade do fluxo electroosmótico
µe - mobilidade da espécie
µa- mobilidade resultante aparente

Figura 1- Mecanismo de separação na análise iónica capilar

2.1 -Tecnologia do Sistema

A configuração do sistema de AIC usado inclui: carga aplicada negativa (20KV), detecção de UV a 254 nm (lâmpada de mercúrio), capilar de sílica (60 cm x 75 µm d.i), electrólito (4,6 mM cromato de sódio, 0,46 mM CIA-PAK TM, OFM aniões BT (Waters Company). O processo de injecção usado é o hidrostático elevando-se o vial da amostra e o capilar 10 cm por

30 segundos. O capilar é imerso na amostra e cerca de 30 nl de amostra é introduzida por gravidade (pressão hidrostática no capilar) . Após cheio com o electrólito, é aplicada a voltagem de 20 KV e inicia-se a análise. O tempo de purga é de 2 minutos. O tratamento de dados é feito pelo Millenium 2010 Chromatography Manager. O electrólito foi escolhido de modo a ter uma absorvância diferente no UV, mas uma mobilidade parecida à dos iões a analisar de modo a permitir uma boa simetria dos picos. No caso da análise iónica é adicionado um modificador do fluxo electrostático (OFM), ao electrólito para assegurar que o fluxo electroosmótico (EOF) seja dirigido directamente para o detector. Os aniões movem-se na direcção do EOF e em direcção ao ânodo, aumentando a velocidade ao longo do capilar e obtendo-se uma separação rápida. A selectividade neste sistema baseia-se na carga e no tamanho do ião. Quanto maior for a relação carga/massa (maior condutividade) maior é a velocidade de migração do analito. A velocidade da AIC permite uma elevada capacidade de pico ao longo do tempo com eficiências de separação que chegam a atingir os 500.000 pratos teóricos. Os parâmetros que mudam ou optimizam a selectividade são o pH, força iónica, modificadores de EOF, agentes complexantes e solventes orgânicos.

2.2 **Resultados Obtidos**

O sistema de AIC tem sido utilizado na análise de iões inorgânicos em águas destinadas a consumo humano. Nesta primeira fase de utilização do sistema, pretende-se rentabilizar o trabalho laboratorial, eliminando-se assim o uso de técnicas convencionais muito demoradas, para os iões brometo, cloreto, sulfato, nitrito, nitrato, fosfato e bicarbonato, e melhorando as condições de obtenção da qualidade dos resultados.

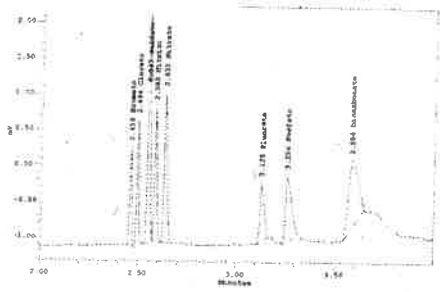


Fig.2- Electroforegrama de uma mistura de padrões. Condições de trabalho, indicadas em 2.1.

A figura 2 representa um electroforegrama de uma mistura de 8 aniões em pouco mais de 3,5 min. Podem ser observadas as boas condições de resolução e a velocidade de separação que é excelente. O comportamento de método de separação para os aniões acima referidos pode ser avaliado

a partir dos valores calculados para o limites de detecção e coeficientes de variação, que se encontram no quadro 1.

QUADRO 1

Anião	limite de detecção ppm	coeficiente de variação (%)
Brometo	0,18	6,0
Cloreto	0,10	1,0
Sulfato	0,12	4,0
Nitritos	0,08	1,2
Nitratos	0,22	1,0
Fluoretos	0,10	1,3
Fosfatos	0,40	5,0
Bicarbonato	0,40	2,6

3- **COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS**

3.1- **Cromatografia Iónica**

A selectividade para a separação de iões usando a AIC, difere marcadamente da obtida usando as colunas convencionais troca iões da cromatografia iónica (CI) [1]. Na separação dos aniões por troca iónica, os catiões e espécies neutras eluem para o volume morto da coluna. Os ácidos carboxílicos de cadeias pequenas, e/ou iões pouco retidos (fluoreto e metanosulfonato) são todos eluidos muito cedo e a tendência é para uma fraca resolução. A presença de concentrações elevadas de carbonatos e/ou grandes quantidades de catiões, podem também complicar a separação no início do cromatograma. O uso de gradientes ou de sistemas de CI acoplados, pode muitas vezes resolver estes problemas; contudo ambas estas aproximações aumentam a complexidade do processo. Por seu lado a separação de aniões inorgânicos e ácidos carboxílicos de cadeia curta por AIC apresenta algumas vantagens significativas:os catiões migram na direcção oposta;
os aniões ácidos fortes (inorgânicos) como por exemplo o brometo, cloreto, sulfato, nitrito, ntrato, fluoreto e fosfato, têm uma elevada relação carga/tamanho: portanto são os primeiros a migrar através do capilar;os ácidos orgânicos, como os formatos, acetatos, e propionatos, migram mais tarde porque a sua carga é menor que as dos inorgânicos, e são removidos na banda de migração dos aniões inorgânicos;o carbonato, ácido fraco, migra entre os ácidos carboxílicos de cadeia pequena;os compostos neutros, tal como a água, são transportados pelo EOF e têm tempos de migração muito maiores. Como o capilar é um tubo aberto, a

análise fica completa quando o último pico de interesse passa no detector. Os restantes aniões que migram mais lentamente e as espécies neutras, podem ser purgados do capilar com uma purga automática pelo vazio, logo que seja obtida a separação desejada. Assim o capilar fica cheio com electrólito novo para a próxima amostra. Os tempos de análise são normalmente inferiores a cinco minutos. [6]

3.2- **Espectrometria de absorção atómica (AAS) e espectrometria de absorção atómica, emissão atómica-plasma (ICP)**

Devido ao mecanismo de separação, já mencionado, esta técnica práticamente não apresenta efeito de matriz ao contrário do que acontece na AAS e ICP. A separação de catiões em ppb em águas residuais está representada na figura3.

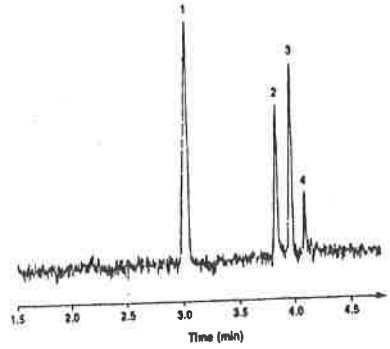


Fig 3 - Electroforegrama de uma amostra de água residual industrial. Amostra diluida 1/100 em água destilada. Pico1- potássio 260 ppb; Pico 2- cálcio 58 ppb; Pico 3- sódio 50 ppb; Pico 4- magnésio 8 ppb.

3.3- **Comparação com cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)**

Geralmente,em HPLC,o fluxo da fase móvel é mantido por uma bomba, e por isso em condições normais observa-se um perfil parabólico. Em consequência, aparecem picos largos, limitando a eficiência teórica de separação atingida nas separações em HPLC. No caso da AIC, as espécies carregadas migram sob a influência de uma voltagem aplicada, resultando um perfil práticamente plano. Esta diferença no perfil do fluxo, é a principal razão para se atingirem eficiências muito elevadas , sendo os picos mais estreitos e potencialmente melhor resolvidos, especialmente quando se optimiza a selectividade através do uso de aditivos complexantes. Além disso a capacidade dos picos é muito maior em AIC do que em HPLC. A eficiência da coluna em AIC, é de várias centenas de milhares a milhões de pratos teóricos [4,12] permitindo uma maior resolução dos picos que eluem muito próximos e de misturas de

numerosos componentes. Por outro lado, há um elevado número de sistemas de fases estacionárias e móveis desenvolvidas para HPLC para obtenção da selectividade adequada numa separação particular. Neste campo, a AIC é uma técnica menos desenvolvida; no entanto muitas aproximações com interesse já demonstraram aumentar a selectividade na análise iónica capilar [13,14] tais como o uso de cromatografia electrocinética micelar, o uso de agentes complexantes como a ciclodextrina, o uso de aditivos quirais para a separação de compostos enantiomorfos e o uso de modificadores orgânicos, como o metanol. Em termos de instrumentação a HPLC e a AIC são semelhantes nalguns aspectos mas diferentes noutros. Na AIC não há injector, bombas, nem detectores especiais. A injecção é feita a partir de uma das extremidades da coluna de separação e a detecção é feita na própria coluna. O tipo de injecção é muito mais simples do que em HPLC. As soluções das amostras são introduzidas na coluna de um modo electrocinético ou hidrodinâmico. Na primeira, a quantidade de amostra introduzida é efectuada pela voltagem aplicada e pelo tempo de aplicação da mesma, enquanto que na injecção hidrodinâmica a quantidade injectada é afectada pela diferença de pressão na coluna e pelo tempo de migração. Em ambos os modos de injecção é necessário conhecer as dimensões exactas da coluna (raio e comprimento) para calcular a quantidade injectada. [10,15] A HPLC tem a vantagem de poder ser usada como técnica de separação micro ou macro, dado que o diâmetro da coluna pode variar consideravelmente. Na AIC o diâmetro da coluna é limitado pela eficiência da dissipação do calor. Desde que o gradiente de calor entre o centro do capilar e as paredes seja proporcional ao quadrado do raio, capilares menores aumentam a dissipação do calor. Usam-se capilares de 2-200 µm de diâmetro e 10-100 cm de comprimento. [8] Os modos de detecção são semelhantes nas duas técnicas. Uma larga gama de detectores inicialmente desenvolvidos para HPLC (UV, fluorescência, electroquímico, condutividade, Raman) foram adaptados com sucesso à AIC. Recentemente [11] foi feito um estudo comparativo de separação por HPLC e AIC, baseado fundamentalmente no mecanismo de separação, instrumentação e campo de aplicação. Foi concluido que as duas técnicas podiam ser complementares, especialmente para a separação e análise de biomoléculas. Cada técnica, como é natural, tem os seus pontos fortes e fracos.

4- **ESTUDO DE CUSTOS DE ANÁLISES POR AIC**

O Kit para análise de aniões CIA-PAK, custa cerca de 100 contos, sendo constituido por dois tubos capilares, um frasco com 100 ml de reagente Waters OFM BT e um padrão interno CIA- Pak Anion. O único reagente que determina o número de análises é o FM BT. Os tubos capilares têm um volume interno de 2,6 x 10-3 cm3 ou seja 3 µl, o que correspone a caudais muito pequenos. A preparação de electrólito concentrado para as análises requer apenas água Milipor-Q (ou outra de grau de pureza semelhante), cromato de sódio e ácido sulfúrico. Cada litro desta solução dá para preparar 20 litros de electrólito de trabalho. Para cada 200 ml de

eléctrólito são necessários 5 ml de reagente OFM e 10 ml de electrólito concentrado. Por cada frasco de OFM BT podem preparar-se 4 litros de electrólito de trabalho. Considerando a duração da análise de aniões de 7 minutos (geralmente é menos), a purga e a lavagem do capilar 3 minutos, em cada hora podem fazer-se 6 análises. O carocel tem 20 posições (20 amostras), fazendo duas injecções por amostra seriam 40 análises, que demorariam 6 horas e 40 minutos, ou seja, um dia normal de trabalho. O volume total de electrólito necessário seria 17 x 4 + 20 = 88 ml/dia.
400 ml/ 88 ml = 45 dias de trabalho (40 amostras/dia)
Com um frasço de OFM BT podem fazer-se 45 x 40, ou seja, 1800 análises,
18.500$00/1800 análises = 10$30/análise.
Claro que não foi tomado em conta todo o trabalho a desenvolver para o processo de controlo de qualidade,e, que corresponde a um agravamento de 20% do valor global. No entanto este custo terá que ser incluido em qualquer método analítico.

No caso da cromatografia iónica o preço médio do custo de cada análise é de 61$40, tendo em conta o preço da coluna, pré-coluna, capilar , filtro e cartucho de purificação das amostras.

4.1- **Comparação entre diferentes factores de custo: AIC e CI.**

A AIC raramente necessita de purificação de amostra ou de filtração, dado que os compostos orgânicos da matriz inicialmente não interferem na determinação dos iões, ao contrário da CI. Além do mais, convém sublinhar que na AIC é possível analisar numa mesma separação um elevado número de iões mono e bivalentes ao contrário da CI.

	Factores de custo	CI	AIC
Amostra	Purificação das amostras através de cartuchos	R	P
	Filtração	M	P
Separação analítica	Elementos	sol. aquosas e solventes	soluções aquosas orgânicos
	Pré-coluna	R	N
	Colunas	S	capilar de sílica revestido de poliamida

R-Regularmente utilizado P-Pouco utilizado S-Sempre utilizado
M-Muito utilizado N-Não utilizado

5- ÁREAS DE APLICAÇÃO DA AIC

Muito sintéticamente são indicadas as diferentes áreas de aplicação da análise iónica capilar:

Análise de aminoácidos [19,27], peptídeos [26], proteinas [16] fluidos orgânicos [22] produtos farmacêuticos e drogas [9], iões [13,29], carbohidratos [18], alimentos [27], produtos naturais [20], poluentes ambientais [3,6,7,21,23] e toxinas. [28]

6- PREVISÕES FUTURAS PARA A ANÁLISE IÓNICA CAPILAR

Uma das questões provavelmente a ser levantada pelos recém-chegados a esta técnica de separação, bem como os utilizadores da AIC, poderá ser: "Qual o futuro provável da análise iónica capilar?" Embora seja impossível prever com exactidão os futuros desenvolvimentos, as capacidades da AIC têm sido provadas: o potencial da técnica é enorme e as perspectivas de crescimento parecem excelentes. No quadro 2, apresenta-se sumáriamente a capacidade e o potencial da AIC relativamente à HPLC e electroforese em gele. [17]

QUADRO 2

CAPACIDADE E POTENCIAL DA AIC RELATIVAMENTE À HPLC E À ELECTROFORESE EM GELE.

CRITÉRIO	AIC	HPLC	E.GELE
Princípios	provados	provados	provados
Eficiência	muito elevada	mod. elevada	mod. elevada
Reprodutibilidade	elevada	elevada	elevada
Sensibilidade: Massa Concentração	 excelente boa	 boa excelente	 boa boa
Preço	económico	económico	económico
Automatização	fácil	fácil	mod: fácil
Velocidade	rápida	rápida	lenta
Quantificação	mod. Fácil	fácil	difícil
Tamanho da amostra	gama dos nl	µl e acima	µl e acima

CRITÉRIO	AIC	HPLC	E. GELE
Métodos de controlo do mecanismo de separação desenvolvidos	em desenvolvimento		desenvolvidos
Selectividade:			
Diversidade	excelente	excelente	limitada
Implementação	fácil	mod. Fácil	demorada
Métodos desenvolvidos	poucos	muitos	muitos
Ref[a]s bibliográficas	mod. Extensas	extensas	extensas
Precauções de segurança	alta voltagem	alta pressão	mod. alta voltagem
Manutenção do equipamento	simples	mod.simples	simples
Protecção do ambiente (uso de solventes/ resíduos)	pouco solvente e resíduos	solvente/ resíduos	algum resíduo
Custos de consumíveis:			
Coluna/ pratos	baixo	mod. baixo	mod. baixo
Solvente/tampão	baixo	mod. baixo	baixo
Lâmpadas/ origens de luz eléctrodos	baixo	baixo	baixo
Perspectivas de um crescimento futuro	excelente	completo	completo

_Mod. = moderadamente

Para que uma técnica de separação ganhe popularidade, é necessário atingir um nível aceitável de conhecimentos dos princípios de separação, eficiência, reprodutibilidade, sensibilidade, rentabilidade e automatização. Nesta conformidade, a AIC pode ser comparada de uma maneira favorável com outras técnicas existentes. Em termos de velocidade de análise, selectividade, quantificação e métodos para controlar o mecanismo de separação, a AIC é melhor que a electroforese convencional e está ao mesmo nível da HPLC. As vantagens no uso da AIC são claras quando se considera os custos dos consumíveis, manutenção de equipamento e ainda pode ser considerada uma técnica amiga do ambiente.

As áreas em que a AIC não pode ser equiparada à HPLC e à electroforese de gele, dizem respeito ao menor desenvolvimento do método e publicações, mas que se devem fundamentalmente ao seu recente aparecimento. Não são pois, indicações de fragilidade da técnica; pelo contrário, estes factores são indicadores positivos do grande espaço a

preencher por esta técnica de separação. A velocidade de crescimento de aplicação desta técnica tem vindo a aumentar significativamente. Foi feita a análise estatística do desenvolvimento da AIC [2] e o resultado desse estudo mostra um crescimento exponencial nas publicações no período de 1980 a 1991. Espera-se que esta tendência continue ou mesmo aumente. A AIC está claramente a tornar-se numa das técnicas de separação mais poderosas até hoje desenvolvidas.

7- **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1- Bondoux G., Jones T., (1994) *LC-GS International*, 0038
2- Braun T., Nagydiósi-Rózsa S. (1991) *Trends on Analytical Chenistry*,**10**,266
3-Cartoni J., Coccioli F., Jasionowska R. (1995) *Journal of Chromatography* A, **709**, 209
4- CIA System- Manual de Operación- Waters; Setembro 1995
5-Cohen A.S., Karger B.L., (1987) *Journal of Chromatography*, **397**,409
6-Dinelli G.,Vicari A., Bonetti A. (1995) *Journal of Chromatography* A, **700**, 195
7-Dinelli G.,Vicari A., Brandolini V. (1995) *Journal of Chromatography* A, **700**, 201
8-Guzman N.A., Trebilcock M.A., Advis J.P. (1991) *Journal of Liquid Chromatography*, **14**, 997
9-Honda S. (1992) *Journal of Chromatography*, **590**, 364
10- Issaq H.J., et al (1991) *Journal of Liquid Chromatography*, **14**,817
11-Jackson P.E., Haddad P.R. (1993) *Journal of Chromatography*, **640**,481
12- Jandrik P., William R.J., Weston A., Brown P.R., Waters Chromatography Division of Millipore, 34 Maple Street, Milford, Massachusetts, 01757, USA
13-Jorgeson J.W., Lukacs K.D. (1981) *Analytical Chemistry*, **53**, 1298
14-Jorgeson J.W. (1984) *Trends on Analytical Chemistry*, **3**,51
15- Kaneta T.,Tanaka S.,Taga M., Yoshida H. (1992) *Analytical Chemistry*, **64**,798
16- Lee T.T., Yeung E.S., (1992) *Journal of Chromatography*,**595**, 319
17-Li, S.F.Y (1992) Capillary Electroforesis, Journal of Chromatography Library, **52**, 551
18-Liu J., Shirota A., Novotny M.V. (1992) *Analytical Chemistry*,**64**,973
19- Olefirowicz T.M.,Ewing A.G. (1987) *Analytical Chemistry*, **59**, 1762
20-Poli J.B.,Schure M.R. (1992) *Analytical Chemistry*, **64**,896
21- Schmitt Ph, Freitag D., Sanlaville Y., Lintelmann J., Kettrup A. (1995) *Journal of Chromatography* A, **709**, 215
22- Stamler J.S., Loscalzo J. (1992) *Analytical Chemistry*, **64**,779
23-Terabe S.,Otsuka K., Ando T. (1985) Analytical Chemistry, **57**,834
24-Valcárcel M., Rios A. (1994) *Journal of AOAC International*, **77**, 785
25-Valcárcel M., Luque de Castro M.D., Tena, M.T. (1993) *Analytical Proceedings*, **30**, 276
26-Vindevogel J.,Sandra P. (1991) *Journal of High Resolution Cromatography*, **14**,796
27-Young P.M., Astephen N.E.,Wheat T.E. (1992) , *LC-GC*, **39**,173
28-Yeo S.K.,Ong C.P., Li S.F.Y. (1991) *Analytical Chemistry*, **63**,2222
29- Wu S., Dovichi N.J. (1992) *Talanta*, **39**,173

OPTIMIZAÇÃO DE UM MÉTODO DE DOSEAMENTO DO MERCÚRIO TOTAL EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS

L. OLIVA TELES[1]; **M.R. SILVA**[2] ; M.F. ALPENDURADA[3]

RESUMO: O presente trabalho destinou-se a desenvolver e optimizar um método robusto de digestão e doseamento de amostras biológicas contaminadas com mercúrio, de modo a possibilitar o doseamento deste metal, sem que ocorram perdas significativas. Entre os vários métodos de digestão disponíveis, foi escolhido, pela sua robustez e simplicidade, um método desenvolvido pela equipa do Laboratório de Ecologia da Universidade de Bordéus [1]. Nestes método, as amostras são atacadas com ácido nítrico durante 3 horas à temperatura de 95ºC. O doseamento do mercúrio foi feito num sistema FIAS acoplado a um espectrofotómetro de absorção atómica no comprimento de onda de 253,7nm, pelo método de geração de hidretos. O método foi optimizado e testado com rim de porco certificado. Foi ainda realizado um ensaio de reprodutibilidade com soluções padrão e amostras de algas contaminadas (*Chlorella vulgaris*).

Palavras chave: digestão húmida; mercúrio; geração de hidretos; FIAS.

1- INTRODUÇÃO

O mercúrio é um contaminante perigoso para o ambiente e para a saúde pública devido à sua elevada toxicidade e forte tendência de se acumular nos seres vivos (bioacumulação), mesmo na presença de concentrações ambientais muito baixas.

A contaminação do meio ambiente por este metal pode ocorrer de diferentes formas [3], sendo a mais comum a partir de efluentes industriais de diversos tipos de actividade como extracção mineira, refinarias, siderurgias, industria da pasta de papel, produção de aparelhagem eléctrica, produção de fungicidas e outros productos agrícolas.

O mercúrio no estado metálico é praticamente insolúvel na água. Ele forma dois tipos de sais: monovalentes (a maior parte insolúveis) e bivalentes (a maior parte solúveis).

[1] Assistente da Faculdade de Ciências do Porto.
[2] Lic. em Farmácia, IAREN - Instituto da Água da Região Norte.
[3] Prof. Auxiliar da Faculdade de Farmácia do Porto.

A maior parte dos estudos que analisam "*in situ*" a contaminação dos ecossistemas aquáticos pelo mercúrio indicam que o metal acumulado nos peixes e crustáceos encontra-se sobretudo na forma metilada. Como a maior parte dos poluentes de mercúrio estão na forma inorgânica e a concentração de metil mercúrio na água é muito baixa, têm sido colocadas várias hipóteses para explicar o fenómeno [1], sendo as mais importantes:

- metilação biológica, provocada por bactérias, que produz o composto orgânico libertado no ambiente, sobretudo na interface água-sedimento;
- facilidade com que o metil mercúrio atravessa as barreiras constituídas por membranas biológicas, devido à sua lipossolubilidade;
- nos peixes, parece ocorrer dois processos de metilação deste elemento: 1º- por microorganismos associados ao muco branquial; 2º- por reacções anabólicas no fígado.

O mercúrio constituiu, por isso, um risco importante de poluição ambiental. No meio aquático a contaminação dos organismos consumidores (herbívoros ou carnívoros) ocorre por duas vias. A via directa (quando o mercúrio está presente no ambiente), e a via trófica (quando o alimento está contaminado). A importância relativa destas duas vias ainda não é bem conhecida [1].

A capacidade de acumulação de mercúrio nos moluscos e peixes é considerável. Estas espécies não têm um sistema de eliminação do mercúrio. De facto o mercúrio nos crustáceos e peixes, quase inteiramente na forma metilada, constitui uma das maiores fontes de ingestão deste tóxico pelo homem [3].

O mercúrio é o único elemento metálico que se volatiliza à temperatura ambiente, dificultando assim o seu doseamento devido à ocorrência de perdas por volatilização, bem como contaminação e adsorsão pelo material utilizado.

O objectivo deste trabalho foi o de optimizar um método de digestão e de doseamento do mercúrio eficaz com amostras biológicas (fito e zooplâncton, tecidos e orgãos de animais aquáticos superiores). A optimização e validação do método seleccionado foi feita recorrendo a um material de referência (rim de porco certificado e soluções padrão) e a material biológico (*Chlorella vulgaris*) com vários níveis e tempos de contaminação.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Material e Reagentes

Para evitar contaminações, todo o material de plástico (PTFE) e de vidro, foi mergulhado 24 horas em HNO_3 15% (v/v), lavado com água bidesionizada e seco em estufa.

Foram usados os seguintes reagentes: HNO_3 65%, para determinação de mercúrio, suprapur (MERCK); HCl 37% para determinação de mercúrio, pro analysi (MERCK); NaOH pro analysi (MERCK); $NaBH_4$ pro analysi (MERCK); $KBrO_3$ pro analysi (MERCK); KBr suprapur (MERCK); $HONH_3Cl$ pro analysi (MERCK); solução padrão de mercúrio 1000ppm (MERCK); HgCl (SIGMA); CH_3HgCl (STREM CHEMICALS).

A água utilizada foi água bidesionizada (20MΩ/cm). A solução de hidroxilamina usada foi preparada por dissolução de 12g de $HONH_3Cl$ em 100ml de água bidesionizada. O reagente de Brominação foi preparado dissolvendo 0,1382g de $KBrO_3$ e 0,5g de KBr em 50ml de água bidesionizada. Prepararam-se diariamente as soluções de $NaBH_4$ utilizadas (0,1-2%), por dissolução do $NaBH_4$ numa solução de NaOH (0,05-0,1%). Os padrões de mercúrio foram preparados diariamente a partir de uma solução padrão 1000ppm (MERCK). O material biológico de referência utilizado foi rim de porco (material de referência nº 186) do Bureau of Analysed Samples, Ltd (BAS). Foram usados filtros de 0,45μm tipo HA da Millipore.

2.2- Aparelhagem

As absorvâncias foram medidas usando um sistema FIA comercial (Perkin Elmer FIAS 100) com um amostrador automático (AS-90), acoplado a um espectrofotómetro de absorção atómica (Perkin Elmer modelo 5100 PC). O FIA foi controlado por um computador HP Vectra VL2 4/33 Se. O FIAS 100 possui uma bomba peristáltica, uma válvula com 4 portas e um regulador do fluxo de gás (40-250 ml/min). Foi usado um "loop" para a amostra de 500ul. Os tubos de condução e reacção têm 110mm de comprimento e 1mm de diâmetro interno. A câmara de mistura e de reacção e o separador gás/liquido são constituídos por PTFE. Usou-se uma célula de quartzo com 16cm de comprimento e 7mm de diâmetro interno, com janelas terminais de quartzo. O fluxo de entrada do redutor foi de 5ml/min. O fluxo da solução ácida condutora foi de 7ml/min. O fluxo de saída do esgoto foi de 20ml/min. O gás condutor usado foi o argon, com um fluxo de 100ml/min. O comprimento de onda de trabalho foi de 253,7nm. A fenda foi de 0,70nm e o tempo de leitura 16s. Usou-se uma lâmpada de cátodo oco para o mercúrio que trabalhou a 6mA. A programação para o FIAS usada foi a indicada na tabela I.

Tabela I - Programação FIAS

etapa	tempo (s)	velocidade da bomba (r.p.m.)	posição da válvula
prefill	15	120	fill
1	10	120	fill
2	15	120	inject (read)

A amostra foi conduzida desde o "loop" de injecção até à câmara onde se deu a reacção, por uma solução de HCl. Aí reagiu com a solução redutora de $NaBH_4$. Os hidretos gasosos de mercúrio formados foram então separados da solução (no separador gás/liquido) e conduzidos por um fluxo de argon até uma célula de quartzo, colocada no percurso do feixe de luz da lâmpada de mercúrio, no espectrofotómetro de absorção atómica. Foi usada a altura de pico para a quantificação do mercúrio. Cada amostra foi lida 3 vezes. Foram realizadas determinações usando concentrações de HCl de 3-8% e concentrações de $NaBH_4$ de 0,1-2% em NaOH 0,05-0,1%.

2.3- Preparação das amostras

As amostras biológicas usadas foram algas unicelulares comuns no fitoplâncton de águas doces (*C. vulgaris*), contaminadas com vários níveis de $HgCl_2$ e CH_3HgCl, com diferentes tempos de contaminação (2-72h), num meio artificial de água doce (ASTM), com a seguinte constituição: $NaHCO_3$ 192mg/l; $CaSO_4.2H_2O$ 120mg/l; $MgSO_4.7H_2O$ 245,5mg/l e KCl 8mg/l; com um pH igual a 7,6-8,0; com uma dureza igual a 160-180 mg/l de $CaCO_3$.

As culturas de algas contaminadas foram filtradas por um filtro tipo HA da Millipore com um poro de 0,45um. Logo a seguir à colheita das amostras os filtros foram digeridos e o mercúrio determinado. Quando a determinação do mercúrio não foi feita imediatamente a seguir à amostragem, os filtros foram preservados em 3ml de HNO_3 (65%) a 18ºC negativos. Foram incluídos no ensaio brancos de culturas não contaminadas.

2.4- Preparação dos padrões de digestão

Prepararam-se brancos e padrões de digestão de 1,5, 30ug/l. Para isso contaminaram-se filtros com 200ul de soluções padrões de mercúrio preparadas a partir da solução mãe de 1000ppm (MERCK). Os filtros contaminados foram em seguida digeridos pelo mesmo método que as amostras e o mercúrio foi depois determinado.

2.5- Método de digestão

Os filtros, com as algas filtradas, foram colocados em tubos de ensaio de vidro com a capacidade de 15ml, aos quais se adicionou 3ml de HNO_3 (65%). A digestão foi feita em banho maria a 95ºC durante 3 horas [1]. Em seguida adicionou-se ao material digerido 50ml de água bidesionizada, 2ml de reagente de brominação, 3ml de HCl (37%), e no final, antes da leitura, 50ul de solução de hidroxilamina. Foram incluídos brancos em cada ensaio de digestão para assegurar que não ocorreu contaminação das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Curva de calibração

A curva de calibração foi feita com brancos e padrões de digestão. Os padrões usados foram de 1, 5 e 30ug/l. O limite de detecção do método foi de 0,2ug/l de mercúrio.

Os efeitos da concentração da solução conductora de HCl e da solução redutora de $NaBH_4$ na geração e determinação dos hidretos foram determinados fazendo variar a concentração destes componentes. Os picos com as melhores absorvâncias foram obtidos quando a concentração de HCl era de 3% (v/v) e a de $NaBH_4$ era de 0,2% (p/v) em NaOH a 0,05% (v/v). Não se verificaram melhorias nas absorvâncias para concentrações mais elevadas de HCl e verificou-se que com concentrações superiores de $NaBH_4$, dá-se uma forte geração de hidretos, durante a reacção entre o $NaBH_4$ e a solução ácida da amostra, e em consequência disso, são transferidas gotas de solução para o tubo condutor de hidretos, interferindo assim com a determinação destes últimos.

O fluxo de argon usado foi de 100ml/min. Fluxos menores podem permitir que ocorram efeitos de memória. Fluxos superiores dão menor sensibilidade ao método, talvez devido ao arrastamento demasiado rápido do mercúrio.

O tempo de digestão optado foi de 3 horas, pois era o mais indicado na bibliografia, e demonstrou ser suficiente.

3.2- Validação do método

3.2.1- Teste de recuperação do mercúrio

Após terem sido optimizadas as condições de trabalho, reagentes e método de digestão, procedeu-se à validação do método escolhido. Para isso analisou-se um material de referência. Como não nos foi possível obter um material de referência de algas unicelulares de água doce, e uma vez que o método também se destina à digestão e determinação de mercúrio noutras matrizes biológicas (nomeadamente orgãos de animais), usou-se rim de porco nº 186 do BAS (1,97±0,04ug/g de Hg)

Diferentes quantidades (25,1-226,3mg) de material de referência foram sujeitas ao método de digestão seleccionado, procedendo-se depois à determinação da quantidade de mercúrio recuperada.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela II e na fig. 1. Da consulta desta figura pode verificar-se que os valores esperados e os valores observados estão fortemente correlacionados, com um coeficiente de correlação linear praticamente igual a um (r=0,99902), e com uma probabilidade quase nula ($p=1,147x10^{-32}$) de se verificar a hipótese de não haver correlação linear entre as duas variáveis. Tendo em conta esta forte correlação linear, e recorrendo à equação da recta Y=1,02778X (fig.1), pode determinar-se com bastante rigor, ao longo do gradiente em consideração, o mercúrio que realmente deveria ser encontrado nas amostras de rim.

Tabela II - Recuperação de Hg em amostras de rim de porco certificado

rim de porco (mg)	Hg contido na amostra ($ug.g^{-1}$)	Hg encontrado na amostra ($ug.g^{-1}$)	Hg recuperado (%)
28,6	0,971	0,967	99,65
25,1	0,852	0,758	89,03
29,5	1,001	g0,986	98,51
78,0	2,647	2,562	96,79
70,4	2,389	2,391	100,08
81,4	2,762	2,733	98,93
232,0	7,873	7,479	95,00
226,3	7,680	7,441	96,90
220,7	7,490	7,441	99,35

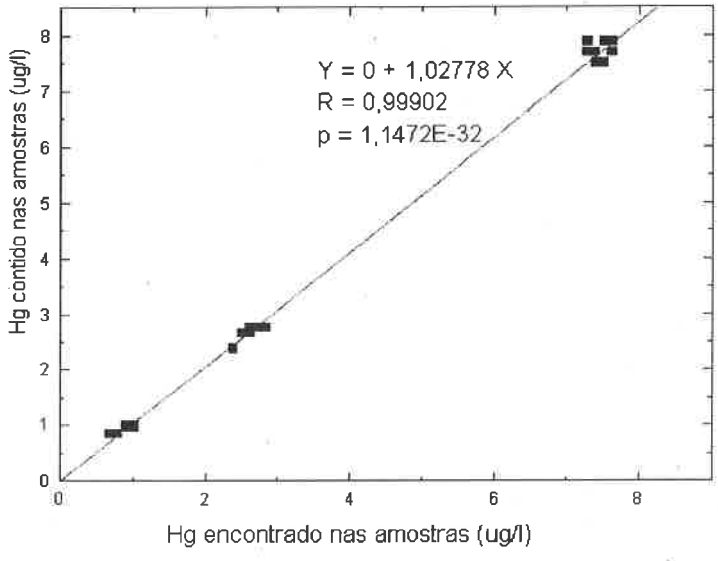


Fig. 1 - Regressão linear entre o Hg contido e o encontrado em amostras de rim de porco certificado.

3.2.2- Teste de reprodutibilidade

Com o fim de avaliar a reprodutibilidade do método seleccionado foi determinada, várias vezes ao longo do dia, a concentração de mercúrio num padrão de digestão com 5ug/l de mercúrio. Este teste repetiu-se durante 5 dias, tendo sido preparados, todos os dias, novos padrões.

Neste teste de reprodutibilidade esperava-se obter um desvio padrão inferior a 5%, para as determinações feitas numa só amostra, e um desvio padrão inferior a 10%, para as determinação realizadas nas diferentes amostras preparadas para cada dia de ensaio (desvio padrão global). Como se pode ver na tabela III, estas metas foram razoavelmente ultrapassadas, especialmente o desvio padrão global que apresentou um valor de 5,75%.

Tabela III - Teste de reprodutibilidade com padrões de digestão 5ug/l Hg

	concentração média de Hg ($ug.g^{-1}$)	desvio padrão	desvio padrão (%)	N
	5,381	0,058	1,08	4
	4,800	0,152	3,16	6
	5,164	0,184	3,57	5
	4,658	0,144	3,08	6
	4,968	0,159	3,19	4
concentração média global	4,994			
desvio padrão global	0,287			
desvio padrão global (%)	5,75			
N (nºamostras)	5			

Como os padrões de digestão não são preparados a partir de uma matriz biológica propriamente dita, foram realizados dois outros testes de reprodutibilidade com amostras de *C. vulgaris*. Num dos testes as algas foram contaminadas com $HgCl_2$ e no outro com CH_3HgCl. Nestes testes as algas foram contaminadas em meio de cultura de água doce artificial (ASTM) com diferentes concentrações de mercúrio (6,4; 25,6 e 102,4ug/l de Hg). Em cada meio de cultura, e em diferentes tempos de contaminação (2, 8, 24 e 72h) foram colhidas, filtradas, digeridas e doseadas 2 amostras de 50ml de algas.

A partir desta série de pares de amostras (réplicas 1 e 2), assim obtida, foi-nos possível verificar estatisticamente a reprodutibilidade global do método de doseamento de mercúrio por nós seleccionado. O teste estatístico parte da hipótese que cada par de amostras apresenta o mesmo valor de mercúrio e, por conseguinte, que estas estão linearmente relacionadas entre si segundo a expressão Y=X com um coeficiente de regressão (r^2) igual a um.

Os resultados obtidos com $HgCl_2$ e CH_3HgCl encontram-se resumidos nas fig. 2 e 3, respectivamente. Da consulta dessas duas figuras pode observar-se que a distribuição dos pares de amostras está intimamente ligada à linha imaginária Y=X. Em ambos os casos, os coeficientes de regressão, para a regressão linear Y=X, são bastante próximos de um, rejeitando-se a hipótese nula "$r^2=0$", com um nível de confiança (p) inferior a 0,5%.

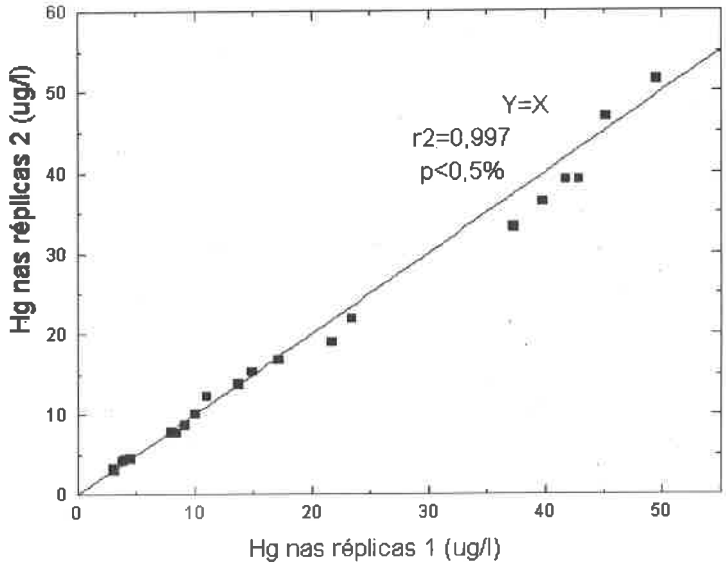


Fig. 2 - Teste de reprodutibilidade com amostras de *C. vulgaris* contaminadas com $HgCl_2$.

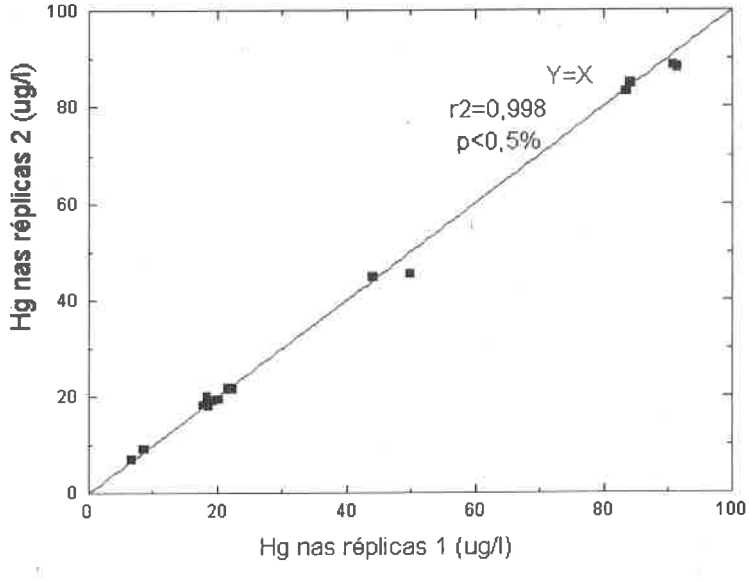


Fig. 3 - Teste de reprodutibilidade com amostras de *C. vulgaris* contaminadas com CH_3HgCl.

4- CONCLUSÃO

O processo de digestão e de determinação do mercúrio estudado demonstrou ser muito eficaz e reprodutível para as matrizes e compostos de mercúrio estudados. As perdas de mercúrio ao longo de todo o processo foram bastante baixas. Estas perdas de mercúrio podem ser previstas com um algum rigor, pelo menos, relativamente às amostras de rim de porco, devido à forte correlação linear obtida entre os valores de mercúrio encontrados e os realmente contidos nas amostras de rim certificado. A reprodutibilidade do método revelou-se bastante boa tanto com padrões de digestão, como com amostras de fitoplâncton (*C. vulgaris*) contaminadas com $HgCl_2$ e CH_3HgCl. Concluindo, o método de análise de mercúrio, em questão, revelou-se bastante robusto e de execução fácil.

5- REFERÊNCIAS

[1] BOUDOU, A. and RIBEYRE, F. 1981. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, **27**, 624-629.

[2] Eaton, A.W. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1992, 18ª ed.

[3] RODIER, J. 1984.*L'analyse de l'eau*. 7ª ed., pp 321-326, 1042-1045.

[4] SARASWATI, R.; VELTER, T. and WALTERS, R., Jr. 1995. *Analyst*, **120**, 95-99.

[5] Standard test method for total mercury in water (D3223)(ASTM), 1991, *Annual Book of ASTM Standards*, vol **11.01**.

[6] TORRALBA, R.; BONILLA, M.; PALACIOS, A. and CÁMARA, C. 1994. *Analusis*, **22**, 478-482.

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM LEXIVIADOS DE UM ATERRO SANITÁRIO USANDO A DIGESTÃO POR VIA HÚMIDA E POR MICROONDAS

M.F. Alpendurada [1], **M. R. Silva** [2], A. B. Carvalho [3], J. F. Almeida [4]

Resumo:
Foi desenvolvido um método de digestão de amostras de lixiviados por microondas analitico para a determinação de ferro e níquel. Os resultados obtidos com a digestão por microondas utilizando HNO_3 e H_2O_2, foram comparados com os obtidos para a digestão por via húmida utilizando HNO_3. As técnicas de preparação das amostras e os métodos utilizados no doseamento destes dois metais são descritos.

Palavras chave: Aterro Sanitário; digestão por via húmida; digestão por microondas anlítico; metais; lexiviado.

1-INTRODUÇÃO

O trabalho desenvolvido está englobado num vasto programa de monitorização de um aterro sanitário, que normalmente é designado como o local onde se depositam os resíduos sólidos urbanos, segundo uma determinada ordem, obedecendo a um esquema de trabalho e de exploração específicos. As estruturas criadas aquando do projecto de concepção e de execução, incluem sistemas que diminuem o risco de poluição. Assim todo o lexiviado formado é conduzido para um local de tratamento através de um sistema de drenagem de lexiviados que cobre toda a área de exploração do aterro. No entanto, para que isto aconteça a impermeabilidade do solo deve ser total, não se devendo verificar a passagem do lexiviado para a zona envolvente não protegida. A impermeabilização depende não só das características topográficas e hidrogeológicas do terreno de implementação, mas também das características da tela de impermeabilização e da maneira como é feita a sua aplicação.

1 - Prof. Auxiliar da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto*
2 - Lic. Farmácia, IAREN - Instituto da Água da Região Norte*
3 - Lic. Farmácia, SERURB-Serviços Urbanos Lda, Aterro Sanitário de Matosinhos**
4 - Aluno da licenciatura em Farmácia*
* Tel: 02-2002564 Fax: 02- 2003977 R. Aníbal Cunha, 164 4050 Porto
** Tel: 20-9418108 Fax: 02-9418107 Lugar da Pinguela, Custoias 4450 Matosinhos

As águas de escorrência superficiais devem ser drenadas independentemente, evitando o contacto com zonas contaminadas, através de um eficiente sistema de águas pluviais. Com todas estas condicionantes, deve ser implementado um sistema de amostragem que garanta uma monitorização das emissões de um aterro, permitindo fazer o controlo no caso de uma situação de risco. Neste sentido foi desenvolvido um programa de monitorização, que englobou a adaptação e desenvolvimento de novas técnicas analíticas adaptadas à matriz complexa e variável dos lexiviados. O protocolo analítico seguido inclui a determinação de cádmio, crómio, cobre, ferro, níquel, chumbo, mercúrio, e arsénio em águas de lexiviados, que como foi referido apresentam uma matriz muito complexa com teores elevados de matéria orgânica. Por esta razão, as amostras antes de serem submetidas à determinação no espectrofotómetro de absorção atómica, tiveram de ser sujeitas a uma digestão a fim de eliminar a interferência referida. Até há pouco tempo dispunha-se únicamente de um método convencional de digestão por via húmida com ácidos, mas , para além de ser muito demorado, estava sujeito a muitos erros devido a contaminações. Foi ensaiado um novo método de digestão usando um microondas analítico, da marca Milestone, e ainda uma mistura oxidante de elevada potência (ácido nítrico e peróxido de hidrogénio). Ao fim de 33 minutos consegue-se uma digestão de alto rendimento e uma solução digerida límpida ao contrário do processo convencional que demora em média 10 horas. A confirmação dos resultados foi conseguida a partir do método de adição de padrões simples.

2-PARTE EXPERIMENTAL

2.1.Equipamento

Foi utilizado um forno de microondas da marca Milestone, modelo MLS 1200 mega, com ventilação de ar. Usou-se um rotor HPR 1000/6, com 6 vasos de quartzo de 35 ml cada, com um sistema de protecção para pressões excessivas.

O aparelho utilizado para as medições foi um espectrofotómetro de absorção atómica Perkin Elmer 5100 PC, com um sistema de chama e uma câmara de grafite HGA 600, com um autosampler AS-60 acoplado. O espectrofotómetro foi controlado por um computador HP Vectra VL2 4133 SE.

A determinação do Níquel foi realizada a 232,2 nm, com fenda 0,2 nm low, utilizando uma lâmpada de cátodo oco "Cathodeon" serial nº 39412 a 30 mA. O gás de purga utilizado foi o argon, com um fluxo interno de 300 ml/min.

Usaram-se tubos pirolíticos com plataforma integrada (B 0509346 Perkin Elmer) e fizeram-se 3 leituras por amostra. O tempo de integração foi de 5 segundos. A programação do forno encontra-se resumida na tabela I.

Tabela I-Programação do forno de grafite para determinação do níquel.

Etapa	Temperatura °C	Tempo(s) Ramp	Hold	Fluxo gás ml/min.
1	90	1	15	300
2	165	10	50	300
3	1400	10	15	300
4	2500	0	5	0
5	2600	1	5	300

A determinação do Ferro foi feita no sistema de chama, utilizando uma lâmpada de cátodo oco (Perkin Elmer part. 303-6037) a funcionar a 30 mA. O comprimento de onda de trabalho foi de 248,3 nm e a fenda 0,20 nm high. Foi utilizada uma chama oxidante de Ar:Acetileno (9:2 l/min.). O tempo de integração foi de 5 segundos. Fizeram-se também 3 leituras por amostra.

2.2.Reagentes

Para evitar contaminações todo o material de plástico (PTFE-poly(tetrafluoretileno)), assim como o de vidro foi mergulhado durante 24h em HNO3 15% v/v. Após este período o material foi bem lavado com água bidesionizada e seco em estufa de secagem.

A água destilada utilizada possui um alto grau de pureza. Usou-se HNO3 65% suprapur (Merck) e H2O2 30% pro analysi (Merck). As soluções padrão de ferro foram preparadas através de diluições em série de um padrão de 1000 ppm de ferro (Spectrosol 14140 BDH). As soluções padrão de níquel também foram preparadas através de diluições de um padrão de 1000 ppm (Spectrosol14147 BDH). O modificador usado para o níquel foi uma solução de Mg(NO3)2.6H2O (Merck) a 10 g/L.Todos os padrões foram preparados diáriamente.

2.3.Digestão Húmida

O procedimento seguido é semelhante ao que está descrito no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", método para determinação de metais.

Um volume de 50 ml da amostras de lexiviado do aterro sanitário foi introduzido num balão de 500 ml, juntamente com ácido nítrico concentrado. Levou-se à ebulição lenta numa placa com 6 discos de aquecimento, de maneira a que a evaporação fosse o menor possível, e sem deixar ocorrer precipitação. Continuou-se o aquecimento, adicionando ácido nítrico concentrado, até a digestão estar completa, o que se verifica pelo aspecto da solução que se deve apresentar límpida e ligeiramente corada. As amostras foram recuperadas em balões de 50 ml com água bidesionizada. Foi realizado um ensaio em branco para cada série de digestões para garantir que não ocorreram contaminações.

O controlo da digestão foi feito pela técnica da adição de padrões. O procedimento de digestão foi mantido mas fizeram-se 3 ensaios em paralelo: um branco, outro só com a amostra de lexiviado do aterro e um outro com o mesmo volume de amostra de lexiviado utilizado nos outros ensaios, adicionado de mais 0.5 ml do padrão 1000 ppm de Fe (Spectrosol 14140 BDH) e de 0.15 ml de padrão de níquel com a concentração de 10 ppm, obtido por diluição da solução de 1000 ppm (Spectrosol 14147 BDH). No final recuperou-se o digerido ao volume de 50 ml com água bidesionizada.

As amostras, brancos e os padrões controlo digeridos foram depois analisados pelos métodos já referidos.

2.4.Digestão em forno de Microondas

O procedimento seguido foi o indicado pelo fabricante do forno de microondas, e demonstrou ser eficaz para este tipo de amostras. Foram digeridos 2 ml de amostra de lexiviado com 4 ml de ácido nítrico concentrado e 1ml de peróxido de hidrogénio a 30 %, em tubos de quartzo. As amostras digeridas foram recuperadas a 25 ml com água bidesionizada. O programa de digestão seguido é apresentado na Tabela II. A amostra foi em seguida recuperada em balões de 25 ml. Foi realizado um ensaio em branco para cada série de digestões para garantir que não ocorreram contaminações.

O controlo do método de digestão foi também feito pela técnica da adição de padrões. Usou-se o mesmo procedimento de digestão mas fizeram-se 3 ensaios diferentes em paralelo: um ensaio em branco com 2 ml de água bidesionizada, outro ensaio só com 2 ml de amostra de lexiviado, e um terceiro ensaio com 2 ml de amostra adicionados de 0.25 ml de padrão de ferro a 1000 ppm (Spectrosol 14140 BDH) e 0.075 ml de solução 10 ppm de níquel, preparada a partir do padrão de níquel de 1000 ppm (Spectrosol 14147 BDH). No final os digeridos foram recuperados a 25ml.

As amostras, brancos e padrões controlo digeridos foram depois analisados pelos métodos já referidos.

Tabela II Programação do forno de microondas Milestone MLS 1200 mega, rotor HPR 1000/6, usando frascos de quartzo de 35mL.

Fase	Tempo	Potência
1	00:01:00	250 w
2	00:02:00	0 w
3	00:05:00	250 w
4	00:05:00	400 w
5	00:05:00	600 w
6	00:15:00	ventilação

2.5.Curvas de calibração

As concentrações das amostras em níquel e ferro foram determinadas através da leitura directa nas curvas de calibração obtidas.

A curva de calibração para o ferro foi obtida nas condições já descritas a partir de 7 padrões cujo intervalo de concentrações está comprendido entre 0.1 e 6.0 mg/l. O limite de detecção para o ferro é de 0.1 mg/L.

A curva de calibração para o níquel foi obtida também com as condições já descritas e a partir de 5 padrões com concentrações variáveis de 10 e 50 ug/ l. O limite de detecção para o método do níquel é de 1,7 ug/L.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o método convencional de digestão húmida, a digestão de amostras do aterro sanitário demorou em média cerca de 10 horas, o que se pode considerar muito tempo quando comparado com os 33 minutos necessários

para a digestão no forno de microondas. O método de digestão húmida apresenta ainda para além do factor tempo, o inconveniente grande da digestão ser realizada em sistema aberto, o que se pode traduzir em problemas maiores de contaminação, e também em problemas para o analista que pode mais fácilmente estar em contacto com os gases libertados, o que não acontece com o microondas que trabalha em sistema fechado e com exaustão de gases. Com o microondas analítico ao fim de 33 minutos consegue-se não só uma digestão de alto rendimento, como também uma solução digerida completamente límpida, ao contrário do processo tradicional de digestão húmida em que nalguns casos as soluções apresentam particulas por digerir e alguma turvação. Apesar de não ser necessário usar vasos de quartzo para estas digestões no microondas (os vasos de quartzo são indicados apenas quando se pretende determinar o mercúrio), foram estes que usamos por serem os disponiveis.

Na programação do forno do microondas usou-se na primeira etapa um aquecimento a 250 W com potência não pulsante, para se iniciar a oxidação da matéria orgânica de um modo mais suave. A etapa nº2 de 0 W foi realizada por precaução, uma vez que não conheciamos bem o tipo de matéria orgânica presente na amostra, para que a reacção de oxidação iniciada podesse continuar sem acréscimo de energia, evitando deste modo desenvolvimentos de reacções com aumentos abruptos de temperatura e formação de pressões excessivas.

A digestão por microondas tem a desvantagem relativamente à digestão húmida, de usar pequenos volumes de amostra que muitas vezes ainda vão ser diluídos.

Os resultados obtidos para as concentrações médias de níquel e ferro na amostra do aterro sanitário, estão resumidos na tabela III.

Tabela III-Resultados obtidos para a amostra com os dois métodos de digestão: M.O. (microondas) e D.H. (digestão húmida).

	Conc.média ferro mg/l	Conc.média níquel ug/L	número amostras	desvio padrão Fe	desvio padrão Ni
M.O.	30.2	116.0	15	1.0	5.0
D.H.	29.2	96.7	13	1.8	5.7

Os resultados obtidos permitem verificar que ambos os métodos são muito reprodutiveis. Verifica-se ainda que se obtiveram maiores recuperações dos metais estudados no caso da digestão por microondas, o que pode significar que a digestão é mais completa por este método ou menos sujeita a perdas.

Por todas estas razões o método de digestão por microondas parece funcionar como uma boa e mais eficaz alternativa ao método convencional de digestão húmida, para amostras cuja matriz é complexa.

Para se testar os métodos desenvolvidos procedeu-se à confirmação dos resultados pelo método de adição de padrões simples conforme foi já referido. Nas tabelas IV e V são apresentados os resultados obtidos para as recuperações dos metais em estudo.

Tabela IV Resultados obtidos para a recuperação de Níquel comparando os dois métodos de digestão em estudo, microondas (MO) e digestão húmida (DH).

M.O.	Padrão Ni adic. ug	Padrão Ni recup.ug	% recupe-ração	D.H.	Padrão Ni adic. ug	Padrão Ni recup. ug	% recupe-ração
	0.75	0.77	103		1.50	1.40	94
	0.75	0.75	100		1.50	1.46	97
	0.75	0.74	99		1.50	1.48	99
média			**100.6**	**média**			**96**

Tabela V Resultados obtidos para a recuperação de Ferro comparando os dois métodos de digestão em estudo, microndas (MO) e digestão húmida (DH).

M.O.	Padrão Fe adic. mg	Padrão Fe recup.mg	% recupe-ração	D.H.	Padrão Fe adic. mg	Padrão Fe recup. mg	% recupe-ração
	0.250	0.265	105		0.50	0.50	100
	0.250	0.258	103		0.50	0.45	91
	0.250	0.239	95				
média			**101**	**média**			**95.5**

Considerando o método de digestão húmida e a técnica de adição de padrões simples, a recuperação encontrada para o ferro foi de 95,5% e para o níquel foi de 96%. Para o método de digestão por microondas a recuperação obtida foi de 101% para o ferro e de 100,6% para o níquel.

Neste caso os resultados obtidos para a recuperação dos metais adicionados foi considerávelmente superior para a digestão por microondas analítico.

A reprodutibilidade encontrada é considerada elevada para os dois métodos e para estes dois metais em análise.

4-CONCLUSÃO

O método de digestão por microondas parece conduzir a resultados mais reprodutiveis e com maiores recuperações, ocorrendo uma digestão mais completa e com menores possibilidades de contaminação.

As vantagens apresentadas pelo método de digestão por microondas são importantes porque permitem um controlo de qualidade mais rigoroso, principalmente para águas residuais de matrizes complexas.

5-BIBLIOGRAFIA

(1) Eaton, A.W.; 1992, *Standard methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18 th Edition.
(2) EPA , *method nº 3015*, para digestão de amostras aquosas p/ FLAA, AA chama e ICP.
(3) Jean Rodier, 1984, 7 Ed., *L'analyse de l'eau*.
(4) M.de la Guardia, V. Carbonell, A. Moreles-Rubio and A. Salvador; 1993, *Talanta,* **40,** 1609-1617.
(5) Miguel Angel de la Fuente and Manuela Juárez; 1995, *Analyst*, **120**, 107-111.
(6) Milestone, manual do operador para funcionamento do Microondas Analítico, modelo MLS 1200 mega.
(7) Rajanda, Thomas W. Vetter and Robert Walters, Jr; 1995, *Analyst,* **120,** 95-99.

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL: COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO E ANÁLISE

C.M.BOIA [1], M.E.PEREIRA [2], M.T.CALDEIRA [3] e A. C. DUARTE [4]

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se uma análise de métodos de digestão e determinação de mercúrio total (Hg), com base na experiência adquirida ao longo de vários anos. Faz-se uma síntese da bibliografia sobre métodos de digestão e discutem-se vantagens e inconvenientes da utilização das misturas $H_2SO_4/KMnO_4$ e HNO_3/H_2O_2 para a digestão de amostras biológicas e de sedimentos e do uso da mistura HNO_3/HCl para amostras com baixo teor em matéria orgânica. Conclui-se que o método do permanganato é o mais adequado para a digestão de amostras biológicas, exigindo no entanto uma série de cuidados que se identificam, e o método dos ácidos nítrico e clorídrico o aconselhado para amostras de sedimentos.

PALAVRAS CHAVE: Hg, Digestão, Análise, Sedimentos, Material biológico

INTRODUÇÃO

A ocorrência de descargas significativas de compostos de mercúrio para a laguna de Aveiro desde que, nos anos 50, se implantaram na região várias indústrias químicas e de pasta de papel, levou a que se considerasse importante conhecer de que forma o metal afectaria o sistema lagunar. A sua distribuição na área da *Ria* e nos vários compartimentos ambientais tais como sedimentos, material em suspensão, solos, águas (superficiais e subterrâneas), ar, seres vivos (vegetais e animais) e até em cabelo humano, bem como a forma como a sua presença poderia afectar as actividades produtivas locais, são aspectos que pouco a pouco se têm procurado esclarecer, nomeadamente através de medições directas de mercúrio total.

Várias equipas de investigação publicaram artigos visando contribuir para o esclarecimento destas questões (Hall *et al*, 1985; Pássaro e Costa, 1985; Koe *et al*, 1986; Lima, 1986; Pio *et al*, 1986; Vinhas e Silva,1986; Ferreira, 1993). Uma parte importante das análises de Hg total nas amostras colhidas neste ecossistema tem, no entanto, sido efectuada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, do que resultaram uma série de publicações que

[1] Eng. do Ambiente; Assistente na UA-DAO, 3810 Aveiro. Tel.:034-370200. Fax.: 034-29290. E-mail.:cboia@dao.ua.pt.
[2] Eng. Cerâmica; Assistente na UA-DQ, 3810 Aveiro. Tel.:034-370200. Fax.: 034-25143. E-mail.:eduper@dq.ua.pt.
[3] Lic. em Química; Técnica Superior no DQ-UA, 3810 Aveiro. Tel.:034-370200. Fax.: 034-25413.
[4] Eng. Químico; PhD em Environmental Engineering; Professor Catedrático, UA, 3810 Aveiro. Tel.:034-370200. Fax.: 034-25413. E-mail.:aduarte@dq.ua.pt.

permitiram, nomeadamente, delimitar áreas com diferentes níveis de concentrações de Hg nos sedimentos, caracterizar a evolução dessa contaminação com o tempo ou avaliar a extensão da acumulação em algumas espécies biológicas presentes em diferentes zonas da laguna (Hall *et al*, 1985; Hall *et al*, 1987; Hall *et al*, 1988; Boia *et al*, 1987; Lucas *et al*, 1986; Pereira e Duarte, 1985; Boia, 1989; Boia e Duarte, 1994; Boia e Duarte, 1995 *a* e *b*; Amaral *et al*, 1995; Pereira *et al.*, 1995, Tavares, 1995).

De todo este esforço analítico resultou uma experiência acumulada sobre as vantagens e desvantagens do uso de diferentes métodos de digestão das amostras, consoante o tipo da respectiva matriz (nomeadamente com maior ou menor teor em matéria orgânica e gorduras) e nos cuidados a ter para garantir a exactidão e reprodutibilidade dos resultados. Dada a enorme variedade de métodos referidos na bibliografia, nomeadamente pelas equipas que trabalharam na laguna de Aveiro, supracitadas, julga-se que terá interesse promover uma discussão mais aprofundada sobre os métodos, visando contribuir para a melhoria da qualidade dos resultados obtidos.

A técnica de análise tem sido invariavelmente a espectroscopia de absorpção atómica sem chama e com vapor frio, havendo no entanto diferenças de sensibilidade devido ao equipamento usado, por exemplo quer se use ou não amálgama com ouro para concentrar o mercúrio libertado da amostra, previamente à análise. Quanto às técnicas de amostragem e preservação de amostras, têm-se seguido estritamente as regras padronizadas (APHA *et al*, 1980; EPA, 1979; ASTM, 1984), discutindo-se apenas os problemas associados à conservação de amostras de águas.

SÍNTESE DA PESQUISA BIBLIOGRÁFICA SOBRE MÉTODOS DE DIGESTÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE Hg

A digestão de amostras deve garantir a oxidação da totalidade do mercúrio presente a ião mercúrio Hg^{2+}, já que é esta forma que irá ser reduzida a Hg^{0}, gasoso, por reacção com cloreto estanoso. Uma digestão adequada deve: permitir a oxidação da totalidade das espécies de mercúrio presentes; evitar perdas de mercúrio por volatilização; evitar contaminações. Assim, é extremamente importante seleccionar: o tipo, quantidades e proporções dos reagentes utilizados nas digestões; o tempo de digestão; a temperatura; o tipo de recipientes utilizados na digestão; os ambientes nos quais as digestões são conduzidas.

A digestão de sedimentos com baixo teor em matéria orgânica tem sido eficazmente efectuada em amostras de algumas dezenas de mg até 2g com 50 ml de uma mistura HNO_3/HCl, a 70ºC, durante 2h (Hall *et al*, 1987). No entanto, à medida que o teor em matéria orgânica na amostra a digerir aumenta, como sucede por exemplo em sedimentos incorporando partes de plantas, é necessário adicionar um agente oxidante, tendo-se revelado eficaz a digestão de 1-2g de amostra com 5 ml HNO_3 e 5 ml de H_2O_2 a 30% (Lima, 1986). Se se trata da digestão de material biológico (plantículas, animalículos, fluidos ou tecidos

biológicos), da digestão de gorduras ou de lamas biológicas (May & Stoeppler, 1984) a mistura de reagentes tem de ter um poder oxidante progressivamente mais forte, e/ou o tempo de digestão ser mais prolongado.

Embora não seja aconselhável ultrapassar os 70ºC durante a digestão (Bull *et al*, Aronson *et al*, Walting *et al*, citados por Sadiq e Zaidi, 1983; Sadiq e Zaidi, 1983; Pye Unicam, Lda, 1985; Walker (labs 2 e 5), 1977; Monteiro, 1991), é possível ultrapassar estes limites se se usarem "bombas" de digestão, tendo May e Stoeppler (1984) efectuado digestões a 200ºC em bombas de quartzo. O elevado custo das bombas de digestão (telflon ou quartzo) limita em muitos casos a sua utilização. Assim sendo, usam-se recipientes de vidro - borossilicato - (copos ou erlenmeyers) que, tal como os de quartzo, podem ser limpos eficazmente (May & Stoeppler, 1984) e cujo uso é aconselhado nos manuais de métodos padronizados (APHA *et al*, 1980) tendo o cuidado de se cobrirem com vidros de relógio durante a digestão, como recomendam alguns autores (Louie, 1983; Walker, 1977 (laboratórios 2 e 4).

No caso da digestão de amostras biológicas têm sido utilizadas, estudadas e comparadas várias misturas de reagentes. Foram usados apenas ácidos em várias proporções, como por exemplo somente HNO_3 (Powell *et al*, Aronson *et al*, Akielaszek e Haines e Hoover *et al*, citados por Sadiq e Zaidi, 1983), ou misturas em várias proporções, tais como HNO_3/H_2SO_4 (Walker, 1977 (labs. 3 e 5); Duve *et al*, Brown e Chow, Palmer e Rand, Taguchi *et al*, Phillips *et al*, citados por Sadiq e Zaidi, 1983), $HNO_3/H_2SO_4/HClO_4$ (Louie,1983; Parvanech citado por Sadiq e Zaidi,1983; Munns e Holland, citado por Shrivastava e Tandon, 1982) e $HNO_3/HClO_4$ (Bull *et al*, Soha *et al*, citados por Sadiq e Zaidi, 1983; May & Stoeppler, 1984). A maioria dos autores, no entanto, utiliza um oxidante forte em meio ácido. De entre os oxidantes têm sido usados H_2O_2 (Lima, 1988, Lucas *et al*,1986), $KMnO_4/K_2S_2O_8$ (ASTM (D3223-80) 1984; Sadiq e Zaidi, 1983), Cr_2O_3 (Vinhas *et al*, 1987), $K_2Cr_2O_7$ (Lawson e KirKwood e Duarte, citados por Monteiro,1991) mas muitos autores usam apenas $KMnO_4$ (Walker, 1977 (labs. 2 e 6); Shrivastava e Tandon, 1982; Pye Unicam Ltd, 1985; Monteiro, 1988; Monteiro 1991). O meio de digestão tem sido acidificado apenas com HNO_3 (Lima, 1986; Lucas, 1986, Walker, 1977 (lab 1)), apenas com H_2SO_4 (Walker, 1977 (labs 2 e 6); Pye Unicam, 1985; Monteiro,1988; Monteiro, 1991), apenas com H_2CrO_4 (Bouchard *et al*, citado por Shrivastava e Tandon, 1982) ou com a mistura HNO_3/H_2SO_4 (Sadiq e Zaidi, 1983; Walker, 1977 (lab 4); Shrivastava e Tandon, 1982; ASTM 1984; Vinhas,1987).

Dos resultados apresentados por Walker (1977), provenientes da análise do mesmo tecido muscular de tubarão por 6 laboratórios independentes, ressalta a importância de não se ultrapassarem os 70ºC e de se usarem tempos mínimos de digestão da ordem de 2 a 3h. Os resultados obtidos com um oxidante em meio ácido ($H_2SO_4/KMnO_4$) ou com a mistura de ácidos HNO_3/H_2SO_4, foram idênticos. O uso de $HClO_4$ é considerado altamente eficaz mas a temperaturas elevadas, pelo que Louie (1983) considera aconselhável a utilização de misturas com este ácido apenas se for possível usar sistemas de refluxo que permitam evitar as perdas de mercúrio orgânico por volatilização. May e Stoeppler (1984) usam

$HNO_3/HClO_4$ mas em bombas de quartzo. Shrivastava e Tandon (1982) desaconselham o uso de ácido crómico devido não só à dificuldade e tempo de preparação da solução oxidante como sobretudo à cor acastanhada do digerido que, após adição de sulfato de hidroxilamina, passa a verde, ambas impedindo uma observação visual da eficiência de digestão. Gardner *et al* (citados por Shrivastava e Tandon, 1982 e Monteiro, 1988) referem menores recuperações de mercúrio se se usar cromato como oxidante do que se se usar permanganato. Sadiq e Zaidi (1983) optimizaram a mistura de ácidos HNO_3/H_2SO_4(1:2, 15ml, 4h, 80ºC) no método também com mistura de oxidantes $KMnO_4$ 5%/$K_2S_2O_8$ 5% (20ml:5ml, 2h), e obtêm um resultado final que comparam ao que se consegue com o uso de bombas de digestão de Teflon. O uso apenas de HNO_3 ou H_2SO_4 traduz-se em recuperações ligeiramente inferiores (respectivamente 0,51 e 0,45µg/g de Hg para um máximo de 0,64µg/g).

Monteiro (1988, 1991) estudou detalhadamente o método com $KMnO_4$ em meio acidificado com H_2SO_4, tendo determinado vários parâmetros importantes para apreciação dum método, tais como, e para além do ambiente laboratorial:

- *limite de detecção;*
- *exactidão e precisão;*
- *interferências devidas a efeitos de matriz;*
- *eficiência da digestão de amostras biológicas;*

Monteiro (1988) obteve limites de detecção de 65 $\pm$ 13ng de mercúrio, que posteriormente conseguiu baixar para 40$\pm$ 6,9 ng[5]. Através de análise de materiais de referência este autor obteve coeficientes de variação inferiores a 6%, o que é considerado baixo. Relativamente à exactidão, expressa pelo erro relativo, foi um pouco elevado num dos casos (=-10%), mas os valores obtidos encontravam-se perfeitamente dentro da gama referida pelo NBS, cujo desvio era relativamente elevado nesse caso. Apesar de terem obtido recuperações de mercúrio adicionado inferiores ao que seria desejável, tal sucedeu não só com amostras como também com água destilada pelo que, e atendendo igualmente à exactidão observada, Monteiro (1988,1991) concluiu não poder atribuir este facto a interferências devidas à matriz, mas talvez a dificuldades de solubilização dos pequenos volumes de cloreto de mercúrio adicionado, conclusão idêntica à de Ferreira (1988, citado por Monteiro,1991). Finalmente, comparando várias técnicas de digestão, sem recurso a bombas de digestão, Monteiro concluiu que os métodos de Lawson & Kirkwood ($K_2Cr_2O_7$) (1980) e Louie (1983) ($HNO_3/HClO_4$) e Louie *et al*(1985) não permitem digestões completas, facto observável a olho nú no caso dos dois últimos métodos.

Monteiro (1991) conclui ser o método estudado satisfatório para digestão de tecidos musculares, embora para materiais mais gordos seja aconselhável o uso de métodos mais drásticos.

[5] Pelo critério de Bernard, em que LD =2*s_b, em que s_b é o desvio padrão de n determinações de branco (digerido sem amostra).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem e preservação das amostras

As amostras biológicas e de sedimentos foram recolhidas e introduzidas em sacos plásticos novos, sendo de imediato colocadas numa mala térmica, para transporte para o laboratório, onde foram congeladas numa arca frigorífica vulgar.

Digestão das amostras

As amostras de material biológico e de sedimentos foram homogeneizadas e, normalmente, secas previamente à digestão. Usaram-se 3 métodos de digestão: com $H_2SO_4/KMnO_4$ (Pye Unicam Ltd, 1985; Monteiro, 1988 e 1991), HNO_3/H_2O_2 (Lucas *et al*, 1986; Lima, 1988) e HNO_3/HCl (Lucas *et al*, 1986), não se tendo usado este último para material biológico. Em todos os casos se digeriram as amostras em copos ou erlenlemeyers de vidro, cobertos com vidros de relógio, que se colocaram em banhos de areia regulados para obter uma temperatura máxima de 70 ºC nas soluções. Usaram-se as quantidades de reagentes (de preferência com baixo teor de Hg) e tempos de digestão seguintes:

$H_2SO_4/KMnO_4$: ~0,8 g de amostra (até 2 g de peso fresco no caso de algumas matrizes específicas) + 5 a 10 ml (no caso de maiores teores de gordura) de ácido concentrado, 2-3 h; arrefecer; 50 ml de oxidante 5%, 4 - 6 h; arrefecer; 10 ml cloreto de hidroxilamina 20 %. Transferir para balão de 100 ml e completar volume com água destilada.
HNO_3/H_2O_2 : 1 - 2 g amostra em 10 ml de mistura (ácido conc.; oxidante 30 %: 1:1), uma noite à temperatura ambiente + 70ºC até obter 2 - 5 ml.Tranferir para balão de 50 ml e completar volume com HNO_3 5%.
HNO_3/HCl: 0.5 a 2g de amostra em 50 ml de uma mistura de HNO_3 4 M e HCl 0,7 M, uma noite à temperatura ambiente e 2 horas a 70ºC. Transferir para balão volumétrico de 50 ml e completar o volume com HNO_3 a 1,5 %.

Análise

As soluções obtidas por digestão das amostras foram analisadas por espectofotometria de absorpção atómica sem chama, pela técnica do vapor frio, após adição de cloreto estanoso, feita automáticamente num aparelho Perkin Elmer 3030 B, associado a um sistema MHS-20. Consoante a quantidade de Hg presente as amostras foram analisadas quer sem quer com amálgama em fio de ouro e platina. Analisaram-se alíquotas de 10 e de 50 ml de amostra tal qual ou diluída com HNO_3 1,5 %.

Os padrões foram preparados a partir de uma solução padrão comercial de $HgNO_3$ com 1000 ppm em Hg(II), sendo as diluições efectuadas com HNO_3 1,5%.

RESULTADOS

Na figura 1 apresentam-se as rectas padrão obtidas por três operadores, sem ou após prévia amálgamação de 10 ou 50 ml de amostra com ouro e platina.

Na figura 2 apresentam-se as concentrações de Hg obtidas nos brancos (reagentes digeridos) por dois operadores, usando HNO_3/H_2O_2 e $H_2SO_4/KMnO_4$.

Na tabela I indicam-se os limites de detecção, calculados quer a partir da ordenada na origem das curvas de calibração, sempre que a absorvância dos brancos não se diferenciava do ruído de fundo (digestões com HNO_3/HCl), quer multiplicando por três o desvio padrão das concentrações de Hg nos brancos analíticos (digestões com $H_2SO_4/KMnO_4$).

Na figura 3 apresentam-se os resultados da análise do material de referência *Estuarine Sediment nº 487, BRC/Ref.Mar.nº277*, digerido com $H_2SO_4/KMnO_4$ e com HNO_3/HCl.

As soluções obtidas após digestão de sedimentos e filtros são completamente transparentes, independentemente dos métodos, o que é indicativo de uma digestão completa. No caso dos sedimentos obtem-se, em qualquer dos casos, um resíduo de material inorgânico que não é solúvel nas condições de digestão usadas.

No caso da digestão de material biológico o aspecto das soluções obtidas difere consoante o método, a natureza do material biológico e a massa de amostra digerida. Embora se consigam obter soluções transparentes com o método da água oxigenada, verificou-se com alguma frequência que a mistura HNO_3/H_2O_2 não permitia uma digestão total de 1-2 g de amostra, quer se usassem 10 ml quer se aumentasse o volume de reagentes (ou diminuisse a massa de amostra), nas condições citadas; obtiveram-se várias vezes, e de uma forma não associável a amostras específicas, soluções com partículas tipo farrapos pequenos, de material desagregado mas não digerido.

O método do $H_2SO_4/KMnO_4$ permitiu, para amostras de pequenos crustáceos e peixes, obter soluções totalmente transparentes, desde que a temperatura de secagem do material a digerir não ultrapassasse os 60/70ºC e a massa de amostra não excedesse 1 g (de preferência 0,8 g); foi, no entanto, possível digerir 2 g de ameijoas (peso fresco). Tempos de digestão inicialmente usados (1 h com ácido + 2 h com oxidante) não garantiam sempre a completa digestão das amostras. Para o caso de amostras com elevado teor de gorduras, foi difícil obter soluções totalmente clarificadas com este método, melhorando a eficácia da digestão com o aumento da quantidade de ácido para 10 ml.

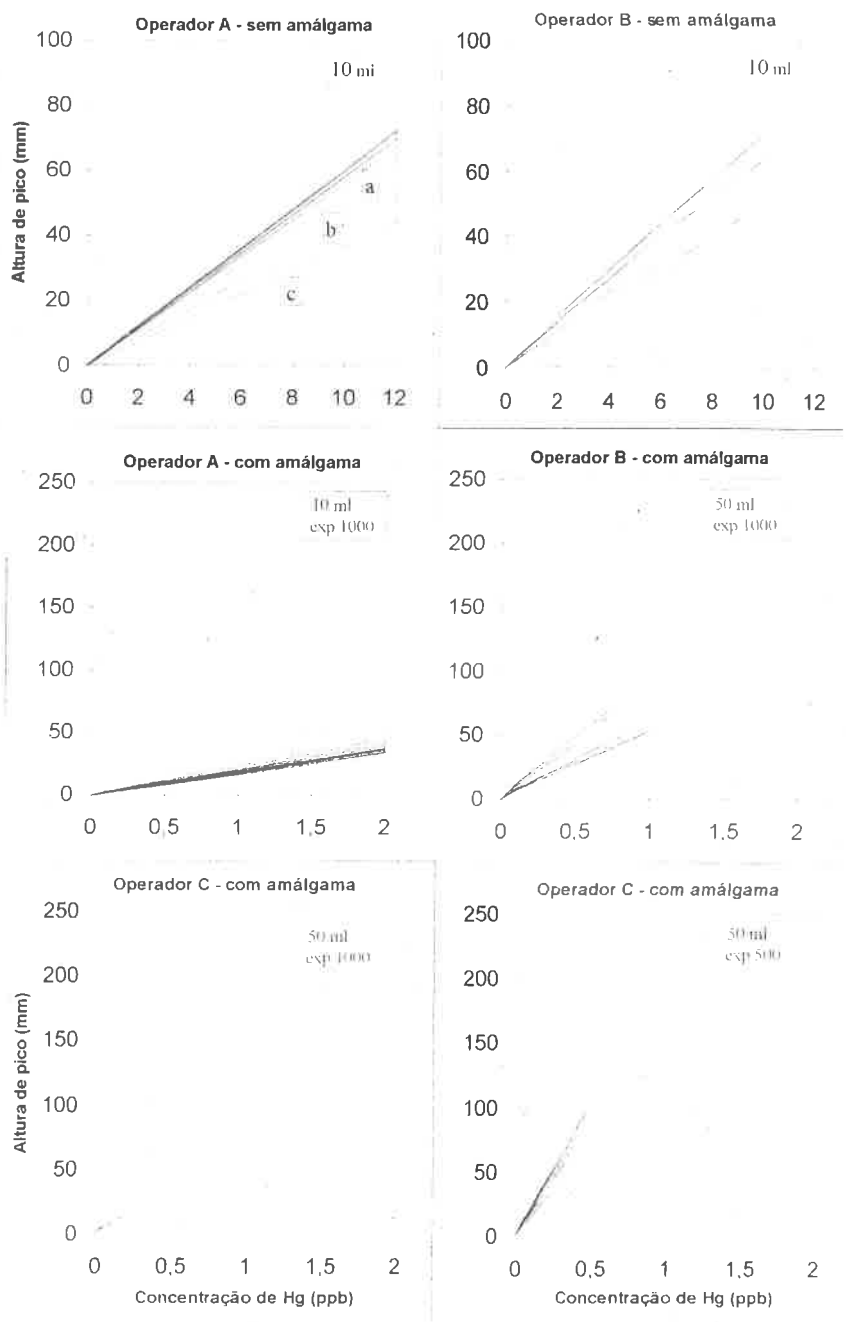


Figura 1 . Rectas padrão obtidas por três

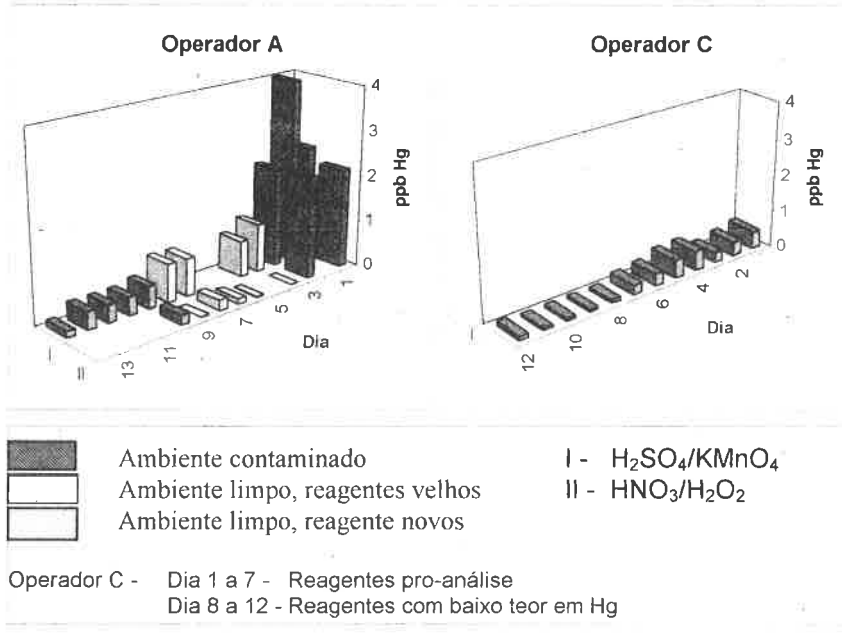
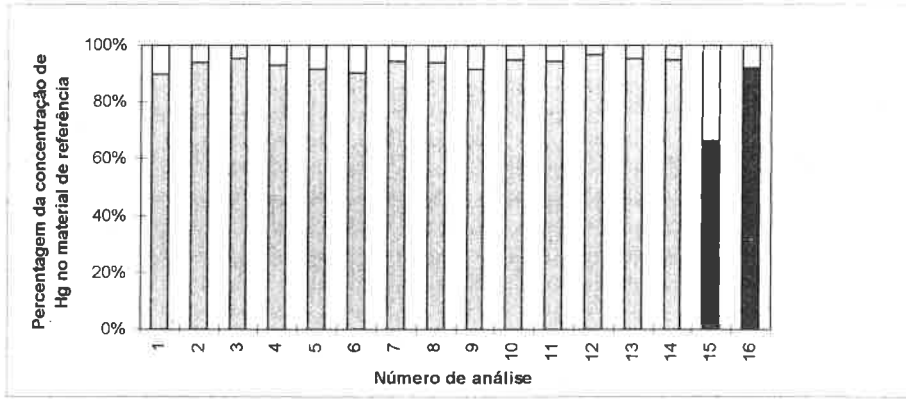


Figura 2 - Concentração de Hg nos brancos analíticos (reagentes digeridos)

Tabela I - Limites de detecção com e sem amálgama com ouro, consoante o método de digestão e o operador.

Digestões com HNO_3/HCl:		ng Hg / l	ng Hg
Sem amálgama:	leitura de 10 ml	140 a 390	1,4 a 3,9
Com amálgama:	leitura de 10 ml	90 a 190	0,87 a 1,9
	leitura de 50 ml	15 a 50	0,70 a 2,4
Digestões com $H_2SO_4/KMnO_4$ (reagentes novos, ambiente limpo)			
Com amálgama:			
Operador A:	leitura de 10 ml	180 a 320	1,8 a 3,2
Operador C:	leitura de 50 ml		
	- reagentes com baixo teor Hg	15 a 80	0,75 a 4,1
	- reagentes pro-analise normais	20 a 360	0,9 a 18



1-13 Operador A; HNO_3/HCl
14/15 Operador B; $H_2SO_4/KMnO_4$

Figura 3 - Resultados da análise do material de referência (sedimento)

DISCUSSÃO

As rectas de calibração representadas na figura 1 têm correlações invariavelmente superiores a 99 % havendo, tal como seria de esperar, um aumento muito significativo da sensibilidade se se fizer a pré-concentração do Hg com ouro (picos de 2,5 cm para 10 ng ou até 8 cm (operador B) ou 20 cm (operador C) para 50 ng Hg; gamas de padrões de 0,1 a 2 ppb), comparativamente aos picos obtidos por arraste directo do vapor de Hg para a célula de absorpção (picos até 7 cm para 100 ng Hg; gamas de padrões de 1 a 12 ppb). No caso da pré-concentração das amostras, o uso de 10 ou 50 ml de padrão traduz-se, evidentemente, num aumento significativo da altura dos picos já que, para a mesma concentração, a quantidade de Hg que é amalgamado e libertado duma só vez por aquecimento do "fio de ouro" é quintuplicada.

Estas melhorias de sensibilidade são, naturalmente, acompanhadas de uma diminuição do limite de detecção, conforme se pode ver na tabela I.

Verifica-se que, usando o mesmo volume de solução padrão analisada e para a mesma expansão de sinal seleccionada para o registador (exp 1000), o operador C obtem picos semelhantes aos de B. A alteração do valor de expansão (por exemplo de 1000 para 500, operador C) permite ampliar claramente o comprimento dos picos, o que poderá ter uma enorme importância para a análise de baixas concentrações.

As variações que se verificam nas rectas padrão de dia para dia, para cada operador, são estatisticamente significativas; é, pois, indispensável efectuar análises de padrões para cada série (dia) de determinações. Verifica-se também que os padrões têm de ser analisados logo que preparados, já que perdem rapidamente Hg com o tempo: as rectas assinaladas como *a*, *b* e *c*, por

exemplo, foram obtidas pelo operador A, a trabalhar sem amálgama, a partir do mesmo padrão, no início, no meio e no final de uma tarde de trabalho; assim, é de enorme importância preparar nova solução padrão sempre que se pretender efectuar análises e construir uma recta padrão.

No que diz respeito à digestão, verifica-se que com o método de HNO_3/HCl se obtêm brancos analíticos que originam sinais indiferenciáveis da flutuação da linha de base no registador, e que com o método da água oxigenada (figura 2) se obtêm brancos com concentrações de Hg quantificáveis, mas em geral inferiores às dos brancos do método do permanganato.

Todos os métodos são, contudo, sensíveis à contaminação do ambiente com Hg, cuja presença em laboratórios operando na área do ambiente é frequente devido, por exemplo, ao seu uso nas análises de CQO ou nos manómetros para determinação de CBO. Mesmo em ambientes considerados limpos verifica-se que, com o tempo, a solução de permanganato de potássio parece absorver pequenas quantidades de Hg presentes, concentrando-o; de facto, o uso de soluções que não as preparadas imediatamente antes da digestão traduz-se por um aumento sistemático das concentrações dos brancos, tanto maior quanto o tempo de armazenamento das soluções. Este fenómeno de absorpção parece ser confirmado pelo facto de, em ambientes contaminados, os brancos produzirem frequentemente sinais superiores aos das amostras, o que apenas se poderá justificar pelo facto de os reagentes não terem que oxidar material sólido, estando assim libertos para absorver partículas ou gases dissolvidos na atmosfera laboratorial.

Para além destes cuidados, é também possível diminuir significativamente a concentração de Hg nos brancos usando reagentes com baixo teor de Hg (figura 2, operador C).

A importância do controlo da concentração de Hg nos brancos foi comprovada pelos resultados da análise do material de referência. De facto, no caso do método do permanganato, obteve-se uma concentração relativamente baixa na análise nº 15 (figura 3), efectuada no dia 4 (figura 2, operador A), enquanto que na análise 16, efectuada no dia 12 (branco menor), a percentagem de concentração de Hg foi semelhante às que se obtiveram com HNO_3/HCl.

CONCLUSÕES

Da pesquisa bibliográfica sobre métodos de digestão destaca-se a indicação do limite máximo de temperatura de 70 ºC para evitar perdas por volatilização, excepto se se usarem "bombas" de digestão fechadas, e a utilização de simples misturas de ácidos para amostras com baixo teor em matéria orgânica mas de soluções de forte poder oxidante para amostras biológicas. Integrando os resultados obtidos conclui-se que o método de HNO_3/HCl, produzindo "menores brancos", exigindo menos cuidados e sendo eficaz na digestão de sedimentos,

é o mais adequado para esse tipo de amostras. Para o caso do material biológico o método do permanganato revelou-se o mais adequado de entre os testados, sendo necessário aumentar a quantidade de ácido e os tempos de digestão para amostras com maiores teores de gorduras. Este método exige cuidados sem os quais não se poderão obter valores de Hg total fiáveis, sendo fundamental preparar reagentes novos imediatamente antes de cada série de digestões e devendo usar-se reagentes com baixo teor em Hg. Em todos os casos se deve averiguar a possibilidade de existência de Hg na atmosfera laboratorial, não sendo possível efectuar digestões em ambientes que possam estar contaminados.

A técnica de análise tem sido invariavelmente a espectroscopia de absorpção atómica sem chama e com vapor frio, podendo no entanto melhorar-se a sensibilidade amalgamando o Hg com ouro antes da análise, efectuando regularmente a limpeza completa do sistema e aumentando o volume de amostra analisado, sendo possível obter limites de detecção na ordem das dezenas de ng Hg / l (décimas a algumas ng Hg). É imprescindível a construção de uma recta padrão para cada sessão de análises e a preparação de solução padrão fresca imediatamente antes da respectiva análise.

REFERÊNCIAS

AMARAL, M.J., CALDEIRA,M.T., PEREIRA,M.L. E DUARTE,A.C. (1995) - Variação sazonal da concentração em mercúrio total de ameijoas da Ria de Aveiro. 1º Congresso Ibérico sobre Contaminação e Toxicologia Ambiental - *Livro de resumos*. Coimbra.

APWA,AWWA,WPCF(1980)- *Standard Methods for the Examination of Water and Waste-water,* 15a. edição.

ASTM (1984) - Standard practices for sampling water/D3370-82. In: *Annual Book of ASTM Standards*, secção 11,Water and Environmental Technology. Vol11.01 Water. ASTM.

ASTM (1984)-Mercury by cold vapor absorption spectrophotometry/D 3223-80. In*: Annual Book of ASTM Standards*, secção 11,Water and Environmental Technology. Vol11.01 Water. ASTM.

BOIA,C.M.M.L.(1989) - *Efeitos de Mercúrio em Artemia*. Prova de Capacidade Científica na Universidade de Aveiro.

BOIA,C:M: e DUARTE;A.C. (1994) - Estudo da Acumulação de Hg por populações de Artemia, em várias salinas de Portugal. *Actas da 4ª Conf. Nacional sobre a Qualidade do Ambiente.*

BOIA,C:M: e DUARTE;A.C. (1995a) - Mercury accumulation and its effects on Artemia franciscna. Second Setac World Congress. Vancouver.

BOIA,C:M: e DUARTE;A.C: (1995b) - Accumulation of mercury by Artemia populations of different salinas of Portugal. Second Setac World Congress. Vancouver.

EPA (1979) - Sample preservations. In*: Methods for chemica analysis of water and wastes*. EPA -600/4-79-020.

FERREIRA,M.M. (1993) - *Mercúrio em solos da área do complexo químico de Estarreja*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica na Universidade de Aveiro.

HALL,A., LUCAS,M.F., CALDEIRA,M.T. e DUARTE,A.C. (1985)-Presença de Mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro. In: *Jornadas da Ria de Aveiro, vol. I - Poluição*, pgs. 103-125. CMA

HALL,A., DUARTE, A.C., CALDEIRA,M.T.M., LUCAS,M.F.B. (1987)-Sources and Sinks of Mercury in the Coastal Lagoon of Aveiro. *The Science of the Total Environment*, 64:75-87.

HALL,A. (1985)-Poluição da Ria de Aveiro. In: Jornadas da Ria de Aveiro, vol. I - Poluição, pgs. 15-22. CMA

HALL,A., DUARTE, A.C., OLIVEIRA,J.B. and LUCAS,M.F.B. (1988) -Particulate mercury in the coastal area off Aveiro, Portugal. In:*Heavy Metals in the Hydrological Cycle*. Publications Division, Selper Ltd., London. pags.507-518.

KOE,T., ROZEMA,J., BROEKMAN,R.A., OTTE,M.L., and ERNST,W.H.O.(1986) -Heavy metal levels in sediment and vegetation of the Aveiro lagoon, Portugal. In*: Heavy Metals in the Hidrological Cycle*. Publication Division, Selper Ltd.,London. pags.671-674.

LIMA,C. (1986)-Impacto da Poluição por Mercúrio nos Organismos Aquáticos da Ria de Aveiro. *Relatório I.N.I.P. (66),* Lisboa.

LOUIE.H.W.(1983) - Determination of total mercury in fish: an improved method. *Analyst,*108:1313-1317.

LUCAS, M.F., CALDEIRA, M.T., HALL,A., DUARTE,A.C. e LIMA,C. (1986)-Distribution of mercury in the sediments and fishes of the lagoon of Aveiro, Portugal. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 18. Plymouth, pgs. 141-148.

MAY,K. e STOEPPLER,M.(1984) - Pretreatment studies with biological and environmental materials IV - complete wet digestion in partly and completely closed quartz vessels for subsquent trace and ultratrace mercury determination. *Anal Chem*, 317:248-251.

MONTEIRO,L.R.(1989) - *Controlo de qualidade analítica na determinação de mercúrio total em amostras biológicas*. Relatório (1a. parte). Departamento de Oceanografia e Pescas. Universidade dos Açores.

MONTEIRO,L.R.(1991) - *Relatório de Actividades*. Departamento de Oceanografia e Pescas - Universidade dos Açores.

PASSARO,D.P.F.A. e COSTA,A.A.M.(1985) - Poluição na zona de Estarreja - Convenção de Paris. In: *Jornadas da Ria de Aveiro*. Vol.I-Poluição da Ria de Aveiro. p61-70. CMA.

PEREIRA,M.E. e DUARTE,A.C. (1985) - Variabilidade das concentrações de mercúrio no esteiro de Estarreja, Aveiro. *Actas da 4ª Conf. Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*.

PEREIRA,M.E., DUARTE, A.C. e MILLWARD,G.E. (1995) - Seazonal variability im mercury concentrations and fluxes to the Ria de Aveiro, Portugal. *Netherlands J. of Aquatic Ecology*, 29 (3-4), 1-6.

PIO,C.A., COSTA,M.J. and BORREGO,C.A. (1986) -Atmospheric mercury in an industrialized region. *Proceedings of Chemicals in the environment* Int. Conference, Lisbon.

PYE UNICAM Ltd. (1975)-Mercury in canned fish. *Atomic Absorption Methods*.Ref.AA/5/June/1975/951.4p.

SADIQ,M. e ZAIDI,T.H.(1983)- A study of various factors affecting digestion of fish tissue prior to mercury determination. *J. Environm.Anal.Chem.*,16:57-66.

TAVARES,C.M.O.F.(1995)- *Contaminação por Hg do solo e plantas dos campos marginais do esteiro de Estarreja*. Tese de Mestrado na Universidade de Aveiro.

VINHAS,M.T. e SILVA,V.P. (1986*)-Vigilância da Qualidade da água da Ria de Aveiro 1984-1985*. Instituto Hidrográfico Direcção Técnica. Divisão de Química e Poluição, Lisboa.

WATLING,R.J.(1978) - A simple oxidation procedure for biological material prior to analysis of mercury. *Analytica Chimica Acta*, 99:357-360.

Tratamento

TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA E EFLUENTES LÍQUIDOS : BIOMASSA FIXA *versus* BIOMASSA EM SUSPENSÃO

L. F. MELO[1]

RESUMO

Após uma referência sintética aos tipos de tratamento biológicos existentes e à sua rápida evolução, discutem-se as vantagens e desvantagens dos processos com biofilmes e com células ou flocos em suspensão, em termos da actividade específica da biomassa e da operacionalidade dos reactores. São, ainda, destacados os efeitos da presença de partículas inorgânicas coloidais em suspensão e da velocidade do líquido no comportamento da biomassa.

1. INTRODUÇÃO

Grande parte da superfície do nosso planeta está coberta de água, na forma líquida ou sólida. Se se tiver ainda em conta a quantidade apreciável de águas subterrâneas e os processos naturais de renovação associados ao ciclo hidrológico, torna-se difícil entender os motivos pelos quais a água surge, hoje em dia, qualificada como um "recurso limitado", ou mesmo "escasso". A questão reside, naturalmente, nos padrões de qualidade que são exigidos para a sua utilização pelo Homem e para a indispensável preservação dos equilíbrios ecológicos. De facto, a água que existe na Terra nunca é pura, podendo conter diversos contaminantes introduzidos por fenómenos naturais ou pela actividade humana, tais como :

- sólidos suspensos (argila, areia, etc.)
- sais minerais dissolvidos (carbonatos, nitratos, sulfatos, cloretos, etc.)
- matéria orgânica de origem natural (organismos vivos, patogénicos ou não, resíduos de origem animal ou vegetal)
- gases dissolvidos (dióxido de carbono, amoníaco, etc.)
- materiais emulsionados (suspensões coloidais, óleos,hidrocarbonetos)
- metais pesados e tóxicos inorgânicos

Acresce que quase toda a água utilizada pelo Homem provém de rios, lagos e captações subterrâneas. É também nestes meios (com menos de 1% da água existente no planeta) que são, muitas vezes, descarregados, directa ou indirectamente, os efluentes e resíduos provenientes da actividade humana.

(1) Professor catedrático da Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Biológica/ /Instituto de Biotecnologia e Química Fina, Campus de Gualtar, 4700 Braga

O tratamento da água por processos eficientes e económicos tornou-se, assim, indispensável à sua adequada utilização não só como água potável, mas também para fins industriais, energéticos e agrícolas.

Para o efeito, recorre-se a processos físico-químicos (em geral, com maiores custos de reagentes) ou processos biológicos (por vezes, com maiores custos de energia, ou com maiores investimentos em instalações), de acordo com as características das águas, os seus fins de utilização ou, mesmo, a tradição tecnológica vigente numa dada região ou num dado sector industrial.

Dentro dos processos biológicos, aeróbios ou anaeróbios, dispõe-se de tecnologias baseadas em biomassa em suspensão ou em biomassa aderente a suportes sólidos, nem sempre sendo claras as vantagens e desvantagens de umas e de outras. Não cabendo aqui a descrição e a análise detalhadas daqueles processos, procurar-se-á centrar esta abordagem na ilustração das características e do comportamento dos dois tipos de biomassa nos reactores de tratamento biológico de água e efluentes.

2. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO

Os microrganismos que actuam nos bio-reactores de tratamento de águas encontram-se, em geral, em um ou mais dos seguintes estádios de agregação

i) Células dispersas em suspensão
ii) Flocos microbianos em suspensão
iii) Grânulos de bactérias anaeróbias
iv) Filmes microbianos aderentes a suportes sólidos (biofilmes).

Os dois primeiros casos enquadram-se na categoria de "biomassa suspensa", enquanto o último caso é típico da chamada "biomassa fixa". Os biofilmes são, na sua definição mais comum, agregados microbianos aderentes a um material de suporte e imersos numa matriz altamente hidratada constituída por polímeros extracelulares por eles excretados [Melo *et al.*, 1992]. Conforme as características dos bio-reactores, os suportes podem constituir um leito fixo ou um leito móvel. No caso dos flocos, a agregação dos microrganismos surge sem fixação a um suporte e a presença de exopolímeros não é determinante.

Os grânulos aneróbios são partículas consideravelmente mais rígidas do que os flocos, constituídas esencialmente por microrganismos e polímeros extracelulares. Embora não exista, neste caso, um suporte sólido, a sua

composição e o seu comportamento conduziram alguns autores [Guiot *et al.*, 1992] a atribuir-lhes a designação de "biofilmes granulares". Não são sempre evidentes as fronteiras entre "flocos" e "grânulos", podendo estes ser considerados apenas como um estádio mais avançado de agregação caracterizado por uma muito maior consistência do que a dos flocos.

Deve-se, ainda, referir que os diferentes tipos de biomassa podem coexistir num mesmo reactor, sendo frequente, por exemplo, a existência de biomassa em suspensão nos interstícios de um leito fixo predominantemente constituído por biofilmes aderentes ao material de suporte [Pierzo, 1995].

Os modos de operação e as configurações dos bio-reactores utilizados no tratamento de águas são muito variados e têm evoluído com assinalável rapidez. Um exemplo é o que tem ocorrido nos tratamentos anaeróbios de efluentes onde, a adicionar aos mais clássicos "filtro anaeróbio" (biofilmes em suportes fixos) e ao "digestor/contactor anaeróbio" (biomassa em suspensão agitada), surgiu uma tecnologia inovadora — o reactor UASB ("Up-flow Anaerobic Sludge Blanket") — cuja característica dominante é o recurso a uma biomassa estruturada em grânulos microbianos rígidos. Este reactor, cujo padrão hidrodinâmico apresenta, por vezes (dependendo da sua geometria e condições de operação), algumas características do fluxo de pistão, praticamente não necessita de equipamento a jusante para separação e recuperação da biomassa granular, já que esta, pela sua densidade e forma, é facilmente retida no reactor por simples dispositivos separadores internos. Poucos anos depois da implantação do UASB, foi apresentada uma modificação desta tecnologia (o reactor EGSB - "Expanded Granular Sludge Blanket") que permite a utilização de velocidades mais elevadas, com recurso à recirculação do efluente a tratar, com a consequente maior expansão do leito de biomassa granular e a criação de um padrão mais claramente do tipo do de reactor perfeitamente agitado [Brito e Melo, 1996].

Um outro exemplo da constante evolução tecnológica é o dos reactores "batch" com biomassa em suspensão que, em alguns casos, têm vindo a ser operados, com vantagem, num sistema sequencial de "fill and draw" (carga e descarga). Esta tecnologia pode ser, por exemplo, vantajosa em processos como a nitrificação seguida de desnitrificação utilizados na remoção biológica do azoto [Wilderer e Kaballo, 1995]]. Tais sistemas são, por vezes, designados por "Sequencing Batch Reactors". A sua utilização com biomassa granular anaeróbia já foi também testada com bons resultados [Brito *et al.*, 1996]. A Tabela 1 apresenta, muito resumidamente, algumas das principais tecnologias utilizadas no tratamento biológico de efluentes.

Tabela 1 - Classificação dos sistemas biológicos de tratamento de efluentes

Biomassa suspensa		Biomassa fixa	
Aeróbios	Anaeróbios	Aeróbios	Anaeróbios
Lagoas	Lagoas	Filtro percolador	Filtro anaeróbio
Lamas activadas	Digestor de contacto	Discos biológicos	Discos biológicos
-	UASB (leito de grânulos)	Leito fluidizado	Leito fluidizado
-	EGSB (leito expandido de grânulos, com recirculação)	"Air-lift"	-

3. COMPORTAMENTO DA BIOMASSA NOS REACTORES DE TRATAMENTO

3.1. Biofilmes *versus* biomassa em suspensão

A escolha entre processos com biomassa em suspensão e processos com biofilmes deverá ter em atenção, entre outros, os seguintes aspectos :

i) Os biofilmes proporcionam :
- uma maior concentração de biomassa no interior do reactor, sem necessidade de processos de separação a jusante ;
- a possibilidade de variar o tempo de residência hidráulico sem prejudicar a retenção de biomassa no reactor ;
- uma maior estabilidade da biomassa face a variações na composição do efluente, à presença de tóxicos, a alterações na temperatura e a choques hidráulicos.

ii) A biomassa em suspensão apresenta, em geral, maior actividade biológica específica (i.e., por unidade de massa), dado que a matriz polimérica dos biofilmes introduz resistências à difusão de substrato no seu interior, dificultando o seu acesso às células.

Assim, nos casos em que as culturas microbianas utilizadas têm uma baixa taxa específica de crescimento, há vantagem em fixar a biomassa a suportes, de modo a evitar o seu "wash-out" do reactor, sob pena deste ter de funcionar com tempos de residência muito elevados (pequenos caudais ou grandes volumes de reactor). Saliente-se, porém, que a concentração celular numa biomassa em suspensão é, quase sempre, superior à nos filmes microbianos,

pois estes possuem, em geral, uma apreciável quantidade de exopolímeros (biomassa não activa). Por isso, quando a taxa específica de crescimento dos microrganismos é elevada, a manutenção de uma forte concentração celular no reactor fica facilitada e os processos com biomassa suspensa são muitas vezes preferidos.

Há, naturalmente, muitos outros factores, característicos de cada situação, que condicionam a opção por um dos tipos de tecnologia. Um deles tem a ver com a maior ou menor vocação dos microrganismos para a adesão e a formação de agregados, embora estes fenómenos possam, por vezes, ser estimulados pela criação de condições ambientais propícias. Alguns outros aspectos de ordem prática, que afectam fortemente a operacionalidade dos reactores estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação da operacionalidade de tratamentos anaeróbios
(adaptado de Vidal Farina, 1990)

	Biomassa suspensa		**Biomassa fixa**		**UASB**
	sem recircul.	com recircul.	sem recircul.	com recircul.	
Facilidade de arranque	-	+++	++	+	+/-
Facilidade de controlo estável	-	+++	++	++	++
Resistência a variações em:					
- tóxicos	-	+	+++	+++	+++
- carga orgânica	-	++	+++	+++	+++
- temperatura	-	+	+++	+++	+++
- sólidos suspensos	++	+	-	+/-	+/-
Capacidade de processamento de lamas	+++	++	-	-	-

A maior resistência da biomassa fixa aos tóxicos é bem conhecida e decorre, essencialmente, da resistência à transferência de massa no interior dos filmes. Le Magrex *et al.* (1994) verificaram, por exemplo, que a concentração necessária de um desinfectante fenólico para eliminar eficazmente células de *Escherichia coli* era 5 vezes superior quando estas células formavam biofilme do que quando se encontravam em suspensão. A menor actividade metabólica das células na matriz do biofilme poderá explicar este fenómeno, já que o fenol só actua com eficácia nos casos em que as células estão activas a sintetizar proteínas.

Atente-se, agora, no exemplo esquematizado na Tabela 3, que se refere a processos de nitrificação biológica. Este exemplo ilustra o cuidado com que devem ser analisados os dados referentes às performances dos bio-reactores. Os dois primeiros casos apresentados na Tabela, parecem indicar que a taxa de nitrificação das lamas activadas é muito inferior à que se obtém no biofilme do leito fluidizado. Tanto num como no outro caso, trata-se de efluentes urbanos com concentração em azoto amoniacal semelhante, mas a remoção destes compostos é 7 vezes mais rápida no reactor de leito fluidizado do que no de lamas activadas. Sucede, porém, que os esgotos urbanos são ricos em carbono orgânico e que tal conduz à proliferação de uma biomassa heterotrófica (consumidora de compostos carbonados) de elevada taxa específica de crescimento, a qual terá tendência a predominar sobre as populações nitrificantes, de baixa taxa de crescimento.

Por isso, a primeira razão pela qual o leito fluidizado surge como mais eficaz decorre do facto de receber um efluente que sofreu um pré-tratamento onde foi minimizada a concentração de carbono orgânico à entrada do reactor.

Tabela 3 - Eficiência de nitrificação em processos com lamas activadas e com biofilmes (adaptado de Wiesmann, 1994)

Origem do efluente	Tipo de Reactor	Concentraç. inicial do efluente (mg N-NH4/litro)	Tempo de residência hidráulico (h)	Concentr. de biomassa no reactor (g/litro)	Velocid. específ. nitrificaç. (gN-NH4 por g . biomassa e por dia)
Esgoto urbano, sem pré-tratamento	Lamas activadas	40	19,2	3	0,017
Esgoto urbano, com pré-tatamento	Leito fluidizado (areia)	30	0,50	12	0,120
Efluente industrial	Lams activadas	450	15,4	3,5	0,200

O terceiro caso apresentado na Tabela 3 refere-se a um efluente industrial, pouco rico em carbono orgânico, pelo que o sistema de lamas activadas é já aqui muito eficiente na remoção do amónio. Em suma, não é o estado de agregação da biomassa que, nestes casos, parece condicionar a eficiência do tratamento. Note-se que a concentração de biomassa é muito maior no reactor de biofilme ; resta, porém, saber qual a fracção de biofilme que é

efectivamente activa, isto é, qual a concentração de células activas por unidade de massa do biofilme.

3.2. Efeito da presença de sólidos inorgânicos em suspensão

A presença de sólidos suspensos não voláteis é muito frequente no tratamento de efluentes. De um modo geral, eles são vistos como um factor que afecta negativamente a capacidade de conversão dos reactores biológicos, dada a a maior dificuldade em os degradar biologicamente. É o caso, por exemplo, da presença de resíduos de celulose na alimentação a um reactor anaeróbio que faz com que as correspondentes reacções de hidrólise sejam a etapa limitante em termos da velocidade de conversão de substratos. Em suma, a existência de sólidos em suspensão implica a necessidade de etapas de separação e de solubilização prévias que reduzam os seus inconvenientes para os processos biológicos.

Têm sido, no entanto, pouco explorados os efeitos da presença de sólidos inorgânicos, presumivelmente "inertes" relativamente à biomassa. De facto, poderá haver situações em que a adição propositada de pequenas partículas sólidas afecte o rendimento do processo biológico.

Por exemplo, Chudoba e Pannier [1994] concluiram que a introdução de argila em pó (diâmetros médios entre 80 e 140 microns) num sistema nitrificante de lamas activadas fez aumentar a eficiência da nitrificação, permitiu reduzir em 30% o volume da instalação e melhorou a capacidade de sedimentação das lamas. Bowen e Dempsey [1992] obtiveram também resultados positivos através da adição de sílica, hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro, que conduziu a maiores taxas de respiração em lamas activadas. O aumento da área superficial e a maior capacidade de adsorção de iões metálicos tóxicos, como o Cu^{2+}, pdem explicar as vantagens da presença de certos sólidos em suspensão.

Por outro lado, Magdalinik *et al.* [1995] mostraram que a adição de pequeníssimas partículas de argila (montmorilonite) prejudicou a biodegradação de nafataleno em reactores "batch" com biomassa suspensa. Os autores justificam este comportamento pelo facto de as partículas inorgânicas serem muito pequenas (1-100 nm), isto é, muito menores do que as células bacterianas e, como tal, tenderem a cobrir a superfície destas e a limitar o seu acesso aos nutrientes.

Não existem, praticamente, estudos sobre o efeito de partículas inorgânicas na degradação biológica em processos com biomassa fixa. Melo e Vieira [1996]

demonstraram já que a presença de caulino em suspensão (partículas de dimensões da ordem dos 15-20 microns) fez aumentar a transferência de massa no interior de biofilmes formados por *Pseudomonas fluorescens*. Os motivos que parecem explicar este comportamento são, neste caso, a maior taxa de respiração das células na presença de caulino (em parte, devido ao efeito controlador deste sobre o pH do meio) e à modificação da estrutura física interna do biofilme, tornando-o mais estável e mais aberto à penetração de substrato.

3.3. O efeito da velocidade do líquido em reactores de biofilme

Uma das vantagens dos reactores de biofilme é, como já foi referido, a possibilidade de manter uma alta concentração de biomassa no reactor (ver Tabela 3), independentemente do tempo de residência hidráulico (TRH). Em reactores sem recirculação, este está intimamente associado à velocidade de circulação do líquido : quanto maior a velocidade, menor o TRH. Se se recircular o efluente à saída do reactor, conseguir-se-á obter tempos de residência mais elevados com velocidades altas, procedimento este que tem vindo a ser defendido por diversos autores mais recentemente [van Loosdrecht *et al.*, 1995; Capdeville, 1992].

Não havendo ainda conclusões firmes sobre as vantagens práticas de tal procedimento, será útil sistematizar aqui os efeitos de certo modo contraditórios que a velocidade do líquido pode ter sobre o biofilme. Assim, velocidades mais elevadas do líquido em contacto com a superfície do biofilme tenderão a ocasionar [Vieira *et al.*, 1993]:

- menores resistências à transferência de massa no líquido
- menores espessuras do biofilme, facilitando a penetração total dos substratos no interior do filme
- maior compactação (densidade) do biofilme, o que poderá, por sua vez, ser pouco benéfico para a penetração do substrato
- maior estabilidade mecânica (rigidez) do biofilme face a alterações hidráulicas no reactor, minimizando o desprendimento da biomassa.

Não há, todavia, dados seguros quanto à "densidade" de biomassa activa no biofilme (isto é, a fracção activa de células) em função das condições hidrodinâmicas a que aquele está sujeito. Será que biofilmes menos espessos têm capacidade de biodegradação idêntica à dos biofilmes mais espessos, com mais massa por unidade de área ? A dificuldade em separar as células microbianas da matriz de exopolímeros em que estão embebidas e, portanto, a não quantificação da massa realmente activa de células, justifica a falta de resultados que permitam responder a esta questão, de momento.

4. CONCLUSÕES

As tecnologias de tratamento biológico de água e efluentes hoje disponíveis são muito numerosas, cada uma das quais apresentando características próprias que a tornam mais ou menos vantajosa conforme o problema a resolver. A selecção entre processos com biomassa fixa (biofilme) e processos com biomassa em suspensão (células dispersas, lamas activadas) depende, assim, de uma multiplicidade de factores, salientando-se, no primeiro caso, a possibilidade de maior retenção de biomassa e, no segundo, uma possível maior actividade biológica específica. Outros factores determinantes na opção a tomar são a composição do efluente, a presença de tóxicos, as limitações difusionais internas e externas, e a existência de partículas inertes em suspensão.

Estão, ainda por esclarecer aspectos importantes relativas ao comportamento da biomassa fixa, em particular as consequências que as condições de formação do biofilme e de operação do reactor têm sobre a massa de células activas por unidade de área do biofilme, dado que os dados experimentais utilizados pelos fornecedores de tecnologia não distinguem muitas vezes a quantidade de biomassa da massa de células (e só estas consomem o substrato).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bowen, R.B. e Dempsey, B.A. 1992. Improved performance of activated sludge with adition of inorganic solids, *Water Sci. and Technol.*, **26**(9-11), 2511-2514.

Brito, A.G. e Melo, L.F. 1996. Operation of UASB and EGSB reactors with low strength acidified wastewaters : a simplified analysis of reaction and mass transfer effects, *Environmental Technology*, submetido.

Brito, A.G., Rodrigues, A.C. e Melo, L.F. 1996. Feasibility of a pulsed cyclic sludge bed reactor for the degradation of low strength wastewaters, *International Conference on Sequencing Batch Reactors*, Munich, Alemanha.

Chudoba, P. e Pannier, M. 1994. Use of powdered clay to upgrade activated sludge process, *Environmental Technology*, **15**, 863-870.

Guiot, S.R., Pauss, A. e Costerton, J.W. 1992. A structured model of the anaerobic granule consortium. *Water Sci. and Technol.*, **25**(7), 1-10.

Le Magrex, E., Brisset, L., Jacquelin, L.F., Carquin, J. Bonnaveiro, N. e Choisy, C. 1994. Susceptibility to antibacterials and compared metabolism of suspended bacteria versus embedded bacteria in biofilms, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2**, 89-95.

Magdaliniuk, S., Block, J.C., Leyval, C., Bottero, J.Y., Villemin, G. e Babut, M. 1995. Biodegradation of naphtalene in montmorillonite/polyacryamide suspensions, *Water Sci. and Technol.*, **31**(1), 85-94.

Melo, L.F., Bott, T.R., Fletcher, M. Capdeville, B. 1992. *Biofilms : Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Países Baixos.

Melo, L.F. e Vieira, M.J. 1996. Effect of clay particles on the behaviour of biofilms formed by *Pseudomonas fluorescens*, Water Sci. and Technol., no prelo.

Pierzo, V. 1995. *Étude de la composition et de l''activité de biofilms developpés sur supports granulaires - Élimination conjointe de l'azote et du carbone au cours du traitement des eaux résiduaires urbaines*, Tese de Doutoramento, Université de Savoie, França.

Vidal Farina,M.A. 1990. *Digestion anaerobia de efluentes generados en la fabricacion de tableros de fibra mediante un digestor UASB*, Tese de Doutoramento, Universidade de Santiago de Compostela.

Vieira, M.J., Melo, L.F. e Pinheiro, M.M. 1993. Biofilm formation : hydrodynamic effects on internal diffusion and structure, *Biofouling*, **7**, 67-80.

Wiesmann, U. 1994. Biological nitrogen removal from wastewater, in *Biotechnics/Wastewater*, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Springer-Verlag, **51**, 113-154.

Wilderer, P.A. e Kaballo, H.-P. 1995. Influence of non-steady process conditions on biofilms dynamics - concepts, findings and research needs, *International IAWQ Conference Workshop on Biofilm Strucuture, Growth and Dynamics*, Noordwijkerhout, Países Baixos.

POLIHIDROXIALCANOATOS E POLIFOSFATOS: CINÉTICA E METABOLISMO NUM PROCESSO DE LAMAS ACTIVADAS

P.C. LEMOS[1], C. VIANA[1], H. PEREIRA[2], M.J.T. CARRONDO[1,2], H. SANTOS[2], J.P.S.G. CRESPO[1], M.A.M. REIS[1]

RESUMO: Num reactor descontínuo sequencial com controlo de pH e de temperatura foi seguida a cinética de libertação de fósforo e de formação de polihidroxialcanoatos. Os resultados obtidos mostram que o acetato é um bom substrato em termos de velocidade de libertação de fósforo. O acetato conduz à formação de um polímero rico em hidroxibutirato e hidroxivalerato. Utilizando células crescidas com acetato como fonte de carbono neste reactor descontinuo sequencial, foram realizadas experiências utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para ^{13}C e ^{31}P das quais se obtiveram dados para propor um novo modelo metabólico para o processo de remoção biológica de fosfato.

PALAVRAS CHAVE: Fosfato, polihidroxialcanoatos, RMN, cinética, modelo metabólico

1 - INTRODUÇÃO

A remoção biológica de fósforo de águas residuais baseia-se na capacidade que certos microrganismos têm de armazenar fosfatos intracelularmente, sob a forma de polifosfatos. O polifosfato é utilizado como uma reserva de energia, permitindo a estes organismos consumir ácidos orgânicos de cadeia curta durante o período anaeróbio e sua conversão a poli-ß-hidroxialcanoatos (PHA), tais como PHB: poli-ß-hidroxibutirato ou PHV:-valerato, com a concomitante libertação de fosfato para o meio externo. Estas reservas carbonadas quando em aerobiose são degradadas e permitem a este tipo de bactérias crescer. Na presença de oxigénio, durante a fase aeróbia, o fosfato libertado em anaerobiose é

[1] Faculdade de Ciências e Tecnologia/UNL, Dep. de Química, 2825 Monte de Caparica. Tel: (01) 2954464 ext 0919 ou 0917. Fax: (01) 2941517
[2] ITQB/IBET, Ap.12, 2780 Oeiras. Tel.: (01) 4427787. Fax: (01) 4421161
P.C. Lemos (E-mail: pac@laminariaq.fct.unl.pt), C. Viana, H. Pereira (E-mail: hpereira@itqb.unl.pt) - Dr.
J.P.C.G. Crespo (E-mail: jgc@helium.fct.unl.pt), M.A.M. Reis (E-mail: amr@helium.fct.unl.pt) - Professor Auxiliar
H. Santos (E-mail: hsantos@itqb.unl.pt) - Professor Associado
M.J.T. Carrondo - Professor Catedrático

rapidamente acumulado e os PHA metabolizados. Nesta ultima fase os microrganismos são capazes de acumular mais fosfato do que aquele que libertaram durante a anaerobiose, resultando num balanço positivo em termos de acumulação de fósforo. Estes microrganismos acumulam, para além dos polifosfatos e polihidroxialcanoatos (PHA) também glicogénio.

Quando existem bactérias acumuladoras de fosfato em número suficiente num determinado processo de lamas activadas, obtém-se à saída um efluente livre de fósforo. Sistemas de remoção biológica de fosfatos estão presentemente em operação em vários países do mundo.

Vários modelos metabólicos foram propostos para descrever a remoção biológica de fosfatos [Comeau *et al.*, 1986; Wentzel *et al.*, 1986; Mino *et al.*, 1987]. Até à data não foi possível proceder ao isolamento de uma cultura pura responsável por este processo, havendo a necessidade de recorrer à utilização de lamas activadas. É em geral aceite que durante a fase anaeróbia, o acetato é convertido a acetil-CoA à custa de ATP, e depois metabolizado via acetoacetil-CoA para formar poli-ß-hidroxibutirato (PHB). O ATP necessário para o processo é obtido pela hidrólise de polifosfato. A origem dos equivalentes reductores para a conversão de acetato em PHB tem contudo gerado alguma polémica. Para Comeau *et al.* (1986) e Wentzel *et al.* (1986), parte do acetil-CoA formado é desviado para o ciclo dos ácidos tricarboxilicos (TCA) que funcionaria em anaerobiose. O modelo descrito por Mino *et al.* (1987) tem em conta a variação da concentração de carbohidratos intracelulares, sendo a degradação de glicogénio em anaerobiose a responsável pela formação dos equivalentes reductores. Uma boa revisão deste problema pode ser encontrada em Wentzel *et al.* (1991).

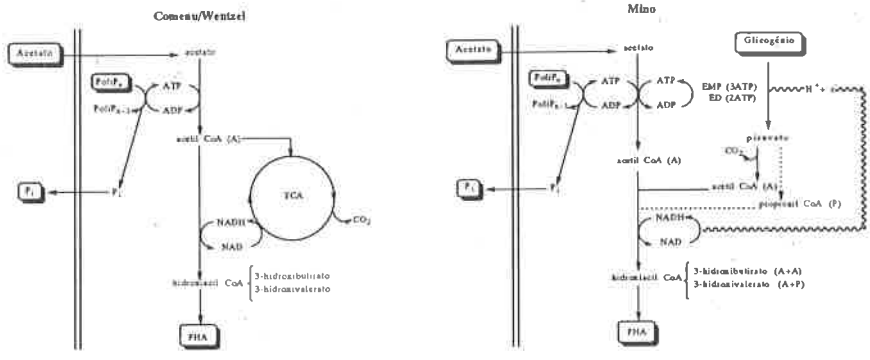


Fig. 1 - Período anaeróbio no processo de remoção biológica de fosfato propostos por Comeau/Wentzel (1986) ou Mino (1987).

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Reactor descontínuo sequencial

O reactor descontínuo sequencial foi inoculado com lamas activadas provenientes da estação de tratamento de águas residuais de Beirolas. O reactor de 2 L com um volume útil de 1,5 L foi operado a 25°C, com pH controlado a 7.0. Neste reactor as lamas são expostas a três ciclos consecutivos, num total de 8h: decantação (1h), anaerobiose (2h) e aerobiose (4h). Após decantação um terço do volume do reactor é substituído por meio fresco (1h). A taxa de adição de gás corresponde a 0.2 vvm, sendo utilizado Argon para a anaerobiose e ar comprimido para a aerobiose. O potencial redox do sistema é monitorizado dando uma indicação do grau de aerobiose e/ou anaerobiose.

O tempo de residência de lamas é mantido constante (10 dias), efectuando-se diariamente purga de lamas, no fim da fase aeróbia.

O meio mineral utilizado foi o seguinte (g/l): NH_4Cl 0.32, $MgSO_4$ 0.6, $CaCl_2.2H_2O$ 0.07, EDTA 0.1, K_2HPO_4 0.1846, KH_2PO_4 0.0898, $CH_3COONa.3H_20$ 2.0398, Solução mineral 2 ml (g/l - $FeCl_3.6H_2O$ 1.5, H_3BO_3 0.15, $CuSO_4.5H_2O$ 0.03, KI 0.03, $MnCl_2.4H_2O$ 0.12, $Na_2MoO_4.2H_2O$ 0.06, $ZnSO_4.7H_2O$ 0.12, $CoCl_2.6H_2O$ 0.15).

A análise de ortofosfato foi realizada por análise de fluxo segmentado (Skalar Analitycal, Holanda). A detecção é baseada no método do ácido ascórbico [Standard Methods, 1989]. A determinação da concentração total de fosfato é realizada por hidrólise a quente com persulfato de potássio e posterior análise do ortofosfato resultante [Standard Methods, 1989].
A determinação dos ácidos orgânicos utilizados como fonte de carbono foi realizada por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC), usando uma coluna Shodex SH1011, e um detector de ultravioleta a 210 nm (Merck).
A quantificação de sólidos suspensos (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV) foi efectuada por filtração utilizando uma membrana Whatman GF/C, secagem até peso constante (100°C) e posterior calcinação a 550°C durante 2h.

2.2 - Ensaios em RMN

A suspensão celular utilizada nestes ensaios foi obtida a partir do reactor descontinuo sequencial, no fim da fase aeróbia. As células foram centrifugadas e concentradas 4 vezes sendo ressuspendidas em meio mineral sem fonte de carbono ou fosfato e suplementado com 10 mM KCl

e 2 mM de $MgSO_4.7H_2O$. No ensaio foram utilizados 5 ml da suspensão celular assim obtida, borbulhando argon ou ar a uma taxa de 0.13 l/min. Foi ainda adicionada água deuterada (5% v/v). As células foram submetidas a um ciclo de anaerobiose, seguido de um ciclo de aerobiose e novo de anaerobiose. Entre cada ciclo procedeu-se a centrifugação das células e sua ressuspensão em meio mineral.

Os espectros de ^{31}P-RMN e ^{13}C-RMN foram adquiridos utilizando uma sonda quadrupla (10 mm diâmetro) num espectrómetro Bruker AMX-500, a 202.45 MHz para o fósforo e 125.76 MHz para o carbono.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 pode observar-se os resultados típicos para um ciclo de anaerobiose/aerobiose no reactor descontinuo sequencial.

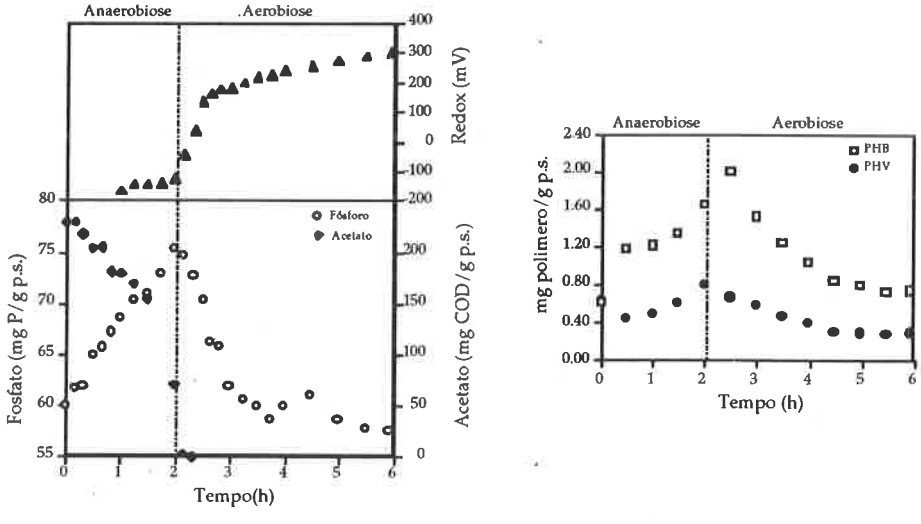


Fig. 2 - Perfil de um reactor descontinuo sequencial .

É possível verificar que todo o substrato é consumido durante a fase anaeróbia e que ocorre a concomitante libertação de fosfato para o meio externo. Durante o período aeróbio este fosfato é acumulado em excesso relativamente ao seu valor inicial. Observa-se ainda a formação de polímero durante a fase anaeróbia, em especial de polihidroxibutirato mas

também de algum polihidroxivalerato, os quais são degradados em aerobiose.

Células deste mesmo reactor foram preparadas para se efectuarem os ensaios em RMN. As células são inicialmente submetidas a um ciclo de anaerobiose de 2 a 3 horas em presença de [2-^{13}C] acetato, sendo o consumo de acetato e o aparecimento de P(HB/HV)seguidos por RMN-^{13}C e a libertação de fosfato por RMN-^{31}P (fig. 3). É possivel observar a libertação de fosfato por parte destas lamas ao longo do tempo (fig. 3 A) Em relação aos espectros de carbono a marcação do acetato vai desaparecendo, o que nos indica o seu consumo, e surge agora no picos correspondentes ao PHB (fig. 3 B). Na figura 3 C podemos acompanhar a evolução destes compostos ao longo do tempo.

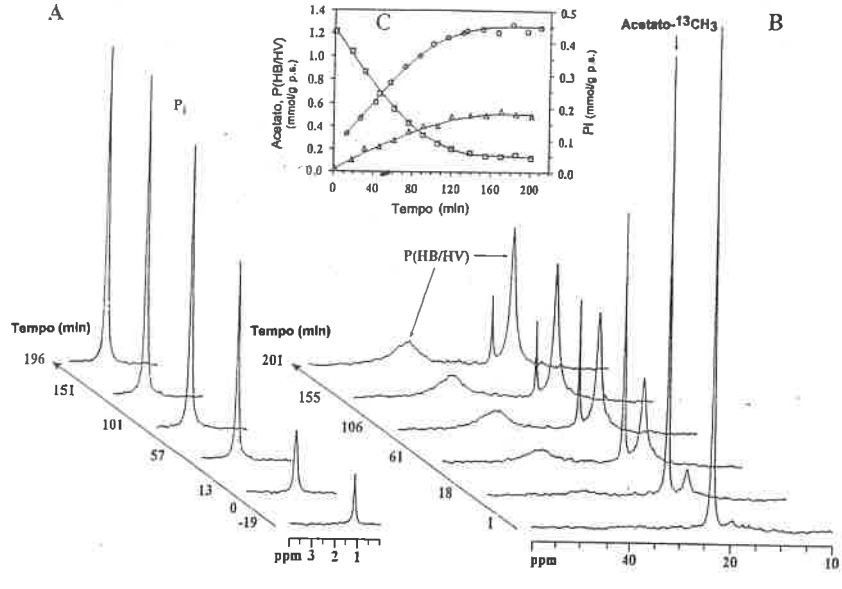


Fig.3 - Fase anaeróbia de um ensaio seguido por RMN *in vivo*: A) evolução do perfil de fósforo; B) espectros de carbono para o mesmo ensaio e C) representação gráfica da variação dos compostos marcados (O fósforo, □ acetato, Δ P(HB/HV).

Após lavagem das células estas foram submetidas a um ciclo de aerobiose, borbulhando-se ar comprimido. Pode-se observar a remoção do fosfato extracelular (fig. 4 A), bem como a passagem da marcação do P(HB/HV) para o glicogénio (fig. 4 B). Em "insert" pode-se constatar o evoluir do P(HB/HV), glicogénio e Pi ao longo do tempo (fig.4 C).

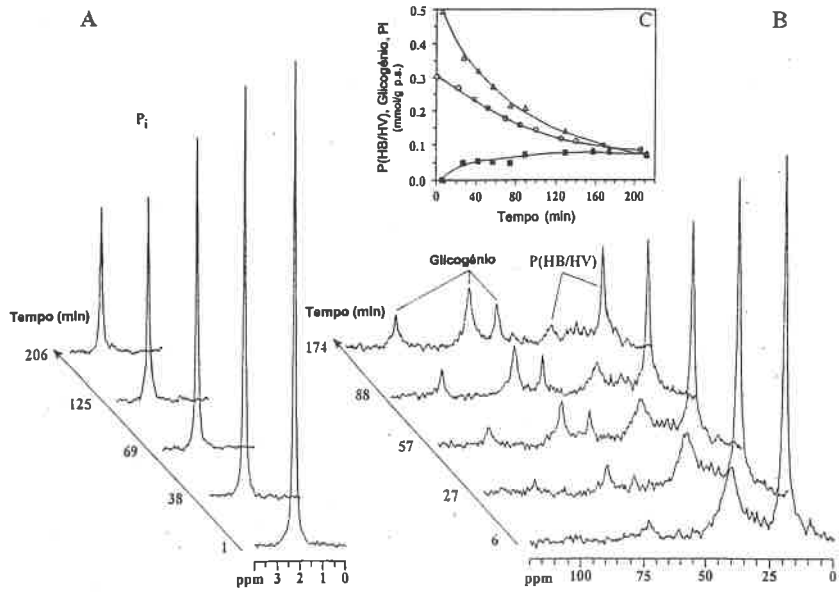


Fig.4 - Fase aerobia de um ensaio seguido por RMN *in vivo*: A) evolução do perfil de fósforo; B) espectros de carbono para o mesmo ensaio e C) representação gráfica da variação dos compostos marcados (O fósforo, Δ P(HB/HV), ■ glicogénio).

As células foram submetidas a uma segunda anaerobiose, adicionando-se no tempo zero acetato não marcado (Fig. 5). Esta experiência permite seguir o consumo de glicogénio bem como a síntese de compostos marcados a partir deste. Esta informação não podia ser obtida na primeira anaerobiose visto o glicogénio não estar enriquecido em ^{13}C e a sua concentração não ser suficiente para se detectar ^{13}C em abundância natural.

Pelo facto de não se observar o pico "a" (fig 5 A) na primeira anaerobiose (fig.3 B) quando o acetato é o único composto marcado, mas ele ser visível na segunda anerobiose, pode concluir-se que as unidades de propionil necessárias à formação de HV tem a sua origem no glicogénio.

Por análise de um extracto celular obtido no fim de uma primeira anerobiose foi observado que a razão HB/HV era de 2.8:1. Com base nestes resultados efectuou-se um balanço ao potencial redox. Assim por cada 65 mol de HV marcadas no grupo metil (CH_3 do valerato - pico "a" fig.

5), observam-se 40 mol HB marcadas também no grupo metil (CH_3 do butirato - pico "b", fig.5).

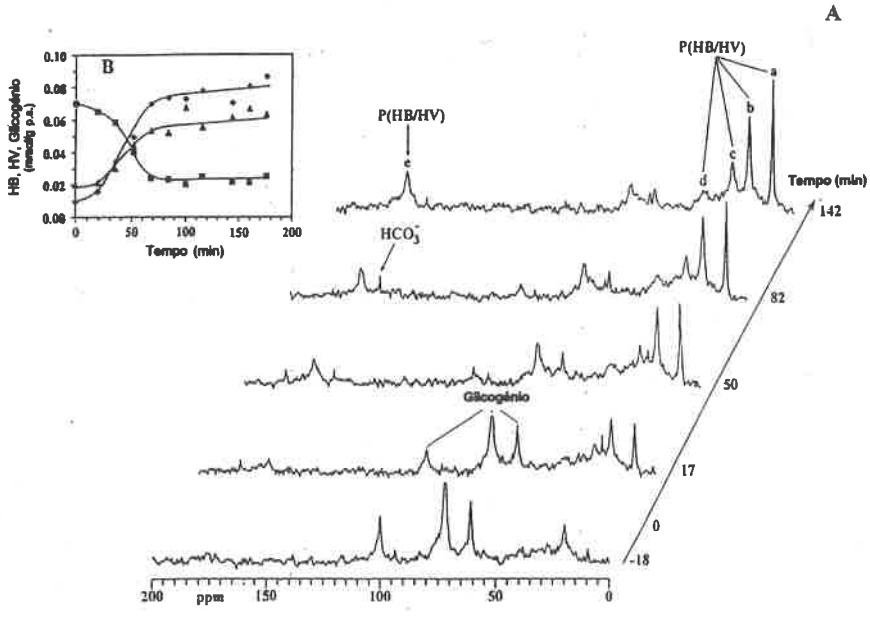


Fig.5 - Segunda anaerobiose de um ensaio seguido por RMN *in vivo*: A) espectros de carbono (a,c- ressonância devida a HV; b- ressonância devida a HB; d,e- ressonância devida a HB e HV) e B) representação gráfica da variação dos compostos marcados (■ glicogénio, ▲ HB, ◆ HV).

Visto todo o HV formado estar marcado no grupo metil e para manter a razão HB/HV, tem de haver um total de 182 mol de HB (22% marcado e 78% provenientes de acetato não marcado). Para formar as 40 mol de HB marcadas são precisos 80 mol de acetil-CoA e 14.3 mol para os acetilos contituintes do HV. Visto o glicogénio ser a fonte de toda a marcação na segunda anaeobiose, 159.3 mol de piruvato marcado, e por consequencia 79.65 mol de glucose tem de ser catabolizados para formar P(HB/HV). Estes valores apresentam um "deficit" de 123.4 mol de equivalentes reductores, o qual tem de provir obrigatoriamente de outra fonte, que não a degradação do glicogénio. A fonte proposta é a degradação de parte do acetil-CoA formado, no ciclo dos ácidos tricarboxilicos. Evidência para esta afirmação podemos encontrar na presença de bicarbonato (fig. 5 A) na segunda anaerobiose.
Todo o metabolismo proposto encontra-se resumido na fig. 6

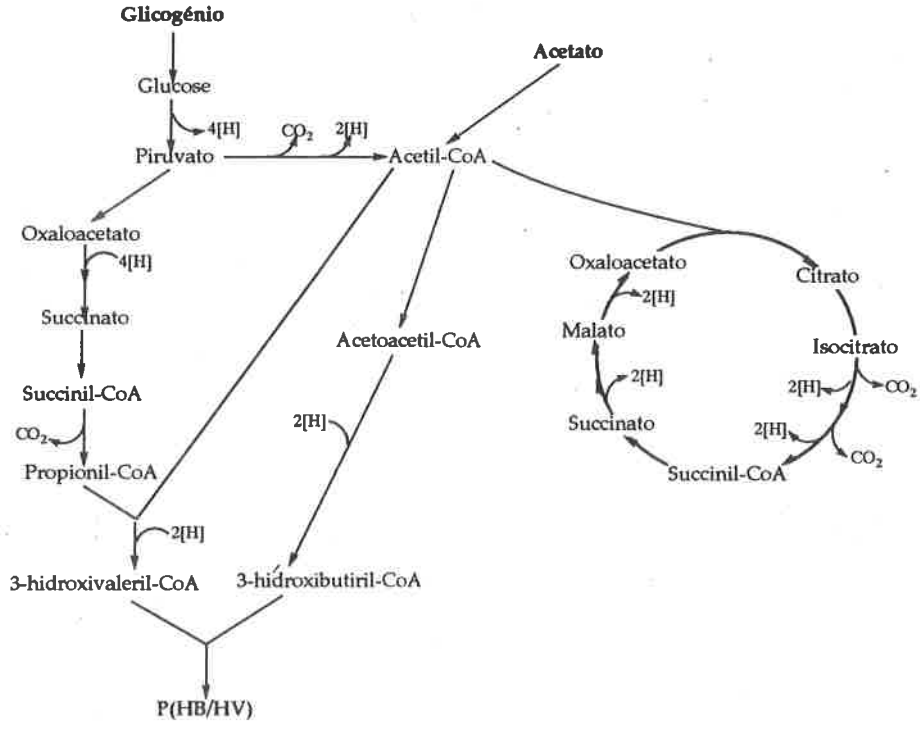


Fig.6 - Esquema metabólico proposto para a remoção biologica de fosfato com base em resultados de RMN ^{13}C.

4 - CONCLUSÕES

Os ensaios realizados em reactor descontinuo sequencial são reprodutiveis em RMN. O RMN *in vivo* provou ser uma técnica extremamente util para estudar a fisiologia celular devido às suas caracteristicas não destrutivas e não invasivas [Lundberg *et al.*, 1990; Santos *et al.*, 1994]. Com o objectivo de estudar o processo de remoção biologica de fosfato utilizou-se esta técnica *in vivo*, recorrendo-se à analise de espectros obtidos por RMN ^{31}P e RMN ^{13}C. A utilização de acetato isotopicamente marcado associado ao RMN ^{13}C, permitiu seguir a marcação deste para o P(HB/HV) e seguidamente para o glicogénio, "*on line*". A remoção e acumulação de fosfato poderam ser seguidas da mesma maneira recorrendo a RMN ^{31}P.

Os resultados obtidos provaram de forma inequivoca o envolvimento do glicogénio no processo de remoção biologica de fosfato. Com base nos

dados obtidos por RMN ^{13}C, foi proposto um modelo metabólico para a produção de polihidroxialcanoatos a partir de acetato e glicogénio. O ciclo dos ácidos tricarboxilicos foi proposto como uma fonte adicional de equivalentes reductores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a comparticipação financeira da Direcção Geral da Qualidade do Ambiente (DGQA) protocolo 90/91 e da Junta Nacional de Investigação Cientifica e Tecnológica. Os autores agradecem ainda as facilidades concedidas pela Estação de Tratamento de Águas Residuais de Beirolas.

BIBLIOGRAFIA

Comeau, Y.; Hall, K.J.; Hancock, R.E. & Oldham, W.K. 1986. Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Res.*, **20**, 1511-1521.

Lundbger, P.; Harmsen, E.; Ho, C. & Vogel, H.J. 1990. Nuclear magnetic resonance studies of cellular metabolism. *Anal. Biochem*, **191**, 193-222.

Mino, T.; Arun, V.; Tsuzuki, Y. & Matsuo,T. 1987. Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in biologial phosphorus removal process, in *Biological phosphate removal from wastewaters, Avances in water pollution control*, Ed. R. Ramadori, Pergamon Press, Oxford, vol. 4, pp 27-38.

Santos, H.; Fareleira, P.; LeGall, J. & Xavier, A.V. 1994. In vivo nuclear magnetic resonance in study of physiology of sulfate-reducing bacteria. *Methods Enzymol.*, **243**, 543-558.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1989. American Public Health Association, 17 th Ed., Washington D. C.

Wentzel, M.C.; Lötter, L.H..; Loewenthal, R.E. & Marais, G.v.R. 1986. Metabolic behaviour of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal - a biochemical model. *Water SA*, **12**, 209-224.

Wentzel, M.C.; Lötter, L.H.; Ekama, G.A.; Loewenthal, R.E. & Marais, G.v.R. 1991. Evalution of biochemical models for biological excess phosphorus removal. *Wat. Sci. Technol.*, **23**, 567-576.

EFICIÊNCIA E PRODUTIVIDADE DO TRATAMENTO POR LAGOAS FOTOSSINTÉTICAS DE ALTA CARGA DE UMA ÁGUA RESIDUAL DE SUINICULTURA

A. L. FERNANDO[1] ; B. MENDES[2] ; J. S. OLIVEIRA[3]

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo o estudo da eficiência do tratamento por Lagoas Fotossintéticas de Alta Carga, de uma água residual de suinicultura, tendo sido igualmente estudada a produtividade do sistema. Os resultados mostraram que o tratamento foi eficiente em termos de remoção de matéria orgânica, azoto, fósforo e de microrganismos indicadores de poluição fecal, apresentando no período de Verão uma maior eficiência. A produtividade das lagoas foi elevada, atingindo valores máximos no Verão e para um tempo de retenção de quatro dias, verificando-se a predominância de bactérias dos géneros *Aeromonas* e *Pseudomonas* e de algas pertencentes ao género *Scenedesmus*. A análise dos resultados demonstrou que a eficiência do tratamento e a produtividade do sistema foram influenciadas pelos factores climáticos. A variação dos tempos de retenção aplicados afectou unicamente a produtividade das lagoas.

PALAVRAS-CHAVE: Lagoas fotossintéticas de alta carga, Albazod

INTRODUÇÃO

As águas residuais de suinicultura constituem, actualmente, em Portugal, uma importante fonte geradora de poluição das águas superficiais e subterrâneas. Em Portugal, a utilização de lagoas fotossintéticas de alta carga (LFAC) no tratamento de efluentes de suinicultura, tem sido objecto de vários estudos experimentais (FERNANDO *et al.*, 1993). Este processo permite não só uma depuração eficiente das águas residuais de suinicultura, mas também a produção de biomassa rica em proteínas, utilizando uma tecnologia de baixo custo energético.

Nas lagoas de alta carga, a matéria orgânica presente, proveniente do afluente a tratar, quer dissolvida quer em suspensão, é decomposta bioquímicamente, e em condições aeróbias, pela acção das bactérias, libertando-se dióxido de carbono, azoto amoniacal e outras moléculas simples. A assimilação pelas algas, de dióxido de carbono e de outros produtos e a utilização de luz solar como fonte de energia, permitem a fotossíntese e a multiplicação algal. Durante o processo fotossintético, as

[1] - Assistente Estagiária; [2] - Professora Associada; [3] - Professor Catedrático
Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2825 Monte de Caparica, Portugal
tel: 2954464 ext. 1701; fax: 2954461

algas libertam oxigénio, o qual permanece dissolvido na água, promovendo, assim, o desenvolvimento bacteriano e consequente decomposição de matéria orgânica adicional. Como resultado desta simbiose entre algas e bactérias, verifica-se a mineralização do efluente, uma eficiente remoção de matéria orgânica e uma elevada produção de biomassa denominada Albazod (SOEDER, 1984).

A avaliação dos riscos para a Saúde Pública, resultantes da descarga, da valorização e reutilização dos efluentes das lagoas fotossintéticas, só é possível após o estudo da eficiência do tratamento, não só em termos de remoção de matéria orgânica e nutrientes, mas também, em termos de redução de microrganismos. Neste contexto, o presente trabalho pretende fornecer um contributo para o estudo da eficiência e produtividade de Lagoas Fotossintéticas de Alta Carga, no tratamento de uma água residual de suinicultura.

MATERIAL E MÉTODOS

O sistema piloto experimental de LFAC utilizado encontra-se instalado a céu aberto na Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica. Este sistema é composto por duas lagoas, que funcionam independentemente, tendo cada uma delas uma área aproximada de 2.6 m^2 e uma profundidade média de 15 cm. Em cada lagoa a massa líquida circula ao longo de um canal de 50 cm de largura e é continuamente agitada por um sistema de pás rotativas a uma velocidade constante de 17 rpm.

As lagoas foram alimentadas continuamente por bombagem da água residual de suinicultura, diluída na proporção de 1/20 com água da torneira. O esgoto utilizado proveio de uma instalação de criação de suínos, a Exploração Suinícola de António Carabineiro, situada na Atalaia, Montijo, e antes de ser diluído e utilizado no sistema piloto era crivado sucessivamente por crivos de 4.00, 0.850 e 0.600 mm de malha.

O estudo experimental foi realizado em dois períodos distintos - o período de Verão, que decorreu entre Abril e Julho de 1994, e o período de Inverno, que decorreu entre Novembro de 1994 e Fevereiro de 1995. Em cada período foram ensaiados vários tempos de retenção: 4, 5, 6 e 7 dias.

Na avaliação da eficiência do tratamento foram utilizadas amostras do afluente (Af.) e dos efluentes (Ef.) das lagoas. Nesta determinação foram executadas as seguintes análises químicas e microbiológicas (STANDARD METHODS, 1985): pH, OD (oxigénio dissolvido), CQO (carência química de oxigénio), CBO_5 (carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias), azoto kjeldahl (N_{Kj}), azoto amoniacal (NH_4^+), fósforo total (P_T), ortofosfatos (PO_4^{3-}), coliformes totais e fecais, *Streptococci* totais e fecais, *Clostridium perfringens* e *Pseudomonas aeruginosa*. A produtividade do sistema foi avaliada através do estudo das espécies biológicas envolvidas (algas e bactérias) e da produção de biomassa (por determinação do peso seco final

(SST), azoto kjeldahl e clorofila *a* (Cl *a*)) (STANDARD METHODS, 1985), nas amostras dos efluentes das lagoas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo experimental efectuado, a redução de matéria orgânica foi medida em termos da CQO e da CBO_5. Quanto à remoção de nutrientes, estudou-se particularmente a remoção de azoto, em termos de redução de azoto amoniacal e azoto Kjeldahl, e de fósforo, em termos de redução de ortofósfatos e de fósforo total.

Os resultados obtidos estão indicados nos Quadros I e II. Os valores indicados, nestes quadros, para a CQO, CBO_5, azoto kjeldahl e fósforo total, dos efluentes das lagoas, foram obtidos por análise da fracção solúvel das amostras, ou seja, após a remoção da biomassa produzida. Sem esta remoção o efluente teria uma concentração em matéria orgânica e nutrientes equivalente ou superior à do afluente.

Quadro I - Resultados obtidos na análise do afluente e dos efluentes das LFAC, no período de Verão

		Tempo de retenção (dias)							
		4.0		5.0		6.0		7.0	
	Af.	Ef.	Rem. (%)	Ef.	Rem. (%)	Ef.	Rem. (%)	Ef.	Rem. (%)
pH	7.5	>10	-	>10	-	>10	-	> 10	-
OD (% sat.)	-	>100	-	>100	-	>100	-	>100	-
CQO (mgO_2/L)	654	142	77.9	139	78.6	115	82.3	105	83.7
CBO_5 (mgO_2/L)	334	48	84.9	41	87.9	33	90.0.	34	89.6
NH_4^+ (mgN/L)	33.1	1.3	95.9	1.1	96.9	0.63	98.1	0.35	98.9
N_{Kj} (mgN/L)	58.9	12.6	78.8	12.6	77.8	11.3	80.6	10.5	82.6
PO_4^{3-} (mgP/L)	16.9	6.1	60.0	4.3	75.3	4.2	74.9	3.4	79.2
P_T (mgP/L)	26	7.4	72	6.3	74	5.8	76	4.9	81

A análise dos resultados apresentados permite afirmar que o tratamento por LFAC, da água residual estudada, remove cerca de 64-84% de matéria orgânica, em relação à CQO, e de cerca de 76-90% de matéria orgânica, em relação à CBO_5, tendo-se obtido uma maior eficiência no período de Verão e para os tempos de retenção de 6 e 7 dias. Verificou-se também que a remoção de matéria orgânica foi superior em termos de CBO_5 do que em termos de CQO.

Em relação à remoção de azoto, os resultados apresentados permitem afirmar que o tratamento remove cerca de 83-99% de azoto amoniacal e de

63-83% de azoto Kjeldahl, tendo funcionado as lagoas com uma maior eficiência no Verão e para o tempo de retenção de 7 dias. Pode também concluir-se que a redução de azoto amoniacal foi superior à redução em azoto Kjeldahl.

Quadro II - Resultados obtidos na análise do afluente e dos efluentes das LFAC, no período de Inverno

	Af.	Tempo de retenção (dias)							
		4.0		5.0		6.0		7.0	
		Ef.	Rem. (%)	Ef.	Rem. (%)	Ef.	Rem. (%)	Ef.	Rem. (%)
pH	7.5	>10	-	>10	-	>10	-	>10	-
OD (% sat.)	-	>100	-	>100	-	>100	-	>100	-
CQO (mgO_2/L)	607	204	66.4	199	67.0	187	68.7	123	79.6
CBO_5 (mgO_2/L)	302	72	76.4	71	77.0	47	84.6	41	86.0
NH_4^+ (mgN/L)	29.8	4.6	83.4	3.4	87.9	5.1	83.7	2.2	93.0
N_{Kj} (mgN/L)	56.1	16.5	69.8	20.3	63.1	14.4	74.5	13.0	77.4
PO_4^{3-} (mgP/L)	15.3	9.1	42.1	8.4	45.4	8.0	47.1	6.7	53.9
P_T (mgP/L)	24	11.3	54	10.5	57	10.0	58	8.6	65

Estes resultados permitem prever que a redução de azoto seja devida não só à decomposição e assimilação de azoto pela biomassa mas também devida à volatilização do amoníaco e de outros compostos de azoto, uma vez que o pH das lagoas foi sempre superior a 9.

No que respeita à remoção de fósforo, o tratamento por LFAC remove cerca de 42-80 % de ortofosfatos e cerca de 54-81 % de fósforo total, tendo-se obtido uma maior eficiência no período de Verão e na aplicação do tempo de retenção de 7 dias. Verificou-se também que a redução de fósforo em termos de fósforo total foi sempre mais elevada do que a redução em termos de ortofosfatos.

A par da actividade biológica (decomposição e assimilação de fósforo pela biomassa), é previsível que a precipitação de sais de fósforo devido ao pH alcalino das lagoas (>9), seja o processo responsável pela redução dos teores em fósforo nas lagoas.

A remoção de microrganismos em LFAC foi estudada em termos de redução de Coliformes totais e fecais, *Streptococci* totais e fecais e ainda de *Clostridium perfringens* e *Pseudomonas aeruginosa*. Estes organismos são considerados como indicadores de poluição fecal e o estudo da sua remoção pode indiciar a capacidade que o tratamento por LFAC tem, de remover microrganismos patogénicos.

Nos Quadros III e IV indicam-se os resultados obtidos ao longo do estudo experimental, para os quatro tempos de retenção utilizados e nos dois períodos de trabalho (Verão e Inverno).

Quadro III - Resultados obtidos (concentrações médias) na análise microbiológica do afluente e dos efluentes das LFAC, no período de Verão (NMP/100 ml)

	Af.	Tempo de retenção (dias)							
		4.0		5.0		6.0		7.0	
		Ef.	Rem %	Ef.	Rem %	Ef.	Rem %	Ef.	Rem %
Coliformes totais	5.2×10^2	2.0×10	91.3	3.5×10	95.6	5.0×10^2	37.5	2.0×10^2	13
Coliformes fecais	6.5×10	1.0×10^0	95.0	2.0×10	81.8	8.0×10	27.3	1.0×10^0	95.0
Streptococci totais	1.8×10^5	1.4×10^4	91.8	2.2×10^4	88.4	2.8×10^4	85.3	2.3×10^4	86.5
Streptococci fecais	1.8×10^5	7.0×10^3	95.9	1.0×10^4	94.7	9.0×10^3	95.3	1.3×10^4	92.4
Clostridium perfringens	1.7×10^5	2.3×10^3	98.6	5.0×10^3	97.1	8.0×10^3	95.3	8.0×10^3	95.0
Pseudomonas aeruginosa	3.0×10^4	2.4×10^3	92.0	3.0×10^3	90.0	2.4×10^3	92.0	2.4×10^3	92.0

Quadro IV - Resultados obtidos (concentrações médias) na análise microbiológica do afluente e dos efluentes das LFAC, no período de Inverno

	Af.	Tempo de retenção (dias)							
		4.0		5.0		6.0		7.0	
		Ef.	Rem %	Ef.	Rem %	Ef.	Rem %	Ef.	Rem %
Coliformes totais	1.7×10	8.3×10	- 388	5.5×10	-224	1.4×10^2	-775	6.1×10	-231
Coliformes fecais	1.7×10	8.3×10	- 388	5.5×10	-224	1.4×10^2	-775	6.1×10	-231
Streptococci totais	1.6×10^5	3.9×10^4	79.5	3.5×10^4	81.6	7.0×10^4	46.2	4.0×10^4	69.2
Streptococci fecais	1.4×10^5	8.0×10^3	95.0	9.6×10^3	94.0	8.4×10^3	93.0	4.7×10^3	96.1
Clostridium perfringens	1.1×10^5	5.3×10^3	94.7	4.1×10^3	95.9	8.3×10^3	93.1	1.2×10^4	90.0
Pseudomonas aeruginosa	1.3×10^4	5.8×10^3	55.4	5.8×10^3	55.4	4.7×10^3	63.8	1.9×10^3	85.4

A análise global dos resultados apresentados (Quadros III e IV), permite afirmar que o tratamento por LFAC é eficiente em termos de redução da carga microbiana, produzindo um efluente de melhor qualidade. Neste caso, os factores climáticos influenciaram as percentagens de remoção dos microrganismos estudados, tendo-se verificado uma maior remoção no período de Verão. A variação dos tempos de retenção não influenciou

significativamente a remoção dos microrganismos, observando-se, no entanto, uma maior remoção da carga microbiana, na aplicação de tempos de retenção mais curtos.

Em relação à produtividade das LFAC, no Quadro V estão indicadas as espécies microbianas (bactérias e algas) que foram identificadas ao longo do estudo experimental, e no Quadro VI, apresentam-se os resultados obtidos em relação à produção de Albazod. Esta produção foi determinada em termos de SST, concentração em azoto Kjeldahl, e concentração em clorofila *a*.

Quadro V - População bacteriana e algal dominante nas LFAC, ao longo do estudo experimental

Bactérias	Algas
Aeromonas hydrophila	*Actinastrum sp.*
Aeromonas sobria	*Ankistrodesmus gracilis*
Aeromonas sp.	*Chlorella oocystioides*
Enterobacter sakazakii	*Closteriopsis sp.*
Enterococcus sp.	*Lyngbia sp.*
Flavimonas oryzihabitans	*Micractinium pusillum*
Flavobacterium meningosepticum	*Scenedesmus acuminatus*
Flavobacterium sp.	*Scenedesmus acutus*
Pseudomonas aeruginosa	*Scenedesmus quadricauda*
Pseudomonas cepacia	*Amphora veneta*
Pseudomonas fluorescens	*Nitzschia comunis*
Pseudomonas sp.	*Nitzschia palea*
Streptococcus sp.	*Nitzschia sp.*
Xanthomonas maltophilia	

Quadro VI - Produtividade média das LFAC, ao longo do estudo experimental

		Tempo de retenção (dias)			
		4.0	5.0	6.0	7.0
SST (g SST / m^2.d)	Verão	28	21	18	14
	Inverno	15	14	9.4	7.3
N_{Kj} (g N_{Kj} (N) / m^2.d)	Verão	1.5	1.2	0.93	0.74
	Inverno	1.4	1.3	0.76	0.66
Cl *a* (mg Cl *a* / m^2.d)	Verão	51	59	44	42
	Inverno	49	47	23	32

No que respeita às espécies bacterianas presentes nas lagoas, verificou-se sempre a predominância dos géneros *Aeromonas* e *Pseudomonas*. Em relação à população algal encontrada, o género *Scenedesmus* foi sem dúvida a espécie predominante, especialmente e acentuadamente quando eram aplicados nas lagoas tempos de retenção de 4 ou 5 dias. A identificação das diatomáceas *Amphora* e *Nitzschia* verificou-se quando foi analisada a biomassa localizada nas pás das lagoas.

Em relação à produção de biomassa (Albazod), os resultados mostram que o sistema foi mais produtivo no período de Verão do que no período de

Inverno, verificando-se, também, que a modificação do tempo de retenção aplicado afectava significativamente a produtividade das lagoas. Esta foi mais elevada para 4 ou 5 dias de tempo de retenção.

CONCLUSÕES

As lagoas fotossintéticas de alta carga são um sistema de tratamento relativamente estável e eficaz, em termos de redução de matéria orgânica, azoto, fósforo e microrganismos indicadores de poluição fecal. O processo é afectado pelas condições climáticas, nomeadamente pela intensidade de radiação luminosa e pela temperatura, mostrando-se significativamente mais eficiente no período de Verão.

O sistema de LFAC proporciona uma elevada produtividade de biomassa, que é signifivativamente influenciada quer pela variação dos factores climáticos quer pela variação do tempo de retenção. Com efeito, este sistema é mais produtivo no período de Verão e quando são aplicados 4 ou 5 dias de tempo de retenção.

As lagoas fotossintéticas de alta carga constituem, portanto, um tratamento biológico viável e extremamente interessante, que ao ser aplicado a águas residuais ricas em matéria orgânica, como as de suinicultura, diminuem a carga poluente e ainda produzem uma biomassa que pode ser valorizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA; AWWA; WPFC. 1985. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 16th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington D.C.

FERNANDO, A. L.; KAIZELER, I.; OLIVEIRA, J. S. 1993. Tratamento de águas residuais de suinicultura por lagoas fotossintéticas de alta carga - Valorização da biomassa. VI Encontro Nacional de Saneamento Básico, 6-8 Outubro, Escola Superior de Tecnologia, Instituto Politécnico de Setúbal, Setúbal.

SOEDER, C. J. 1984. Aquatic bioconversion of excrements in ponds. In: *Animals as waste converters*. E. H. Ketelaars & S. B. Iwema (Eds.), PUDOC, Wageningen, p. 130-136.

REMOÇÃO DE NITRATOS USANDO UM REACTOR BIOLÓGICO COM MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL

A. M. BARREIROS[1], M. A. M. REIS[2], J. P. S. G. CRESPO[2]

RESUMO

Utilizou-se um reactor acoplado a um módulo de microfiltração tangencial, numa configuração de fibras ocas com membranas de polisulfona. O reactor foi operado em contínuo com um tempo de residência hidráulico de 2.5 h e de 1.25 h. Foram utilizadas concentrações de nitrato de 100 $mgNO_3/l$ ou de 200 $mgNO_3/l$. O microrganismo utilizado foi uma cultura pura de *Pseudomonas fluorescens,* em meio mineral quimicamente definido e suplementado com acetato como fonte de carbono. O reactor foi operado a pH = 7.0 e à temperatura de 28 ºC. Obteve-se uma elevada taxa de remoção de nitrato e uma concentração de nitrato e nitrito residual vestigiária, abaixo dos valores recomendados.

Palavras chaves: Desnitrificação biológica, Microfiltração tangencial, Bioreactor, Membranas

1. INTRODUÇÃO

Em consequência da utilização excessiva de fertilizantes e da emissão de efluentes domésticos e agro-industriais não tratados, a concentração de nitrato em águas superficiais e subterrâneas tem vindo a aumentar.

Em Portugal a poluição de águas de abastecimento público por nitratos atinge proporções preocupantes, particularmente nos distritos de Faro e Beja onde se registam concentrações superiores ao valor máximo admissível (50 $mgNO_3/l$) [1] estabelecido pela legislação em vigor para águas potáveis (Decreto Lei 74/90 de 7 de Março).

1 - Escola Superior de Tecnologia / Instituto Politécnico de Setúbal, R. do Vale de Estefanilha, 2900 Setúbal, Tel: (065)761621, ext: 6259, Fax: (065)721869
2 - Faculdade de Ciencias e Tecnologia / UNL Dep Química 2825 Monte de Caparica
Tel: (01)2954464 ext: 0919 ou 0917,.Fax: (01)2941517
A.M.Barreiros (E-mail: amb@helium.fct.unl.pt) Professora Adjunta
J.P.S.G.Crespo (E-mail: jgc @helium.fct.unl.pt), M.A.M.Reis (E-mail: amr@helium.fct.unl.pt) Professores Auxiliares

Embora tenham sido desenvolvidos vários processos com o objectivo de eliminar nitrato, a remoção biológica é o método que apresenta maiores índices de eficiência e maior selectividade para o nitrato.

A desnitrificação biológica baseia-se na capacidade de certos organismos, em condições anaeróbias, reduzirem o nitrato a azoto molecular, utilizando uma fonte de carbono como dador de electrões. A redução de nitrato a azoto molécular é um processo sequêncial em que os intermediários (nomeadamente o nitrito) se podem acumular no meio. O ião nitrito é 370 vezes mais tóxico que o nitrato tendo a concentração máxima em águas potáveis sido fixada em 0.1 mgNO_2/l (Decreto Lei 74/90 de 7 de Março). A contaminação microbilógica da água tratada é a maior desvantagem do processo convencional de desnitrificação biológica exigindo o seu tratamento subsequente.

A utilização de reactores de membrana garante a retenção completa da cultura desnitrificante no interior do reactor, evitando a contaminação biologica da água tratada, tornando possível operar o sistema com baixos tempos de residência hidráulico e garantindo a obtenção de elevada concentração celular no bioreactor. Por esta razão é possível obter uma elevada velocidade de remoção do nitrato, o que permite diminuir substancialmente o volume do reactor. O principal problema da utilização de reactores de membrana com recirculação celular é a diminuição do fluxo de permeado ao longo do tempo.

O objectivo deste estudo consistiu em avaliar o desempenho do reactor de recirculação celular, aplicado à desnitrificação biológica, quando operado com elevadas concentrações de nitrato e a baixos tempos de residência hidraúlico. Pretendeu-se ainda determinar o perfil de fluxo de permeado ao longo do tempo de operação do reactor e o seu valor de estabilização. Este valor deverá ser elevado, de modo a garantir longos periodos de operação sem necessidade de paragem para lavagem da membrana, e minimizar a área de membrana necessária, diminuindo assim os custos de investimento do processo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Microorganismo e meio de cultura

O microorganismo utilizado foi uma cultura pura de *Pseudomonas fluorescens* biótipo II (ATTCC 17822), que cresceu em condições anóxicas,

num meio mineral previamente seleccionado e suplementado com nitrato e acetato, a pH = 7 e à temperatura de 28 ºC. O meio foi preparado com quatro soluções distintas, esterilizadas separadamente e misturadas após arrefecimento, para evitar a precipitação dos sais.

Meio: meio A: KNO_3, C_3HCOOK, KH_2PO_4, 2.44 g/l, Na_2HPO_4, 1.52 g/l; meio B: $MgSO_4$ $7H_2O$, 0.2 g/l, $(NH_4)_2SO_4$, 0.5 g/l e $CaCl_2$, 0.05 g/l; meio C: (meio basal) $FeSO_4$ $7H_2O$, 0.5 g/l e EDTA, 0.2 g/l; meio D: (meio de micro nutrientes $ZnSO_4$ $7H_2O$, 0.1 g/l, $MnCl_2$ $4H_2O$, 0.03 g/l, H_3BO_3, 0.3 g/l, $CoCl_2$ $6H_2O$, 0.2 g/l, $CuCl_2$ $2H_2O$, 0.01 g/l, $NiCl_2$ $6H_2O$, 0.02 g/l, Na_2MoO4 $2H_2O$, 0.03 g/l.

O meio B, C e D não sofreram alterações ao longo dos vários ensaios, no meio A a concentração do nitrato foi sendo alterada de acordo com o valor pretendido (100 ou 200 $mgNO_3/l$). A concentração de acetato na alimentação acompanhou a variação do valor de nitrato de forma a ficar em de excesso, mantendo no entanto, o valor residual igual em todos os ensaios.

2.2. Configuração do Reactor

A figura 1 representa o esquema do reactor de recirculação celular. Este sistema é constituído por um reactor acoplado a um módulo de microfiltração tangencial.

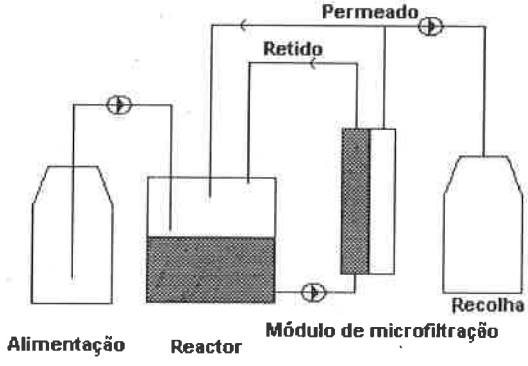


Fig 1 - Reactor de recirculação celular com membrana de microfiltração tangencial

O meio reaccional circula tangencialmente sobre a superfície das membranas, obtendo-se uma corrente de permeado livre de células e uma corrente de retido (contendo células) que é reintroduzida no reactor.

Foi utilizado um módulo de membranas de polisulfona com configuração de fibras ocas. O módulo tem 40 fibras de 25.5 cm, com um diâmetro interno de 1 mm, e uma área superficial de 0.032 m^2. As membranas possuem um limite de corte de 500 KDalton.

2.4. Métodos analíticos

A determinação da concentração de nitrato e de nitrito foi efectuada por analise de fluxo segmentado. A detecção de nitrito baseia-se na reacção colorimétrica com N-(1-naftil-etilenodiamina) após diatozação com sulfanilamida [2]. O nitrato foi analisado separadamente após redução a nitrito por intermédio de uma reacção com hidrazina.

A determinação de acetato foi efectuada por cromatografia líquida de alta pressão, usando uma coluna de fase reversa (Hamilton PRP-X300) e um detector de índice de refracção.

A determinação da concentração celular foi efectuada medindo a densidade óptica a 500 nm e comparando com uma curva de calibração obtida previamente, de densidade óptica em função do peso seco celular.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O reactor de recirculação celular foi operado a dois tempos de residência hidráulico: 2.5 e 1.25 h. Para cada tempo de residência hidráulico o reactor foi alimentado com duas concentrações de nitrato: 100 e 200 mg/l

Na figura 2 está representada a variação de nitrato e de nitrito ao longo do tempo de operação, para um tempo de residência hidráulico de 2.5 h e concentração de nitrato na alimentação de 200 mgNO_3/l.

Os resultados obtidos mostram que o nitrato é reduzido rápidamente e, após 50 horas de operação, atinge valores estáveis e inferiores aos recomendados pela legislação em vigor. Neste periodo de estabilidade a velocidade volumétrica de remoção de nitrato foi de 79.9 mg NO_3/l h. Nas primeiras 50 horas de operação do reactor, o nitrito acumula-se em

consequência da elevada concentração de nitrato. Após a exaustão do nitrato a concentração de nitrito decai para valores inferiores aos maximos admissíveis (figura 2 b)). A acumulação transitória de nitrito pode ser minimizada se no arranque do processo o reactor for operado a tempos de residência hidráulicos mais elevado, sendo ajustado ao valor pretendido quando a concentração de nitrito no reactor for baixa..

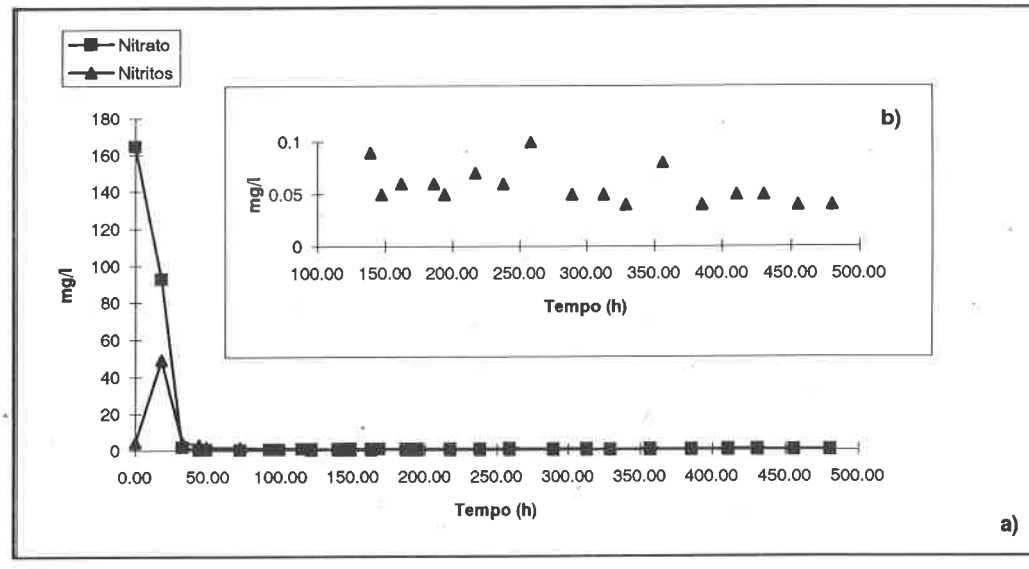


Fig. 2: **a)** Variação da concentração de nitrato e de nitrito, ao longo do tempo de operação para TRH = 2.5 h e concentração de nitrato na alimentação de 200 mg NO_3/l; **b)** Ampliação da escala da concentração de nitrito da figura 2 a)

Na figura 3 está representada a evolução da concentração de nitrato e de nitrito para um tempo de residência hidráulico de 1.25 h e uma concentração de nitrato na alimentação de 200 mgNO_3 /l. Verifica-se que a variação da concentração de nitrato e de nitrito ao longo do tempo é idêntica à observada nas condições anteriores (figura 2), atingindo-se valores de concentração de nitrato e de nitrito abaixo dos recomendados. A velocidade volumétrica de remoção de nitrato após 50 horas de operação foi de 159.7 mgNO_3/l h

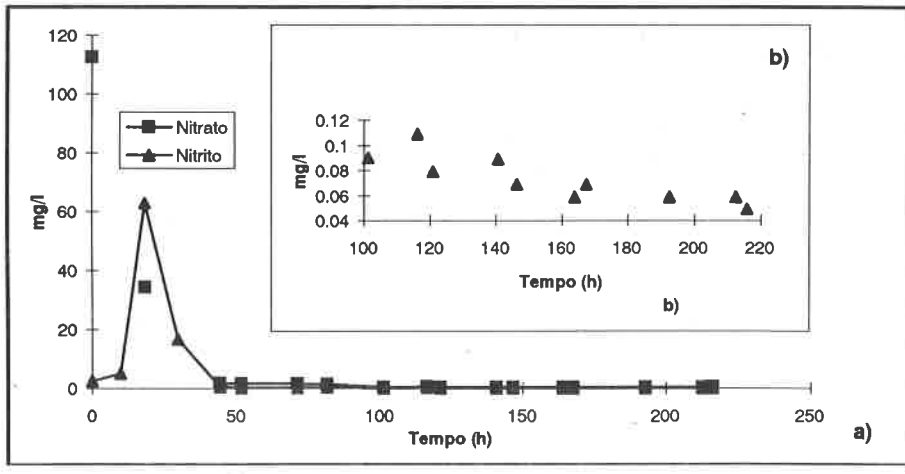


Fig. 3: **a)**Variação da concentração de nitrato e de nitrito, ao longo do tempo de operação para TRH = 1.25 h e concentração de nitrato na alimentação de 200 mg NO_3/l; **b)** Ampliação de escala de concentração de nitrito da figura a)

Em todos os ensaios efectuados mediu-se o fluxo de permeado ao longo do tempo, com se pode observar no gráfico da figura 4.

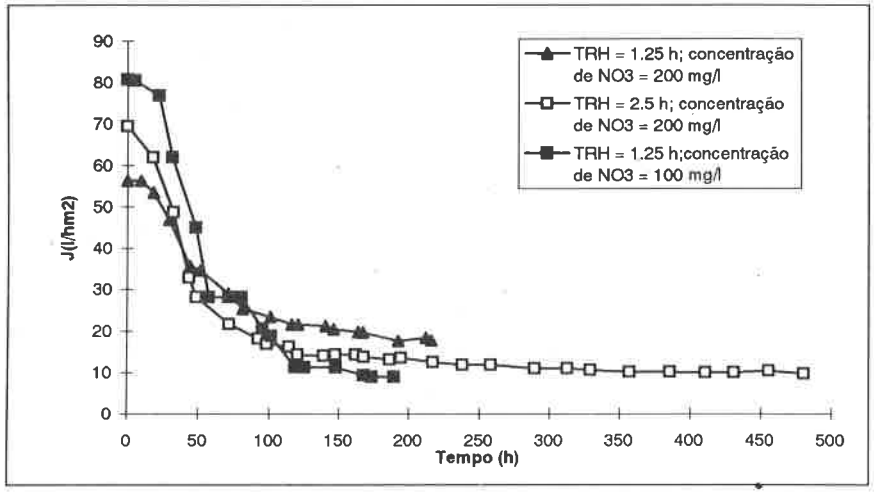


Fig. 4: Evolução do fluxo de permeado ao longo do tempo de operação do reactor

Observa-se uma queda de fluxo do permeado ao longo do tempo de operação, de um modo mais acentuado no início e com tendência a estabilizar após cerca de 100 horas de operação. A queda rápida do fluxo é uma consequência da deposição de células e de macromoléculas nos poros da membrana formando uma camada cuja espessura vai estabilizando.

O valor de estabilização do fluxo deverá ser elevado, de modo a garantir longos periodos de operação sem necessidade de paragem para lavagem da membrana. A optimização do fluxo de permeado deve envolver conhecimento dos mecanismos de colmatação da membrana, de modo a permitir definir as estratégias de operação que minimizem este fenómeno. Uma das soluções possíveis consiste em utilizar um sistema de descolmatação com fluxo de permeado em sentido reverso ("backwashing"), durante a operação.

4. CONCLUSÃO

Tendo em conta os resultados obtidos pode concluir-se que:

- Utilizando um reactor biológico com recirculação celular consegue-se uma elevada taxa de remoção de nitrato sem contaminação biológica da água tratada;

- É possível operar o reactor a um tempo de residência hidráulico baixo (TRH = 1.25h), obtendo-se elevadas efeciências de remoção de nitrato, o que conduz a uma minimização do volume do reactor para o tratamento de elevados caudais de efluentes com teores elevados em nitrato.

- Após 100 horas de operação o valor do fluxo de permeado estabiliza. No entanto, este valor deverá ser superior ao obtido experimentalmente de forma a minimizar a área necessária de membrana e, consequentemente, os custos de investimento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pela JNICT através do projecto nº PEAM/C/TAI/303/93

BIBLIOGRAFIA

[1] Borrego, C.; Santana, F; Santos, F. D.; Santos, J. F.; "Livro Branco sobre o Estado do Ambiente", Ministério do Ambiente e Recursos Naturais, Lisboa 1991, Portugal

[2] Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1975), Vol 1 America Public Health Association, 14th ed Washington, EUA

ELIMINAÇÃO DO CRÓMIO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CURTUMES COM RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

R. A. R. BOAVENTURA[1], V. M. BELEZA[2] e M. F. ALMEIDA[3]

Resumo: Alguns resíduos sólidos industriais, como as lamas obtidas no processo de produção do acetileno a partir do carboneto de cálcio, apresentam propriedades alcalinas e podem, por isso, ser utilizados como precipitantes do crómio (III) de efluentes da indústria de curtumes. Com base neste princípio foi desenvolvido um processo de remoção do crómio (III) dos banhos esgotados de curtume em que aquele ião é precipitado sob a forma de hidróxido de crómio e posteriormente separado por filtração. O precipitado separado é atacado com ácido sulfúrico, recuperando-se assim sulfato de crómio que, eventualmente, pode ser utilizado no curtume. Deste processo global resulta, além da solução de sulfato de crómio, um resíduo sólido constituído por sulfato de cálcio, muito menos agressivo para o ambiente do que os que lhe deram origem, e um efluente líquido cuja concentração de crómio pode ser inferior ao limite imposto pelo Dec.- Lei 74/90 de 7 de Março. Aquela concentração depende das condições de operação, verificando-se que, embora o tamanho das partículas que constituem a lama condicione a cinética do processo, sendo a velocidade da reacção o factor controlante, a temperatura e a quantidade de lama adicionada são variáveis decisivas.

Palavras - chave: Resíduo; curtume; crómio; remoção; cinética.

1 - INTRODUÇÃO

A indústria de curtumes apresenta-se como um sector de grande impacte no meio ambiente, produzindo quantidades importantes de resíduos nos estados sólido e líquido. As operações a que as peles são submetidas, quase todas em fase aquosa, resultam na solubilização parcial de proteínas e subsequente incorporação, juntamente com o excesso de reagentes utilizados no processo, no efluente líquido.

1 - Doutor em Engenharia Química. Investigador Principal, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Rua dos Bragas. 4099 PORTO CODEX
2 - Engenheiro Químico. Equiparado a Professor Adjunto. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Rua de S. Tomé. 4200 PORTO. tel. 02 - 8330336. fax 02 - 821159
3 - Doutor em Engenharia Metalúrgica. Professor Auxiliar. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Rua dos Bragas. 4099 PORTO CODEX

O curtume de uma tonelada de peles de bovino produz entre 15 e 70 m^3 de efluente líquido. Na tabela I apresentam-se as cargas poluidoras típicas de um efluente de uma fábrica de curtume ao crómio. Nesta tabela destaca-se a presença de importantes quantidades de crómio resultante do excesso de sais de crómio usados no curtume.

Tabela I - Cargas poluidoras típicas de uma unidade de produção de curtume ao crómio (adaptado de: Aloy et al., 1976; Combes e Aloy, 1993)

Parâmetro	Carga poluidora kg/ton de pele
CBO_5	75 - 90
CQO	200 - 230
Sólidos em suspensão totais	250 - 300
Sulfuretos	6 - 8
Azoto Kjeldahl	11 - 12
Crómio total	6 - 15

Nas duas últimas décadas tem sido feito um enorme esforço para reduzir aquelas cargas, quer usando matérias primas menos agressivas em termos ambientais (Combes e Aloy, 1993; Rajamani et al., 1992; Srivastava et al., 1991), quer utilizando-as de forma mais eficaz (Greenberg, 1992). Medidas deste tipo podem conduzir a reduções da ordem dos 50% na carga poluidora (Combes e Aloy, 1993; Duarte et al., 1993; Pashotan et al., 1993).

No método clássico de curtume ao crómio apenas 60% do crómio aplicado é incorporado no produto final. Os restantes 40% são rejeitados nos resíduos sólidos e no efluente líquido. A redução da descarga deste metal é uma necessidade imperiosa (Covington et al., 1993; Gauglhofer, 1991; Macchi et al., 1991; Rajamani et al., 1992). Este objectivo tem vindo a ser tentado por quatro métodos distintos: 1) substituição por sais de outros metais; 2) aumento da sua fixação; 3) reutilização dos banhos esgotados, e 4) recuperação e reciclagem do crómio presente dos banhos esgotados.

A substituição dos sais de crómio não tem recebido aceitação por razões que se prendem com a qualidade do produto final (Gauglhofer,1991; Heidman,1991, Langlais, 1991; Rutland, 1991). Além disso, não é garantido que a substituição do crómio por outras substâncias seja positiva em termos ambientais.

A melhoria na fixação do crómio, a reutilização de banhos esgotados e a recuperação e reciclagem do crómio têm obtido considerável sucesso, garantindo diminuições no consumo de sais de crómio que poderão atingir os 45% (Langerwerf, 1985; Srivastava et al., 1991).

Diversas bases, como o hidróxido de sódio, carbonato de sódio, óxido e hidróxido de cálcio e óxido de magnésio, têm sido utilizadas para

precipitação do Cr^{3+}, sob a forma de hidróxido, de banhos esgotados de curtume (Eilbeck et al., 1992; Langerwerf, 1985; Rajamani et al., 1992). O precipitado obtido pode ser desidratado e posteriormente tratado com ácido sulfúrico, resultando uma solução de sulfato de crómio utilizável em curtume (Gauglhofer, 1991).

A recuperação e reciclagem do crómio é um método já introduzido em Portugal. No sistema de Alcanena, que recolhe e trata as águas residuais das fábricas de curtume da área (85% das unidades do país, representando 65% da produção nacional de couro) (Marques, 1993), a estação de tratamento dispõe de uma unidade de recuperação de crómio. Nesta, os banhos esgotados de curtume ao crómio, recolhidos separadamente em cisterna, são submetidos a um processo de precipitação do crómio por meio de hidróxido de sódio. A solução de sulfato de crómio obtida é devolvida aos utilizadores.

Existem alguns resíduos alcalinos que poderão ser utilizados na precipitação do crómio (III). De entre eles destacámos as lamas da produção de acetileno que contêm cerca de 30% (base húmida) de hidróxido de cálcio. Em Portugal, e na produção de acetileno, produzem-se anualmente cerca de 20.000 ton destas lamas (37% de sólidos). Sendo a deposição difícil, a sua utilização na recuperação de crómio apresenta excelentes perspectivas. Estimando-se que anualmente se rejeitam, em banhos esgotados, cerca de 1.050 ton de crómio (III), na recuperação deste metal podem ser ser consumidas 7.500 ton/ano de lamas, isto é, cerca de 40% da produção actual.

2 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Caracterização do banho esgotado de curtume

No processo de produção de couro ao crómio, as peles, após diversos tratamentos prévios, são curtidas num banho contendo sais básicos de crómio. Em geral, o curtume é realizado com uma quantidade de sal de crómio equivalente a 10-12% do peso em tripa. No curtume de alto esgotamento o banho de curtume inclui aditivos (compostos aminados, sílico-aluminatos de sódio, etc) que promovem a fixação do crómio. Neste processo reduz-se notavelmente a concentração de crómio no banho esgotado. No tabela II apresenta-se a caracterização química de um dos banhos de curtume de elevado esgotamento usados no desenvolvimento experimental. Como se pode verificar, esta descarga é caracterizada pela sua elevada salinidade (com destaque para a presença de elevada quantidade de sulfatos), pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e de crómio.

Tabela II - Caracterização química de um banho esgotado de curtume de elevado esgotamento

Parâmetro	
pH, escala de Sorënsen, a 25º	3,7
CBO5, mg O2/L	3300
Sólidos totais, g/L	70,7
Sólidos totais fixos , g/L	64,2
Sólidos totais voláteis, g/L	6,5
Cloretos, g Cl/L	17,3
Sulfatos, g SO4/L	24,7
Crómio total, g Cr/L	2,9
Ferro total, mg Fe/L	12,1

2.2 - Caracterização das lamas resultantes da produção de acetileno

Estequiometricamente, na reacção de produção do acetileno a partir do carboneto de cálcio resultam 2,8 kg de hidróxido de cálcio por kg de acetileno obtido. Como no processo industrial se usa um excesso de água para controlar a temperatura e aumentar o grau de conversão da reacção, obtém-se, além do acetileno, uma suspensão aquosa de hidróxido de cálcio e impurezas. A natureza das impurezas depende da matéria prima utilizada, e, além do carboneto de cálcio não reagido, foram detectados (Brás, 1993; Almeida, 1995), entre outros, os seguintes elementos: bário, crómio, antimónio, cobre, zinco, titânio e ferro. A presença destes elementos nas lamas torna a sua deposição problemática. Para a sua utilização como base para a precipitação, as lamas utilizadas nos diversos ensaios apresentaram os seguintes teores de bases: carbonatos: 0,10 g CaCO3/g de lama seca; hidróxidos: 1,05 g CaCO3/g de lama seca.

As lamas utilizadas no presente trabalho foram secas em estufa a 105ºC e posteriormente moídas. Como as dimensões das partículas condicionam a cinética dos diferentes processos em que estejam envolvidas, as lamas secas e moídas foram classificadas por crivagem. As fracções consideradas são indicadas na tabela III e referidas por LPA (**L**amas da **P**rodução de **A**cetileno) e pelo número do peneiro que a reteve.

Tabela III - Identificação das amostras de LPA utilizadas no presente trabalho

Amostra	Peneiro superior,mesh	Peneiro inferior, mesh	Diâmetro médio, mm
LPA 48	35	48	0,356
LPA 65	48	65	0,257
LPA 100	65	100	0,178
LPA 150	100	150	0, 126
LPA 200	150	200	0, 089

2.3 - Ensaios de recuperação do crómio (III)

Para cada fracção de lamas secas e moídas foram realizados ensaios de precipitação aplicando doses de 5, 6, 7, 8, 9 e 10 g/L de banho esgotado de curtume. As suspensões mantiveram-se agitadas durante 2 horas; posteriormente às suspensões foram mantidas em repouso, durante 20 horas, para sedimentação. Medido o volume de lamas obtido, procedeu-se à filtração das suspensões após se ter ressuspendido a lama decantada. Os filtrados, nos quais se mediu o crómio total, foram rejeitados. As tortas de filtração foram secas a 105ºC e pesadas. Posteriormente, foram atacadas com ácido sulfúrico, durante cerca de 7 horas, para recuperação do crómio (III) como sulfato.

Na figura 1 representa-se, para cada amostra, o residual de crómio no filtrado em função da dose de lamas secas.

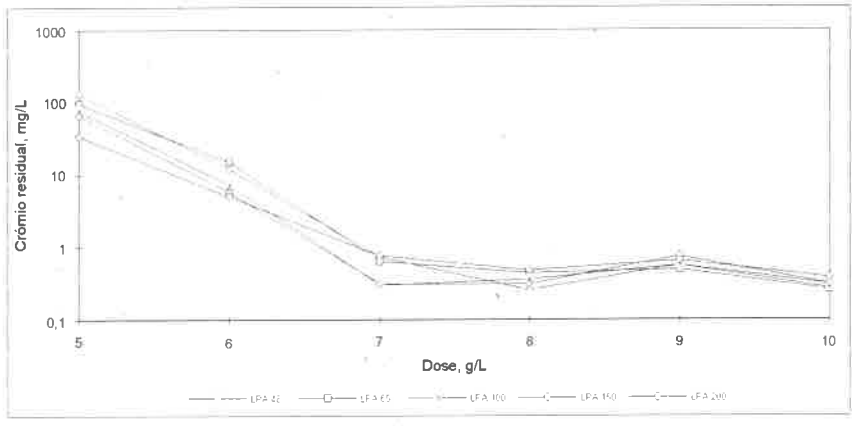


Figura 1 - Crómio residual nos filtrados obtidos nos ensaios de precipitação do crómio (III)

Verifica-se, que, para doses superiores a 7 g/L o residual de crómio é inferior ao estipulado no Decreto-Lei 74/90 de 7 de Março e na Portaria 512/92 de 22 de Junho. Verifica-se ainda que para as doses de 5 e 6 g/L o residual de crómio no filtrado diminui com o diâmetro médio das partículas, mostrando que o processo de adsorção de complexos de crómio nas partículas presentes na suspensão contribui para a eliminação daquele metal do banho esgotado de curtume. O mesmo pode ser verificado se compararmos os consumos reais de ácido sulfúrico e os que teóricamente se verificariam se o crómio tivesse sido totalmente removido sob a forma de hidróxido de crómio e tendo em consideração a estequiometria das reacções envolvendo o hidróxido de crómio e o hidróxido de cálcio. Na figura 2 representam-se esses consumos para a fracção LPA 100.

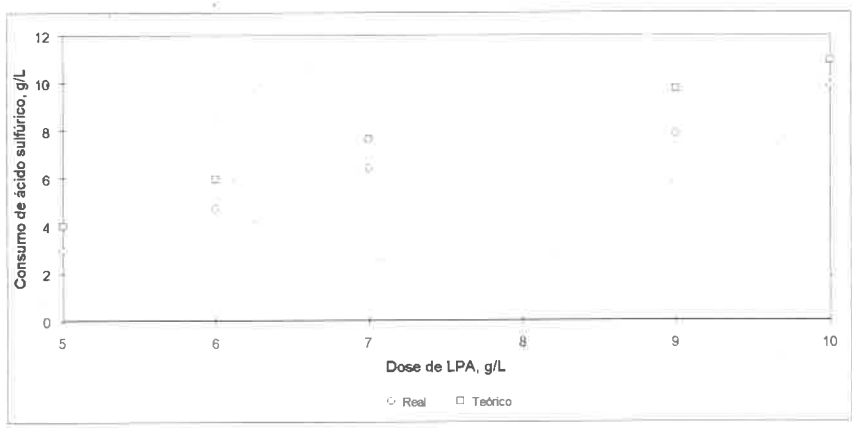


Figura 2 - Consumos teórico e real de ácido sulfúrico para recuperação do crómio (III).

2.4 - Cinética da remoção do crómio (III) do banho esgotado de curtume

Nos ensaios de cinética da remoção do crómio (III) procurou-se determinar a influência da temperatura e do tamanho das partículas da lama seca da produção de acetileno. Realizaram-se, portanto, experiências a 15, 20, 25, 30 e 35ºC, com três fracções granulométricas, partindo de um banho esgotado com 2467 mg Cr/L. Os resultados obtidos a 15ºC e 35ºC são representados, a título de exemplo, nas figuras 3 e 4. Verifica-se que a remoção de crómio do banho é mais rápida para temperaturas mais elevadas e para partículas de menor dimensão.

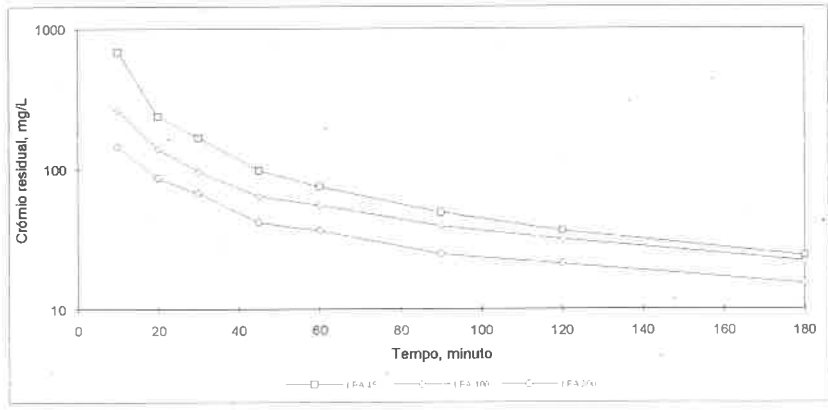


Figura 3 - Resultados dos ensaios de cinética de remoção do crómio (III) do banho esgotado de curtume realizados a 15ºC

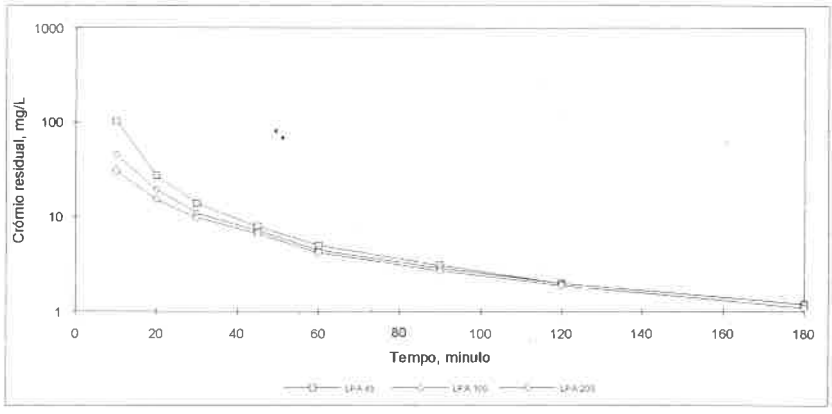


Figura 4 - Resultados dos ensaios de cinética de remoção do crómio (III) do banho esgotado de curtume realizados a 35ºC

A análise dos resultados experimentais permitiu verificar que o processo de remoção do crómio pode ser descrito por um modelo do tipo núcleo não reagido em que o processo global é controlado pela velocidade da reacção química e pode ser traduzido pela seguinte equação de velocidade:

$$-\frac{d|Cr^{3+}|}{dt} = (4\pi)^{-0,11} kr^{-0,22} |Cr^{3+}|^2 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

em que r é o raio médio das partículas de uma dada fracção granulométrica, e k a constante cinética, $(\text{mole } L^{-1})^{-1}\ m^{0,22}\ s^{-1}$.

3 - CONCLUSÕES

O trabalho experimental desenvolvido permitiu verificar que as lamas da produção de acetileno apresentam-se como um excelente material para a remoção do crómio (III) de banhos esgotados de curtume e sua posterior recuperação sob a forma de uma solução de sulfato de crómio. Tendo em conta os resultados experimentais e partindo de um banho esgotado de curtume com cerca de 2,5 g de Cr/L, o processo tecnológico consistirá nas seguintes etapas:

I - reacção de precipitação do hidróxido de crómio num reactor por partidas e com agitação apropriada. Condições: dose de lamas secas da produção de acetileno: 8g/L; diâmetro médio das partículas da lama seca da produção de acetileno: ≤0,356 mm; temperatura do meio reaccional: ≥ 35ºC; tempo de reacção para se obter uma concentração final no banho inferior a 2,0 mg de Cr/L: ≥ 120 minutos;

II - filtração da suspensão obtida em filtro prensa com recolha das lamas desidratadas;

III - Mistura das lamas recolhidas com uma solução de ácido sulfúrico num reactor por partidas e com agitação apropriada. Condições: dose de ácido sulfúrico concentrado: 7,4 g por cada litro de banho esgotado de curtume tratado em I; volume de água para preparação da solução de ácido sulfúrico: 0,4 L por cada litro de banho tratado em I; temperatura do meio reaccional: $\geq$ 25ºC; tèmpo de reacção; $\geq$ 420 minutos.

IV - filtração da suspensão obtida em III em filtro prensa com 2 lavagens da torta; consumo de água por lavagem: 0,4 L por cada litro de baesgo tratado em I; as águas de lavagem são recolhidas em tanques apropriados; a água da segunda lavagem será utilizada para a primeira e a desta para preparação da solução de ácido sulfúrico a usar no processo de ataque dos precipitados contendo hidróxido de crómio.

Do processo resultará uma lama composta, predominantemente, por sulfato de cálcio. Actualmente estão a ser realizados estudos para condicionamento deste resíduo.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Gasin, Gases Industriais, SA, e à NEIC, Nova Empresa de Curtumes, SA, todas as facilidades concedidas, em particular a cedência das matérias primas utilizadas neste trabalho.

6 - BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, M. F., BRÁS, I. P., RIBEIRO, L. F. 1995. *Obtenção de Materiais de Construção a Partir de Lamas da Produção de Acetileno*. 7º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais, Aveiro

ALOY, M., FOLACHIER, A., VULLIERMET, B. 1976. *Tannerie et Pollution* Centre Technique du Cuir, Lyon. 342 pp.

BRÁS, I. P. L. 1993. *Caracterização do Resíduo Resultante da Produção de Acetileno e Estudo de Alternativas da sua Utilização*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto /Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto

COMBES, J. F., ALOY, M. 1993. *Les Technologies Propes: Point sur les Materiels et Produits de Tannerie*. APEMETA, Aveiro

COVINGTON, A. D., SYKES, R. L., BARLOW, J. R., WHITE, E. T. 1983. A Practical Chrome Recovery System Using Magnesium Oxide. *Journal of the Society of the Leather Technologists & Chemists* **5**. 5 - 12

DUARTE, E. C. N. F. A., CARQUEJA, M. J. M., AZEVEDO, H. M. O. 1993. *A Minimização da Produção de Resíduos e Efluentes no Processo Produtivo - Caso da Indústria de Curtumes*. APEMETA. Aveiro

EILBECK, W. J., MATLOCK, G. 1992. *Chemical Process in Wastewater Treatment*. Ellis Horwood, New York. 68 - 89

GAUGLHOFER, J. 1991. Chromium in Tannery Efluents and its Impact on the Environment. *Journal of the Society of the Leather Technologists & Chemists* **3**. 103 - 106

HEIDMAN, E. 1991. Disposal and Recycling of Chrome-Tanned Materials. *Journal of the American Leather Chemists Association* **9**. 331 - 333

LANGLAIS, R. J. 1991. Aluminium versus Chromium, *Journal of the American Leather Chemists Association* **11**. 413 - 416

LANGERWERF, J. S. A. 1985. Trivalent Chromium, a Recycable Raw Material of the Leather Industry: a Questionable Genotoxic Substance. *Journal of the Society of the Leather Technologists & Chemists* **5**. 166 - 174

MACCHI, G., PAGANO, M., PETTINE, M., SANTORI, M., TIRAVANTI, G. 1993. A Bench Study on Chromium Recovery from Tannery Sludge. *Water Research* **8**. 1019 - 1026

MARQUES, S. 1993. *Sistema de Alcanena*. APEMETA, Aveiro

PANSHOTAM, H., CHANDRABABU, N. K. 1993. Carbon Dioxide Deliming - an Environmentally Friendly Option for Indian Tanneries. *Journal of the Society of the Leather Technologists & Chemists* **6**. 183 - 184

RAJAMANI, S., GUPTA, S. N., MITRA, R. B., SCHAAPMAN, J. E., PELCKMANS, H. H. A. 1992. Chrome Recovery and Reuse in India. *Water Environment & Technology* **1**. 60 - 64

RUTLAND, F. H. 1991. Environmental Compatibility of Chromium-containing Tannery and other Leather Product Wastes and Land Disposal Sites. *Journal of the American Leather Chemists Association* **10**. 235

SRIVASTAVA, S. L., MISRA, T. N., SING, C., PATHEK, B. L., KHANNA, J. K., MAHEDEVAN, T. K. 1991. Chrome Recycling. *Journal of the American Leather Chemists Association* **8**. 253

RECICLAGEM DE LAMAS DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

F.DELMAS*,F.BARTOLOMEU**,T.CHAMBINO***,L.GONÇALVES* ,L SOTA**

PALAVRAS CHAVE : Reciclagem, reutilização, lamas, resíduos, anodização, alumínio, coagulação, floculação, tratamento de efluentes.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados e discutidos os resultados até aqui obtidos no INETI no âmbito de um projecto comunitário de reciclagem de lamas de anodização de alumínio em três áreas de pesquisa: 1ª - Transformação das lamas húmidas à saida dos filtros-prensa em sulfatos de alumínio líquidos comercializáveis; 2ª - Conversão das mesmas lamas em suspensões estáveis com uma relação melhorada Al solúvel / Al insolúvel para utilizar como floculantes ; e 3ª - Teste dos produtos obtidos, na coagulação de águas residuais.Os resultados já disponíveis do processamento químico das lamas,apontam para a viabilidade da sua transformação se realizar nas próprias unidades de anodização. Os ensaios de coagulação realizados com os produtos desenvolvidos foram bastante promissores, conduzindo a elevados rendimentos de remoção de poluentes, por vezes muito superiores aos dos coagulantes tradicionais quando aplicados a efluentes coloidais. Configura-se assim a possibilidade de ulilização das lamas transformadas no tratamento dum largo espectro de efluentes industriais e domésticos.

1. INTRODUÇÃO

As lamas resultantes do tratamento de efluentes das indústrias de anodização e lacagem de alumínio, não têm tido até agora qualquer utilização de assinalar, tendo como destino mais comum a sua disseminação incontrolada ou, na melhor das hipóteses, a deposição em aterros ou lixeiras municipais.

Se tivermos em atenção o conteúdo de água destes resíduos à saida da etapa final de filtração (cerca de 80%), na Comunidade Europeia são geradas, anualmente 100 000 toneladas de lamas húmidas ,cujo custo de deposição se estima superior a 1 500 000 contos, excluindo transportes. Em Portugal a quantidade de lamas húmidas equivalentes, geradas em unidades de anodização com ou sem estação de tratamento, cifra-se em pelo menos 6000 toneladas anuais com 400 toneladas de alumínio contido.

*INETI/IMP ; **ITIME; ***INETI/ITA

O principal objectivo das tarefas já realizadas e em curso é a valorização deste tipo de resíduos, através do estabelecimento das condições de produção de sulfato de alumínio líquido ("alum"), comercializável ou outros derivados da lama, potencialmente úteis em aplicações específicas como é o caso da coagulação/precipitação de águas residuais.

A meta a atingir é a produção de "alums" com concentrações entre 8.0 e 8.3% Al2O3. Os "alums" de menor concentração ou quando contaminados com elementos pesados poderão dentro de certos limites ser utilizados no tratamento de efluentes industriais ou urbanos que tolerem essa contaminação. Por outro lado considerou-se importante o estudo das condições de elaboração de derivados líquidos da lama, estáveis, fácilmente administráveis e enriquecidos em Al3+ livre, denominados "suspensões",, onde coexistem o alumínio livre e hidróxidos de alumínio. Tais produtos revelaram-se potencialmente interessantes na coagulação de efluentes coloidais e em polpas de processo ou efluentes em metalurgia extractiva.

As lamas utilizadas nos ensaios provieram de dois dos maiores anodizadores europeus, a Tecnilaca de Mem-Martins e a Anodicolor de Barcelona. As características das lamas apresentam-se nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Análise química da lama da Tecnilaca seca a 105ºC

Amostra	Al %	Na %	Cr %	Ca %	Sn %	SO_4 %	Humidade (%)
S1	30.2	2.3	0.32	0.66	0.07	13.7	80.5
S2	30.5	3.5	0.33	0.59	0.08	14.1	79.7
S3	30.9	2.2	0.35	0.61	0.08	14.3	79.4
Média	30.5	2.7	0.33	0.62	0.08	14.0	79.9

Tabela 2 - Análise química da lama da Anodicolor seca a 105ºC

Amostra	Al %	Na %	Cr %	Ca %	Sn %	SO_4 %	Humidade (%)
S1	29.8	1.27	0.004	0.58	0.19	14.8	84.4
S2	30.4	1.20	0.004	0.60	0.19	14.9	83.5
S3	31.5	1.26	0.006	0.59	0.19	15.3	83.3
Média	30.6	1.24	0.005	0.59	0.19	15.0	83.7

A caracterização do efluente da Robbialac utilizado nos ensaios de coagulação consta da Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização física, química e biológica do efluente da Robbialac

pH	7.3		NP - 411
Total suspended solids	1980	mg/l	SMEW W, 18ª Ed.
Total dissolved solids	5620	mg/l	SMEW W, 18ª Ed.
Chemical oxigen demand			
COD - O_2	9760	mg/l	ISO 6060
Biochemical oxigen demand			
BOD_5 - O_2	790	mg/l	INETI/LAACQ Nº 200.11
Oils and fats	n.d.		
Copper	0.1	mg/l	ISO 8288
Nickel	n.d.		ISO 8288
Lead	0.5	mg/l	ISO 8288
Zinc	n.d.		ISO 8288
Iron	3	mg/l	SMEW W, 18º Ed.
Chromium	0,2	mg/l	SMEW W, 18º Ed.
Aluminum	16	mg/l	SMEW W, 18º Ed.
Sodium	102	mg/l	SMEW W, 18º Ed.

2. VALORIZAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DE LAMAS DE ANODIZAÇÃO

2.1 Produção de sulfato de alumínio a partir das lamas

Esta actividade teve como principal objectivo estabelecer as condições operatórias de obtenção de sulfatos de alumínio líquidos com a pureza e concentração apropriadas para comercialização ("alums") a partir de lamas húmidas de anodização de alumínio, por ataque químico com ácido sulfúrico. Nos casos em que isso não foi possível ou viável, quer devido ao elevado conteúdo de impurezas da lama (Cr,Sn,Ni,Cd,Pb,etc.), quer à baixa concentração em alumínio do produto final (< 8% Al_2O_3), foram estabelecidas as condições de obtenção de produtos transformados susceptíveis de utilização no tratamento de águas residuais.

Metodologia

As lamas utilizadas na produção de sulfatos de alumínio foram retiradas por amostragem do conjunto das lamas fornecidas pelas empresas Tecnilaca e Anodicolor, cuja caracterização química se apresentou anteriormente. Os testes foram realizados em reactor de vidro com agitação, durante 30 minutos , juntando o ácido sulfúrico concentrado a 96-98% sobre a lama húmida tal-qual obtida à saida do filtro-prensa industrial, e mantendo

aproximadamente constante a temperatura resultante da reacção exotérmica de neutralização (1), que se situou entre os 60 e os 80 °C.

$$(1) \quad 2\ Al(OH)3 + 3\ H2SO4 = Al2(SO4)3 + 3\ H2O$$

Resultados

Caracterizam-se a seguir os produtos obtidos com diferentes quantidades de ácido, correspondentes a diferentes percentagens da quantidade estequiométrica de H2SO4 necessária para completar a reacção anterior,, assumindo que todo o alumínio na lama está na forma de hidróxido:

1. Entre 60% e 80% da quantidade estequiométrica de ácido - suspensões cinzentas, muito estáveis e fácilmente manuseáveis, constituidas por hidróxido de alumínio coloidal disperso em sulfato de alumínio líquido.

2. Entre 80% e 90% da quantidade estequiométrica de ácido - formam-se duas fases à temperatura ambiente: a fase superior é um "alum" líquido e a inferior é uma suspensão coloidal de hidróxido de alumínio.

3. Entre 90% e 100% da quantidade estequiométrica de ácido - obtêm-se "alums" líquidos contendo uma pequena quantidade de sólidos. Ao longo do tempo e à temperatura ambiente pode observar-se uma ligeira ou média cristalização da solução filtrada.

4. Entre 100% e 120% da quantidade estequiométrica de ácido - produzem-se "alums" líquidos, verdes, ligeiramente turvos, difíceis de filtrar devido a cristalização mesmo a elevada temperatura.

A maior curiosidade do trabalho experimental efectuado foi a produção de suspensões estáveis de hidróxido de alumínio coloidal em sulfato de alumínio aquoso, obtidas quando se usaram quantidades de ácido de 60% a 80% da quantidade estequiométrica necessária para completar a reacção (1). Estes produtos estáveis e fácilmente manuseáveis, onde coexistem hidróxido e sulfato de alumínio, foram testados em testes de coagulação de águas residuais.

Os "alums" comerciais são produzidos com uma concentração de 8.0 a 8..3% Al2O3 . Os teores permissíveis de metais pesados nos "alums" "standard grade" são : Cr $\leq$ 40 mg/l ; Ni $\leq$ 45 mg/l ; Sn $\leq$ 150 mg/l e Zn $\leq$ 10 mg/l.

Nas Tabelas 4 e 5 apresentam-se as composições de alguns dos "alums" produzidos por reacção das lamas tal-qual húmidas com ácido sulfúrico concentrado.

Tabela 4 - Composição de "alums" líquidos, obtidos a partir de lamas Tecnilaca

Ref.do ensaio	Alumínio contido no produto				Cr (mg/l)	Sn (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)
	% Al_2O_3		Al (g/l)						
	estimado	analisado	estimado	analisado					
Sulf.18/S	6.7	7.3	45.8	49.9	687	217	46	400	4
Sulf.23/S	8.7	9.2	63.6	67.5	873	242	50	531	6
Sulf.24/S	8.6	9.7	62.4	70.5	916	225	41	540	4
Sulf.25/S	8.6	10.1	63.0	74.2	960	-	-	710	-

Tabela 5 - Composição de "alums" líquidos, obtidos a partir de lamas Anodicolor

Ref.do ensaio	Alumínio contido no produto				Cr (mg/l)	Sn (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)
	% Al_2O_3		Al (g/l)						
	estimado	analisado	estimado	analisado					
Sulf.AN/90	7.5	6.5	52.5	45.0	6	285	4	83	2
Sulf.AN/95	7.6	6.7	52.0	46.6	6	321	5	98	4
Sulf.AN/10	7.4	6.5	51.5	45.1	6	370	5	188	3

Conclusões

Do trabalho até aqui realizado podemos retirar as seguintes conclusões:

1. As lamas de anodização de alumínio podem ser transformadas com sucesso em produtos mistos intermédios contendo maior percentagem de alumínio livre e em sulfato de alumínio líquido de concentração equivalente aos "alums" comerciais , através da sua reacção com H2SO4 em condições bem definidas.

2. É possível obter suspensões estáveis com uma relação melhorada Al como sulfato/Al como hidróxido, a partir de lamas húmidas tal-qual da Tecnilaca, numa gama bem definida de quantidades de ácido sulfúrico.

3. Podem produzir-se fácilmente "alums" líquidos com concentrações de 8 a 8.3% de Al, expresso em Al_2O_3 , a partir de lamas do tipo Tecnilaca. No entanto, o elevado nível de impurezas da lama, particularmente crómio e estanho, e consequentemente do produto final, impedem a sua comercialização.

4. O tratamento separado das águas de crómio na E.T.A.R e a gestão cuidadosa das águas contendo estanho, podem permitir a produção de

lamas com a pureza necessária à produção de sulfatos de alumínio comercializáveis a partir de lamas do tipo Tecnilaca.

5. A partir de lamas tipo Anodicolor, sem crómio e com menor teor de outras impurezas, é possível produzir "alums" líquidos de pureza "standard" mas sem a concentração requerida para serem comercializados. A sua utilização no tratamento de águas residuais pode ser uma alternativa.

6. A diminuição da humidade residual em lamas do tipo Anodicolor, através do melhoramento do respectivo equipamento de desidratação e/ou da modificação do processo de neutralização utilizado (substituição de soda por cal, por exemplo), podem criar as condições para produzir lamas com uma % de água adequada à produção de um alum líquido com a concentração requerida para o produto poder entrar no circuito comercial .

3. AVALIAÇÃO DAS LAMAS DE ANODIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

3.1 Utilização da lama de anodização como coagulante no tratamento de efluentes.

Foi feita uma série de testes "Jar" clássicos para selecção e controlo dos parâmetros importantes na floculação, como o pH, a turvação, a dose de coagulante (lama e sulfato de alumínio),as condições de mistura (tempo e velocidade de agitação) e o tempo de decantação. Foram feitas determinações do pH e a caracterização química dos sobrenadantes clarificados para diferentes tempos de decantação.

Testes Comparativos de Coagulação com a Lama e com o Sulfato de Alumínio

Foram realizados ensaios nas condições de coagulação seleccionadas em testes preliminares, e optimizados os parâmetros de coagulação .Usaram-se como coagulantes a lama Tecnilaca estabilizada ao ar , moída a menos 200 μm e caracterizada na Tabela 1, bem como "alums" e lamas transformadas produzidas por processamento químico. O efluente da fábrica de tintas da Robbialac, caracterizado na Tabela3, foi seleccionado para os testes dado o seu carácter coloidal e o seu elevado conteúdo de matéria orgânica.

Resultados

Os resultados dos testes realizados encontram-se nas Tabelas 6 e 7. É evidente o melhor comportamento da lama tal-qual seca quando comparada com o sulfato de alumínio.

Tabela 6 - Testes de coagulação com diferentes quantidades de lama seca

DOSE LAMA* (g)	VELOCIDADE AGITAÇÃO (r.p.m.)	TEMPO AGITAÇÃO (min)	TEMPO DECANTAÇÃO (min)	pH	TURVAÇÃO (NTU)	OBSERVAÇÕES
15.0	470	60	25	7.5	184.3	formação de pequenos flocos em grande quantidade
17.5	470	60	25	7.5	142.2	formação de pequenos flocos em grande quantidade
20	470	60	25	7.4	140.3	formação de pequenos flocos em grande quantidade

Tabela 7 - Testes de coagulação com diferentes quantidades de sulfato de alumínio

SULFATO DE ALUMÍNIO DOSE * (g)	VELOCIDADE AGITAÇÃO (r.p.m.)	TEMPO AGITAÇÃO (min)	TEMPO DECANTAÇÃO (min)	pH	TURVAÇÃO (NTU)	OBSERVAÇÕES
15.0	470	60	25	3.5	>2000	formação de flocos com uma fracção que decanta e outra que flutua
17.5	470	60	25	3.4	>2000	formação de flocos com uma fracção que decanta e outra que flutua
20.0	470	60	25	3.4	1918	formação de flocos com uma grande fracção flutuante

*Volume da amostra de efluente(2) usado nos testes = 100 cm^3

Remoção de Poluentes

O sobrenadante dos testes seleccionados foi analisado para determinação de metais pesados, Al e COD. Escolheram-se estes parâmetros devido aos seus valores excederem no efluente os valores limite permitidos pela legislação ambiental europeia

Resultados

A caracterização do efluente da Robbialac após tratamento com lama seca e com sulfato de alumínio é apresentada nas Tabelas 8 e 9 que se apresentam a seguir.

É evidente que a remoção de metais pesados é mais efectiva e a carência química de oxigénio mais baixa quando se utiliza a lama de anodização como coagulante.

Tabela 8 - Caracterização química do efluente tratado com a lama seca

DOSE LAMA* (g)	VELOCID. AGITAÇÃO (r.p.m.)	TEMPO AGITAÇÃO (min)	TEMPO DECANT. (min)	COD (mg/l)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	pH	TURVAÇÃO (NTU)
17.5	470	60	60	972	<0.2	0.11	3.2	7.5	97

*Volume da amostra de efluente(2) usado nos testes = 100 cm^3

Tabela 9 - Caracterização química do efluente tratado com sulfato de alumínio

DOSE SULFATO ALUMÍNIO* (g)	VELOCID. AGITAÇÃO (r.p.m.)	TEMPO AGITAÇÃO (min)	TEMPO DECANT.	COD (mg/l)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (g/l)	pH	TURVAÇÃO (NTU)
17.5	470	60	60	1408	0.4	5.4	15.5	3.4	1696

*Volume da amostra de efluente(2) usado nos testes = 100 cm^3

3.2 UTILIZAÇÃO DAS LAMAS DE ANODIZAÇÃO MODIFICADAS COMO COAGULANTES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Testes de coagulação com "Alum" e "Suspensão"

Foram realizados testes comparativos de coagulação em condições seleccionadas utilizando como coagulantes produtos desenvolvidos anteriormente, designadamente um "alum" produzido por ataque químico da lama com com a quantidade estequiométrica de H_2SO_4, referenciado como Sulf/18 e caracterizado na Tabela 4 e uma "suspensão" rica em sulfato de alumínio, com a referência Sulf 15/S , obtida por ataque da lama com 70% da quantidade estequiométrica de ácido.

Resultados

Os resultados dos ensaios de coagulação efectuados com os dois derivados da lama encontram-se nas Tabelas 9 e 10. Na Tabela 11 comparam-se as características do efluente após tratamento com cada um dos produtos.

Tabela 9 - Testes de coagulação com diferentes quantidades de "alum"

DOSE ALUM*	VELOCID. AGITAÇÃO (r.p.m.)		TEMPO AGITAÇÃO (min)		TEMPO DECANT.	pH	TURVAÇÃO	OBSERVAÇÕES
(cm^3)	AGITAÇÃO RÁPIDA	AGITAÇÃO LENTA	AGITAÇÃO RÁPIDA	AGITAÇÃO LENTA	(min)		(NTU)	
0.5	470	280	<1	2	25	6.6	373	formação de pequenos flocos
1.0	470	280	<1	2	25	4.6	250	formação de pequenos flocos
5.0	470	280	<1	2	25	3.7	643	formação de flocos maiores com uma grande fracção flutuante

Tabela 10 - Testes de coagulação com diferentes quantidades de "suspensão"

"SUSPENSÃO" DOSE*	VELOCIDADE AGITAÇÃO (r.p.m.)		TEMPO DE AGITAÇÃO (min)		TEMPO DE DECANT.	pH	TURVAÇÃO	OBSERV.
(cm^3)	AGITAÇÃO RÁPIDA	AGITAÇÃO LENTA	AGITAÇÃO RÁPIDA	AGITAÇÃO LENTA	(min)		(NTU)	
0.5	470	280	<1	2	25	6.2	353	Pequenos flocos
1.0	470	280	<1	2	25	5.3	246	Pequenos flocos
5.0	470	280	<1	2	25	3.8	622	formação flocos em grande quantidade

Tabela 11 - Caracterização do efluente tratado com lama modificada

	DOSE*	VELOCIDADE AGITAÇÃO (r.p.m.)		TEMPO DE AGITAÇÃO (min)		TEMPO DECANT.	COD (mg/l)	pH	TURVAÇÃO
	(cm^3)	AGITAÇÃO RÁPIDA	AGITAÇÃO LENTA	AGITAÇÃO RÁPIDA	AGITAÇÃO LENTA	(min)			(NTU)
"Alum"	0.5	470	280	<1	2	25	847	6.6	373
"Suspensão"	0.5	470	280	<1	2	25	824	6.2	353

*Volume da amostra do efluente usada= 100 cm^3

Analisando as tabelas anteriores constata-se que os ensaios de coagulação com lamas modificadas conduziram a resultados muito prometedores, particularmente no caso das "suspensões" ricas em alumínio solúvel.. Neste caso verificou-se que pequenas quantidades de lama modificada (50 vezes inferiores às de lama seca em termos de Al contido), conduziram a melhores resultados que a lama seca ou o sulfato de alumínio comercial.

Conclusões

Os resultados obtidos em coagulação apontam para as seguintes conclusões:

1. As lamas de anodização e os produtos dela resultantes ("alum" e "suspensão") apresentam melhor capacidade de coagulação do que o coagulante tradicional sulfato de alumínio.

2. A presença de OH^- e Al^{3+} nestes produtos, potencia processos de coagulação e neutralização, envolvendo a agregação de sólidos finos e a precipitação de sais metálicos em solução.

3. As condições de coagulação e a remoção de poluentes estão a ser optimizadas. Prevê-se uma boa relação custo-benefício para o uso de lamas de anodização no tratamento de águas residuais.

4. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projecto Comunitário Brite-Euram No.BRE2-CT94-0905, financiado pela União Europeia, à qual os autores manifestam o seu reconhecimento. Agradecem igualmente às empresas Tecnilaca, Anodicolor e Robbialac, pelo apoio e materiais disponibilizados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WAJK S. J. 1981. Um procédé rentable de traitement des eaux ussées des ateliers d'anodization d'aluminium. *Revue de L'Aluminium, Mai 1981.*

SAUNDERS, 1988. Aluminium reclamation by acidic extraction of aluminium anodizing sludges. *Water Pollution Control Federation, 60 , No.3. 369-378.*

GISLANDY, E 1989. Production of aluminium sulfate using the residual slimes from anodic oxidation of aluminium. *European Pat .No.364754.*

AVALIAÇÃO DO ESTADO DE FUNCIONAMENTO DE SISTEMAS DE LAGUNAGEM PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE SUINICULTURA

J.R. BICUDO[1], A. ALBUQUERQUE[2], M.M. MESQUITA[3], P.A. VIEIRA[4]

RESUMO

Os sistemas de lagunagem são largamente utilizados para o tratamento de efluentes de suinicultura em Portugal, podendo-se dizer, com base num inquérito efectuado a cerca de 1300 suinicultores (com índice de resposta de cerca de 40 %), que representam cerca de 80 % da totalidade das estações depuradoras existentes. A avaliação do estado de funcionamento de sistemas de lagunagem para o tratamento de efluentes de suinicultura foi feita com base nos dados obtidos a partir dos inquéritos, tendo-se escolhido aleatoriamente 19 explorações distribuídas pelo Território do Continente para a recolha de amostras e análise de mais de vinte parâmetros físico-químicos e quatro parâmetros microbiológicos.

Verificou-se que, de uma maneira geral, os sistemas de lagunagem são mal concebidos e mal dimensionados e, consequentemente, apresentam funcionamento deficiente. Nenhuma das explorações visitadas cumpre na totalidade as normas de descargas estabelecidas na legislação. Constatou-se, com base nas análises efectuadas à entrada e à saída das lagoas, que a totalidade dos sistemas, incluindo aqueles com até 4 lagoas ligadas em série, funciona anaerobicamente.

Discute-se, com base nos rendimentos de eficiência obtidos, a validade e a pertinência dos critérios até agora utilizados para o dimensionamento de sistemas de lagunagem para o tratamento de efluentes de suinicultura e propõem-se soluções para a sua complementação de modo a se atingirem níveis de qualidade do efluente final compatíveis com o estabelecido na legislação.

Palavras-chave: lagoas anaeróbias, suinicultura, tratamento de efluentes

[1] Engº sanitarista, Ph.D, Investigador Auxiliar do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Núcleo de Engenharia Sanitária, Av. do Brasil, 101 - 1799 Lisboa Codex

[2] Engº ambiente, M.Sc, Bolseiro equiparado a Assistente de Investigação do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Núcleo de Engenharia Sanitária, Av. do Brasil, 101 - 1799 Lisboa Codex

[3] Bióloga, Ph.D, Bolseira equiparada a Investigadora Auxiliar do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Laboratório de Análises de Águas, Águas Residuais e Resíduos Sólidos do Núcleo de Engenharia Sanitária, Av. do Brasil, 101 - 1799 Lisboa Codex

[4] Engª Química, Bolseira de Investigação do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Laboratório de Análises de Águas, Águas Residuais e Resíduos Sólidos do Núcleo de Engenharia Sanitária, Av. do Brasil, 101 - 1799 Lisboa Codex

INTRODUÇÃO

As lagoas anaeróbias são bastante utilizadas no tratamento de efluentes de suinicultura, e, historicamente, foram dos primeiros sistemas a serem aplicados no tratamento de resíduos agro-industriais. A principal função das lagoas anaeróbias é a destruição e estabilização da matéria orgânica, proporcionando um desbaste inicial da carga orgânica afluente e favorecendo a eficiência do tratamento a jusante. Trata-se de um processo de tratamento capaz de estabilizar uma grande quantidade de material orgânico, constituindo um sistema bastante flexível e, quando dimensionado correctamente, de rendimento elevado.

Estudos de laboratório relativos à eficiência do processo de tratamento de efluentes de suinicultura através de lagoas anaeróbias, sugerem que o processo de remoção da matéria orgânica ocorre em três estágios consecutivos, correspondentes a cargas progressivamente decrescentes (Oleszkiewicz e Koziarski, 1986):

- primeiro estágio (sedimentação): ocorre uma remoção de cerca de 80 % dos sólidos suspensos totais, 55 % da carência química de oxigénio não filtrada (CQO_{nf}) e 35 % da carência bioquímica de oxigénio não filtrada ($CBO_{5,nf}$), sendo completada em cerca de 2 horas;
- segundo estágio (biodegradação rápida): cerca de 68 % de CQO_{nf} e 56 % de $CBO_{5,nf}$ são removidos em aproximadamente 3 dias, com base nas concentrações das águas residuais brutas.
- terceiro e último estágio (biodegradação lenta): inicia-se após três dias de retenção hidráulica e estende-se por vários meses, removendo cerca de 30 % de CQO_{nf} e 25 % de $CBO_{5,nf}$.

Na Figura 1 encontra-se esquematizado o processo de degradação da matéria orgânica verificado nas lagoas anaeróbias.

O dimensionamento das lagoas anaeróbias deve ter em consideração os seguintes principais aspectos:

- a libertação de odores desagradáveis (gás sulfídrico, por exemplo) deve ser minimizada;
- a produção de moscas e mosquitos deve ser controlável;
- a poluição das águas superficiais através de processos de infiltração deve ser evitada;
- as lagoas devem apresentar um bom aspecto do ponto de vista estético.

A eficiência do processo de remoção de matéria orgânica é relativamente elevada, podendo atingir rendimentos da ordem dos 90 % em termos de CQO e CBO_5, bastante superiores aos rendimentos observados nas lagoas anaeróbias utilizadas no tratamento de efluentes domésticos. As percentagens de remoção de azoto podem chegar aos 80 %, em termos de NTK (Humenik e Overcash, 1976).

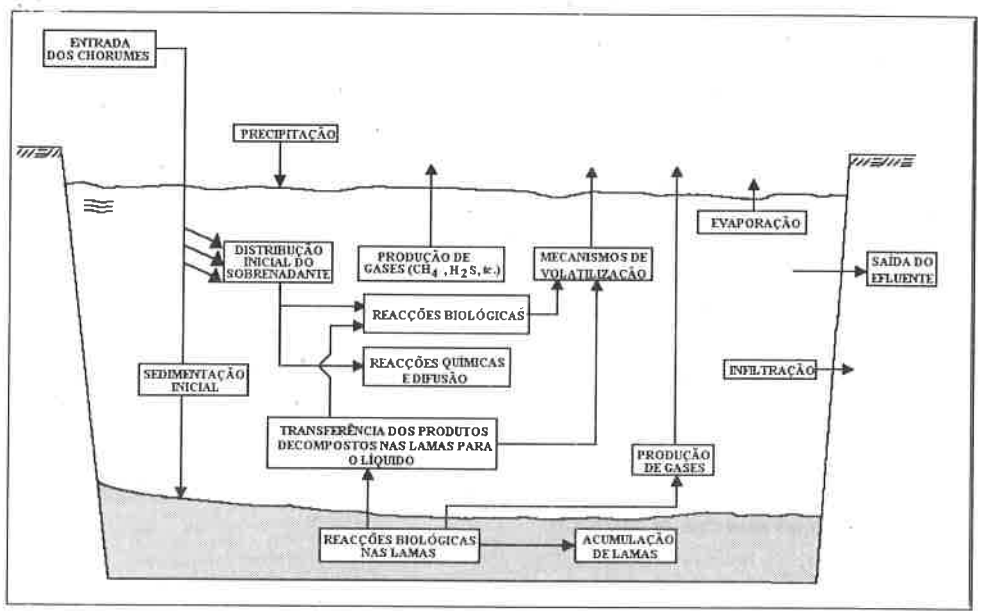


Figura 1. Degradação da matéria orgânica em lagoas anaeróbias

CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO

Praticamente todas as explorações possuem uma fossa ou tanque de recepção de efluentes, mas somente cerca de metade está equipada com agitador mecânico.

Cerca de 70 % das explorações visitadas possui sistema de separação mecânica de sólidos, sendo nove instalações com tamisador do tipo tambor rotativo, seis com tamisador tipo vibratório, duas com filtros banda e uma com centrífuga. Os tamisadores localizam-se geralmente após a fossa de recepção, a montante do sistema de tratamento biológico, com excepção das instalações com reactores anaeróbios. Neste casos tem-se optado pela colocação do tamisador após a digestão anaeróbia com vista a obter-se um maior aproveitamento da massa total de sólidos para produção de biogás. Das explorações visitadas, houve apenas uma situação pouco usual relativamente ao posicionamento do tamisador na linha de tratamento. Nesse caso específico, optou-se pela colocação do tamisador após uma série de 5 lagoas, a montante de uma última lagoa ou tanque de armazenamento.

Em algumas explorações utilizam-se séries de tanques de decantação a montante do sistema de lagunagem para uma suposta melhoria dos rendimentos de remoção de material sólido.

A grande maioria dos sistemas visitados é constituído por sistema de lagunagem (80 %), associado ou não a processos de separação de material sólido e de digestão em reactor anaeróbio. A distribuição do número de lagoas por exploração visitada foi a seguinte: dois sistemas com apenas uma lagoa, cinco sistemas com duas lagoas, cinco sistemas com três lagoas e sete sistemas com quatro ou mais lagoas.

Cerca de 75 % das lagoas foram construídas com diques de terra, algumas apresentando boa compactação, outras com problemas graves de erosão dos taludes. Quatro das explorações visitadas possuía uma ou mais lagoas revestidas com tela plástica. Três explorações possuíam uma ou mais lagoas construídas em betão.

Os dispositivos de entrada e saída das lagoas são, de uma maneira geral, construídos em tubo de PVC. Os dispositivos de saída são geralmente do tipo T. Somente numa exploração se observou a existência de deflectores nos dispositivos de saída destinados a impedir o arrastamento de escumas. Num reduzido número de explorações a ligação entre as lagoas é feita através de pequenas valas abertas no terreno.

Cerca de 65 % dos sistemas de lagunagem possuem três ou mais lagoas, sendo geralmente constituídos por duas lagoas anaeróbias, uma lagoa facultativa e uma lagoa de maturação, segundo as especificações utilizadas nos projectos. Em alguns casos dimensionam-se duas ou mais lagoas facultativas e de maturação, elevando o número total de lagoas para seis ou sete. O dimensionamento é efectuado com base nos critérios normalmente utilizados para o tratamento de efluentes urbanos.

MÉTODOS

Com base nas respostas ao questionário enviado pelas Associações federadas na Federação Portuguesa de Associações de Suinicultores, seleccionaram-se 24 explorações, consideradas representativas dos vários sistemas de tratamento utilizados, distribuídas aleatoriamente no Território Continental, onde se fez a colheita de amostras e análise de cerca de 3 dezenas de parâmetros nas várias unidades de processo. Para além destas 24 explorações individuais, efectuou-se também a colheita e análise dos efluentes de uma estação colectiva de tratamento de efluentes de suinicultura. Do total das 25 explorações visitadas, 19 possuíam sistemas de lagunagem para o tratamento dos efluentes. Os dados que a seguir se apresentam são relativos a estas 19 explorações.

Foram analisados os seguintes parâmetros: pH, temperatura, condutividade, potencial Redox, OD, ST, STV, SST, SSV, Alcalinidade, CQO (total e solúvel), CBO_5 (total e solúvel), N-total, NH_4-N, NO_3-N, PO_4-P, SO_4, Cu, Zn, clorofila-*a*, bacterioclorofila-*a*, feofitina-*a*, coliformes fecais, estreptococos fecais, esporos de clostrídios e *Salmonella sp.*

A monitorização de pH, temperatura, conductividade, OD e potencial Redox foi feita no local utilizando equipamento portátil (*Water Quality Logger pHOX Series 20* e *WTW LF 92*).

Os procedimentos relativos à colheita, conservação e transporte das amostras são descritos por Bicudo e Albuquerque (1995).

A análise e preparação das amostras foi feita no Laboratório de Análises de Águas. Águas Residuais e Resíduos Sólidos do Núcleo de Engenharia Sanitária do LNEC utilizando, na maioria dos casos, a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Clesceri *et al.*, 1989). Constituem excepções as determinações de N-total, NH_4-N, NO_3-N, PO_4-P, SO_4, Cu e Zn, que foram executadas por espectrofotometria de absorção molecular utilizando micrométodos (*Dr. Lange*). Estes métodos, apesar de ainda não terem sido padronizados, são, em muitos casos, análogos quer aos procedimentos recomendados pelas normas DIN, quer pelo *Standard Methods*.

As análises das fracções solúveis de CBO_5 e de CQO foram realizadas através da centrifugação das amostras a 10 000 g e 10 °C, durante 20 minutos (Evans *et al.*, 1983).

Relativamente às análises de *Salmonella* optou-se por um método qualitativo utilizando um kit rápido para detecção presumptiva de *Salmonellas* móveis (*Oxoid FT301M*). A confirmação foi feita utilizando um teste serológico específico (*Oxoid FT303M*).

As análises de clorofila-*a*, bacterioclorofila-*a* e feofitina-*a* foram executadas no INETI (Departamento de Energias Renováveis/Biomassa) utilizando a metodologia descrita por Houghton (1991).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A colheita e análise das amostras procedentes das explorações visitadas permitiram obter valores médios dos vários parâmetros físico-químicos e microbiológicos e dos rendimentos observados em cada lagoa, tal como se apresenta no Quadro 1, embora com as limitações que lhes estão subjacentes[1].

[1] Os resultados foram obtidos com base em apenas uma amostra por unidade de processo (digestor anaeróbio, tamisador, lagoa 1, lagoa 2, etc.) e por exploração. Os valores médios obtidos a partir dos dados da totalidade das explorações visitadas evidenciam uma grande variabilidade não só entre explorações, mas também entre unidades de processo de uma mesma exploração. Algumas médias apresentam elevada variabilidade que se deve, entre outros factores, às diferentes composições dos efluentes de exploração para exploração, consoante o regime de alimentação e de lavagens utilizado, e a problemas relativos ao processo de homogeinização das amostras. Na maioria dos casos o efluente bruto era colhido na fossa de recepção, mas cerca de metade não possuía agitador mecânico, sendo difícil a obtenção de uma amostra convenientemente homogeneizada.

Quadro 1: Características médias de operação e funcionamento das lagoas

Parâmetro	Lagoa nº 1	Lagoa nº 2	Lagoa nº 3	Lagoa nº 4
carga média de sólidos (kg SVT/m^3.dia)	0.14 (0.02 - 1.77)[a]	0.10 (0.004 - 1.10)[a]	0.15 (0.01 - 0.57)[a]	0.07 (0.04 - 0.09)[a]
carga média orgânica (kg CQO total/m^3.dia)	0.35 (0.03 - 20)[a]	0.15 (0.01 - 2.6)[a]	0.40 (0.05 - 1.3)[a]	0.18 (0.08 - 0.3)[a]
carga volúmica por animal (m^3/animal)	0.70 (0.1 - 1.5)[a]	0.70 (0.1 - 2.2)[a]	0.40 (0.06 - 1.13)[a]	0.40 (0.16 - 0.64)[a]
TRH (dias)	65 (9 - 146)[a]	71 (12 - 218)[a]	39 (6 - 113)[a]	38 (16 - 64)[a]
pH	7.6 - 7.8	7.8 - 8.1	8.0 - 8.2	8.2 - 8.3
Temperatura (°C)	cerca de 20	cerca de 20	18 - 20	21 - 22
Condutividade (mS/cm)	14	13	10 - 12	10
Potencial Redox (mV)	-300	-300 a -250	-300 a -200	-200 a -100
OD (mg O_2/l)	geralmente 0.0	geralmente 0.0	próximo de 0.0	entre 0.0 e 1.0
remoção de ST (%)	50 - 60, máximo de 85	40 -50	20 - 30, máximo de 65	40 - 50
remoção de SVT (%)	60 - 70, máximo de 94	50 - 60	cerca de 20, máximo de 70	45 - 50
remoção de SST (%)	70 - 80, máximo de 90	cerca de 60, máximo de 85	50 - 60, máximo de 90	60 - 70
remoção de SSV (%)	70 - 80, máximo de 95	cerca de 60, máximo de 90	50 - 60, máximo de 90	cerca de 60
remoção de alcalinidade (%)	tendência para aumentar	cerca de 15	cerca de 25	30 - 40
remoção de CQO_s (%)	cerca de 65, máximo de 95	cerca de 40, máximo de 60-70	30 - 40, máximo de 65	cerca de 30, máximo de 65
remoção de $CBO_{5,s}$ (%)	cerca de 66, máximo de 85	cerca de 30, máximo de 60	-	-
remoção de N-total (%)	variável, eficiência reduzida	variável, máximo de 50-60	20 - 30, máximo de 45	20 - 30
remoção de NH_4-N (%)	variável, máximo de 40	cerca de 40, máximo de 60-70	cerca de 40, máximo de 85	30 - 40, máximo de 80
remoção de NO_3-N (%)	variável	fraca, cerca de 20	fraca, cerca de 5	30 - 40
remoção de PO_4-P (%)	cerca de 50	cerca de 40, máximo de 70-80	cerca de 60, máximo de 80-90	cerca de 40, máximo de 60
remoção de SO_4 (%)	-	cerca de 50	cerca de 30	30 - 50
remoção de indicad. bacteriológicos (%)	fraca, entre 80 e 95	fraca, cerca de 40 (CF e EF)[b] e 90 (EC)[b]	fraca, entre 50 e 70	fraca, entre 70 e 90

(a) o valor entre parêntesis corresponde aos valores mínimos e máximos observados, respectivamente;
(b) CF: coliformes fecais; EF: estreptococos fecais; EC: espóros de clostrídios.

Os parâmetros que apresentam maior variação são os sólidos suspensos (totais e voláteis), e o CBO_5 (total e solúvel).

Apesar de um elevado número de lagoas ter sido dimensionado para funcionar em condições facultativas (favoráveis às espécies bacterianas que se desenvolvem alternativamente quer em condições aeróbias, quer anaeróbias) e de maturação (que devem funcionar em condições aeróbias), verificou-se,

entretanto, com base na observação dos dados apresentados no Quadro 1, que a maioria das lagoas funciona em anaerobiose, tal como já tinha sido observado por Bicudo *et al.* (1991). Os principais parâmetros indicativos desta situação são os valores reduzidos de OD e de potencial Redox observados nas diversos sistemas de lagunagem visitados.

O OD foi medido no efluente de cada lagoa e no interior das mesmas. As concentrações de OD observadas no efluente eram ligeiramente superiores às observadas no interior das lagoas, mas ambos os valores (muito próximos de zero) indicavam, principalmente nas 3 primeiras lagoas, o desenvolvimento de condições anaeróbias. Apenas da 4ª lagoa em diante se podia verificar algum aumento da concentração de OD à superfície que, em alguns casos, chegou a ser superior a 2 mg O_2/l.

Os microrganismos anaeróbios operam numa gama de valores de potencial Redox entre - 400 e +50 mV (E_{cal}) e as bactérias facultativas numa gama entre -100 e +50 mV (E_{cal}) (Humenik e Overcash, 1976). O potencial Redox medido no efluente de cada lagoa e no interior das mesmas situava-se, de uma maneira geral, entre -300 e -200 mV, sugerindo a predominância de condições anaeróbias, principalmente nas três primeiras lagoas. Na 4ª lagoa verificou-se um aumento, às vezes significativo, do potencial Redox que atingiu valores correspondentes ao desenvolvimento de condições favoráveis às bactérias facultativas.

Apesar da zona óptima de pH para a digestão anaeróbia estar compreendida entre 6.8 e 7.5, verificou-se que o valor do pH tende a aumentar ligeiramente nas lagoas anaeróbias (de 7.6 na 1ª lagoa a 8.3 na 4ª lagoa), sugerindo a existência de uma capacidade tampão significativa. Os resultados relativos à remoção de alcalinidade, com tendência para aumentar na 1ª lagoa e para diminuir sensivelmente nas lagoas seguintes, confirmam que a média dos sistemas observados é capaz de tolerar flutuações significativas da concentração de ácidos voláteis no interior das lagoas sem que haja diminuição do pH.

Por outro lado, sabe-se que parte do azoto orgânico contido nos efluentes de suinicultura é convertido em amónia. A amónia, em solução, é constituída pelo ião amoníaco NH_4^+ e pela amónia não ionizada NH_3. Estes elementos mantêm-se em equilíbrio no sistema desde que não se verifiquem variações significativas de pH. O aumento do pH está directamente relacionado com a libertação de NH_3 que, ao atingir concentrações superiores a 150 mg/l, origina condições de toxicidade severa nos processos biológicos de tratamento.

Verificam-se que as lagoas estavam a operar com cargas médias elevadas, quer de sólidos voláteis, quer de CQO, em particular, na 1ª e na 3ª lagoas. Os valores máximos observados, com excepção da 4ª lagoa, são elevadíssimos. O projecto e operação de lagoas anaeróbias com cargas elevadas resulta, tal como se pode observar no Quadro 1, numa fraca remoção média de sólidos voláteis, CQO, CBO_5, N-total e NH_4-N. Os rendimentos máximos de remoção

de sólidos voláteis e de CQO, da ordem de 95 %, foram obtidos em sistemas cujas lagoas operavam com cargas orgânicas reduzidas.

Com base numa série de experiências, à escala piloto e real, Humenik e Overcash (1976) verificaram uma redução significativa de rendimento (de cerca de 50 %) de lagoas anaeróbias para cargas da ordem dos 0.5 kg CQO/m^3.dia. Obtiveram, entretanto, rendimentos superiores a 90 % para cargas inferiores a 0.13 kg CQO/m^3.dia e entre 0.06 e 0.08 kg SVT/m^3.dia. Na altura não se verificou o efeito dos valores de cargas orgânicas situados entre 0.13 e 0.52 kg CQO/m^3.dia sobre o rendimento das lagoas, não tendo sido possível determinar o ponto a partir do qual os rendimentos diminuíam em direcção aos 50 %.

Mais recentemente, Costa *et al.*(1995) e Oliveira *et al.* (1995) obtiveram os rendimentos que se apresentam no Quadro 2 para dois sistemas distintos de lagunagem a operar à escala real no região Sul do Brasil. Apesar de se ter verificado um rendimento médio de 84 % na lagoa anaeróbia secundária do sistema avaliado por Costa *et al.* (1995) para uma carga de 0.53 kg CQO/m^3.dia, os restantes valores parecem estar de acordo com o observado anteriormente por Humenik e Overcash (1976).

Quadro 2. Eficiência de remoção de matéria orgânica em lagoas anaeróbias considerando diferentes cargas volúmicas

Lagoa Anaeróbia	Carga orgânica (kg CQO/m^3.dia)	Rendimento médio (% CQO removida)
Costa *et al.* (1995)		
Primária	0.51	30
Secundária	0.53	84
Oliveira *et al.* (1995)		
Primária	0.30	28
Secundária	0.38	38

Os dados obtidos durante as visitas efectuadas às 19 explorações com sistema de lagunagem indicam rendimentos médios de remoção de CQO entre 40 e 65 % para cargas orgânicas médias compreendidas numa gama entre 0.15 e 0.40 kg CQO/m^3.dia. As cargas média de sólidos voláteis verificadas três primeiras lagoas são cerca do dobro dos valores recomendados por MWPS (1985).

As elevadas concentrações de sulfatos verificadas nas lagoas associadas a um ambiente rico em matéria orgânica são propícias à proliferação de bactérias sulfato redutoras. Estas bactérias, ao reduzirem os sulfatos a sulfuretos, mantêm o potencial Redox a níveis bastante reduzidos, tal como se observou nas visitas efectuadas.

Por outro lado, a presença de sulfuretos parece favorecer o desenvolvimento de bactérias anaeróbias de cor púrpura (sulfo e não sulfo bactérias). Estas bactérias desenvolvem-se fotossinteticamente em ambientes ricos em matéria orgânica, em condições de anaerobiose e na presença de luz. Para além de

reduzirem os sulfuretos a enxofre também são capazes de oxidar o enxofre a sulfatos. Apresentam um pigmento fotossintético (bacteriocloroﬁla-*a*) e dão uma tonalidade rosa ou púrpura às lagoas, em particular no início da Primavera e no final do Verão. Segundo Westerman (1995) as lagoas com este tipo de coloração geralmente apresentam menos odores e parecem ser mais eficientes no que diz respeito à remoção de matéria orgânica. As condições que determinam a predominância destas bactérias em alguns sistemas está ainda para ser investigada.

A análise de pigmentos fotossintéticos (bacteriocloroﬁla-*a*) efectuada nas amostras das lagoas indica a presença de sulfo e não-sulfo bactérias em praticamente todos os sistemas de tratamento (85 % das amostras).

Verificou-se ainda que apesar do tempo de retenção hidráulica (TRH) médio total ser de cerca de 6 a 7 meses, não houve uma redução significativa do números de indicadores bacteriológicos. Os dados obtidos parecem indicar que o efluente de cada lagoa apresenta, no máximo, 10 vezes menos bactérias relativamente à concentração inicial. Oliveira *et al.* (1995) obtiveram reduções inferiores a uma unidade logarítimica (*i.e.* reduções bastante inferiores a 90 % em termos de coliformes fecais).

CONCLUSÕES

De uma maneira geral, pode dizer-se que os sistemas de lagunagem, tal como foram projectados e estão actualmente a funcionar, com algumas poucas excepções, não constituem uma solução satisfatória para a descarga dos efluentes de suinicultura nos cursos de água. Apesar de ser possível obter concentrações relativamente reduzidas de SST no efluente final (abaixo do valor-limite estabelecido na Portaria nº 810/90 de 10 de Setembro), seria ainda necessário reduzir significativamente as concentrações de CQO, CBO_5, NH_4-N e de indicadores bacteriológicos antes de se poder lançar os efluentes nos cursos de água. Deste modo, as hipóteses que se colocam para os sistemas existentes são as seguintes:

- aplicação controlada do efluente dos sistemas de lagunagem nos solos agrícolas, tendo-se em atenção que os efluentes das primeiras lagoas são mais ricos em matéria orgânica e em nutrientes;
- cobertura da 1ª lagoa com tela butílica de modo a se poder aproveitar o biogás produzido pelo sistema de digestão anaeróbia (Safley e Westerman, 1989) e instalação de equipamento de apoio (gasómetro, filtros para o biogás, etc..);
- recirculação do efluente da última lagoa para a 1ª lagoa nos meses de Verão, quando a taxa de evaporação é elevada;
- construção de mais lagoas ou de uma lagoa facultativa, com carga orgânica entre 20 e 60 kg CBO_5/ha.dia (Overcash e Humenik, 1976 e Tucek *et al.*, 1988) de modo a que o tempo de retenção hidráulico total seja próximo de 12 meses;

- impermeabilização e arejamento mecânico da penúltima ou da última lagoa de um sistema de lagunagem composto por pelo menos três lagoas ligadas em série;
- tratamento complementar em sistemas de lamas activadas com arejamento prolongado, leitos percoladores, zonas húmidas artificiais (*reed beds ou constructed wetlands*) ou em lagoas fotossintéticas de alta carga.

Com excepção da primeira hipótese, todas as outras deverão envolver custos de investimento que, em alguns casos (particularmente os relativos à cobertura da 1ª lagoa com tela butílica, ao arejamento mecânico e à construção de leitos percoladores) poderá ser significativo. Os custos de operação relativos aos sistemas de arejamento mecânico poderão ser minimizados através do aproveitamento de energia produzida por, por exemplo, um digestor anaeróbio. Assim, recomenda-se que estes sistemas só sejam implementados na impossibilidade de se fazer a aplicação controlada dos efluentes nos solos agrícolas.

Não se pode ainda deixar de referir que as tecnologias acima recomendadas para a complementação dos sistemas de tratamento por lagunagem só deverão ser implementadas à escala real após a realização de estudos de investigação experimental aplicada que permitam estabelecer com segurança os principais critérios de dimensionamento e parâmetros operacionais.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi desenvolvido no âmbito do Protocolo estabelecido entre o Laboaratório Nacional de Engenharia Civil e a Federação Portuguesa de Associações de Suinicultores e suportado financeiramente pelo Instituto de Estruturas Agrárias e Desenvolvimento Rural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BICUDO, J.R. E ALBUQUERQUE, A. (1995). Caracterização do sector da suinicultura relativamente ao estado de adequação à legislação ambiental. Laboratório Nacional de Engenharia Civil e Federação Portuguesa de Associações de Suinicultores, 172 p.

BICUDO, J.R., MADUREIRA, L.F. E PÁSSARO, M.C. (1991). Concepção e dimensionamento de estações de tratamento de efluentes de suinicultura por lagunagem natural. *V Encontro Nacional de Saneamento Básico*, IST, Lisboa, pp. 47-60.

CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E. E TRUSSEL, R.R. (1989). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 17ª edição, APHA, AWWA, WPCF.

COSTA, R.H.R., SILVA, F.C.M. E OLIVEIRA, P.A.V. (1995). Preliminary studies on the use of lagoons in the treatment of hog waste products. *Procs. of the 3rd IAWQ International Specialist Conference and Workshop on Waste*

Stabilisation Ponds - Technology and Applications, João Pessoa, PB, 27 a 31 Março.

EVANS, M.R., DEANS, E.A., HISSETT, R., SMITH, M.P.W., SVOBODA, I.F. E THACKER, F.E. (1983). The effect of temperature and residence time on aerobic treatment of piggery slurry - degradation of carbonaceous compounds. *Agric. Wastes*, 5, 25-36.

HOUGHTON, S.F. (1991). The influence of the sulphur cycle on the performance of primary waste stabilisation ponds treating domestic wastewater. Ph.D Thesis, University of Leeds, Department of Civil Engineering, U.K.

HUMENIK, F.J. E OVERCASH, M.R. (1976). Design criteria for swine waste treatment systems. Robert Kerr Environmental Research Laboratory, U.S. EPA Report No. EPA-600/2-76-233, Oklahoma, 292 p.

OLESZKIEWICZ, J.A. E KOZIARSKI, S. (1986). Kinetics of piggery wastes treatment in anaerobic lagoons. *Agric. Wastes* 16, pp. 13-25.

OLIVEIRA, P.A.V., COSTA, R.H.R. E TROGLIO, J. (1995). Lagoons for treatment of waste products from hogs: Example of Coopercentral. *Procs. of the 3rd IAWQ International Specialist Conference and Workshop on Waste Stabilisation Ponds - Technology and Applications*, João Pessoa, PB, 27 a 31 Março.

SAFLEY, L.M. E WESTERMAN, P.W. (1989). Anaerobic lagoon biogas recovery systems. *Biological Wastes*, Vol. 27, pp. 43-62.

TUCEK, F., CHUDOBA, J. E KONICEK, Z. (1988). Zakladni procesy a vypocty v technologii vody. SNTL

WESTERMAN, P.W. (1995). Comunicação pessoal.

ASPECTOS HIDRODINÂMICOS E MICROBIOLÓGICOS DE DUAS CONFIGURAÇÕES DE FILTROS ANAERÓBIOS

ALVES. M.M.[1]; PEREIRA, M.A.[2]; MOTA, M.[3]; NOVAIS, J.M.[4]

RESUMO

É objectivo deste trabalho comparar o funcionamento de duas configurações de filtros anaeróbios de fluxo ascendente: uma configuração tradicional e um filtro anaeróbio segmentado em três andares. As condições operatórias foram as seguintes: Tempo de Residência Hidráulico (TRH) mantido em 2 dias, e concentração de substrato à entrada (Ce) igual a 3000 6000 e 9000 mgCQO/l. Determinou-se o padrão de escoamento dos dois digestores relacionando-se com os perfis de substrato ao longo da altura e analisou-se a sua variação com a alteração na concentração de entrada de 3000 para 9000 mg CQO/l. Para essas duas condições de concentração de substrato, mediu-se a actividade metanogénica acetoclástica e hidrogenofílica em três alturas nos dois digestores, concluindo-se que no reactor segmentado há maior tendência para a estratificação da actividade acetoclástica que no reactor mono-andar. Na gama de condições testadas os reactores funcionaram de modo semelhante, sendo a remoção praticamente completa. No reactor segmentado o rendimento em metano foi inferior ao do reactor mono-andar.

PALAVRAS CHAVE: Filtro anaeróbio. Digestor segmentado. Actividade metanogénica. Distribuição de tempos de residência.

1 - INTRODUÇÃO

O filtro anaeróbio de fluxo ascendente é um processo biológico de tratamento de efluentes com retenção de biomassa num leito fixo. A maior parte da remoção de substrato ocorre na zona inferior da coluna, essencialmente associada com a biomassa floculenta que se encontra retida nos espaços vazios do leito e não com o filme biológico que adere na superfície do suporte (Song e Young, 1986). A remoção de substrato ao longo da coluna pode ser mais ou menos rápida, dependendo do tipo de substrato, da sua concentração e do tempo de retenção.

A biomassa presente na secção inferior da coluna é sujeita a sobrecargas orgânicas coexistindo com elevados teores de ácidos voláteis, em contraste com a biomassa presente nas secções superiores, em permanente contacto

(1) - Assistente no Departamento de Engenharia Biológia./UM - Email: Madalena@ci.uminho.pt
(2) - Estudante de pós graduação no Departamento de Engenharia Biológia./UM - Email: Alcina@ci.uminho.pt
(3) - Professor Catedrático no Departamento de Engenharia Biológica/UM - Email: Mmota@ci.uminho.pt
(4) - Professor Catedratico no Departamento de Engenharia Química - Laboratório de Engenharia Bioquimica/IST
(1),(2),(3) - Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Biológia, Largo do Paço 4709 Braga codex
Telefone: (053) 604400; FAX: (053) 604413
(4)Instituto Superior Técnico-Laboratório de Engenharia Bioquímica Av Rovisco pais 1096 Lisboa codex
Telefone: (01) 8480072; FAX: (01) 8480072

com concentrações de substrato muito baixas. Este facto poderá provocar a estratificação da biomassa presente, quer em termos quantitativos como qualitativos. A existência de uma população com elevada actividade e equilibrada em termos de composição microbiana permite minimizar os riscos de instabilidade devida a choques hidráulicos, orgânicos, de temperatura ou de tóxicos (Morgan et al., 1991).

A avaliação da actividade específica dos principais grupos tróficos presentes pode ser efectuada recorrendo aos chamados "testes de actividade metanogénica". Existem vários métodos descritos na literatura, mas normalmente associam-se a problemas de falta de reprodutibilidade e necessidade de elevadas quantidades de biomassa, sendo, em gera, lentos e muito fastidiosos do ponto de vista prático. Normalmente estes ensaios realizam-se em reactor fechado, em que se monitoriza ao longo do tempo uma variável indicadora da actividade. Na maior parte dos métodos o indicador utilizado é a produção de metano variando fundamentalmente de uns métodos para os outros a técnica usada na medição do metano produzido.

A utilização de transdutores de pressão, sensíveis a variações de 0.005 atm, permite realizar estes testes com pequenos volumes de trabalho e constitui um método prático e reprodutível de medir o desenvolvimento de pressão devido à produção de metano (Colleran et al., 1992). Foram optimizadas as condições operatórias de volume, concentração de biomassa e substrato, agitação, fracção de volume de gás versus líquido, (Reynolds, 1988; Coates, 1991) de modo a ser garantido o máximo rigor nas determinações. Após verificação de que o aumento de pressão era proporcional à diminuição da concentração de substrato (Dolfin e Bloemen, 1985), esta técnica foi aplicada para avaliar a actividade metanogénica potencial de diferentes grupos tróficos, incluindo a actividade hidrogenotrófica. No presente trabalho este método é usado para medir a actividade metanogénica.

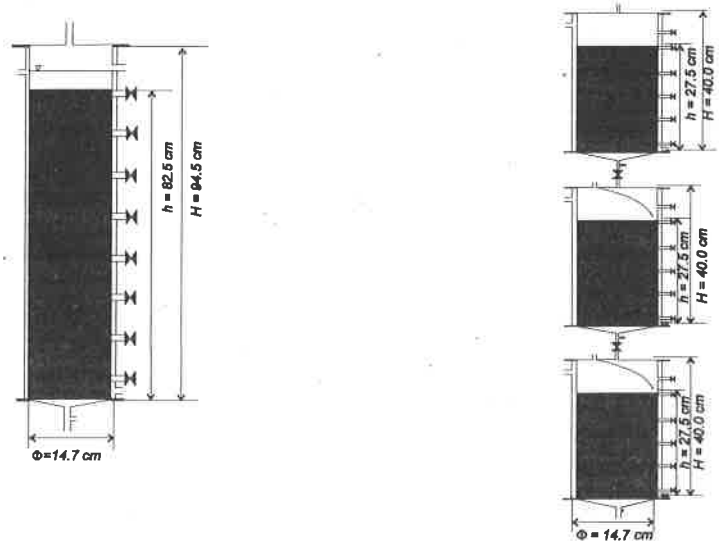
É objectivo deste trabalho apresentar os resultados de exploração de dois digestores para três cargas orgânicas aplicadas, relacionar o comportamento hidráulico dos mesmos com os perfis de substrato ao longo da altura e avaliar o efeito da alteração de condições operatórias na actividade metanogénica acetoclástica e hidrogenofílica.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Instalação experimental

Os reactores foram construídos em vidro acrílico e estão representados equematicamente na Figura 1 onde constam também as suas dimensões. Como suporte usaram-se aneis de Raschig em PVC com 21 mm. O volume total dos dois reactores é 16 e 20 litros para FAI e FAII respectivamente,

possuindo ambos o mesmo volume de suporte (14 litros). A área superficial e a porosidade são 230 m^2/m^3 e 92.5% respectivamente. Tal como indicado na figura, cada reactor possui várias portas de amostragem



FAI FAII

Fig. 1 -Esquema da instalação experimental.

A temperatura de operação foi mantida em 35±1ºC por intermédio de uma camisa externa de aquecimento. No reactor de três andares (FAII) o biogás é separado e medido em cada andar. Usou-se o mesmo volume de inóculo para ambos os digestores, mas em FAII este foi igualmente distribuído pelos três andares.

2.2 - Substrato

O substrato foi obtido por diluição de leite magro comercial com água da rede municipal tendo-se adicionado macro e micronutrientes de acordo com a seguinte composição:

Macronutrientes - $MgCl_2.6H_2O$:25.0 g/l; KH_2PO_4: 28.3 g/l KCl: 45 g/l. Adicionaram-se 0.6 ml desta solução por cada g CQO alimentado.

Micronutrientes - $FeCl_2.6H_2O$: 2 g/l; H_3BO_3: 0.05 g/l; $ZnCl_2$: 0.05 g/l; $CuCl_2.2H_2O$: 0.038 g/l; $MnCl_2.4H_2O$: 0.5 g/l; $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$: 0.05 g/l; $AlCl_3.6H_2O$: 0.09 g/l; $CoCl_2.6H_2O$: 2 g/l; $NiCl_2.6H_2O$:0.092 g/l; $Na_2SeO_3.5H_2O$: 0.164 g/l; EDTA: 1g/l, Resazurina: 0.2 g/l; HCl 37%: 1 ml/l. (Zehnder *et al.*, 1980). Adicionou-se 0.1 ml/l desta solução.

2.3 - Métodos analíticos

A carência química de oxigénio (CQO) e os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram realizados pelo método descrito descrito no Standard Methods, (17th ed., 1989).
Os ácidos voláteis foram determinados por cromatografia líquida (Jasco, Japão) utilizando uma coluna para ácidos orgânicos (Chrompack cat. nº 28350); o eluente usado foi ácido sulfúrico 0.01 N com um caudal de 0.70 ml/min, a temperatura da coluna era 40 °C e a detecção foi feita espectrofotometricamente a 210 nm.
A percentagem de metano foi analisada por cromatografia gasosa (Pye Unicam modelo GCD, Cambridge, Inglaterra). Utilizou-se uma coluna de enchimento Chrompack Hayesep Q (80-100 Mesh) usando azoto como gás de arraste e detecção com ionização de chama.
Nas experiências de distribuição de tempos de residência usou-se um amostrador automático New Brunswick Scientific, Mx Biosampler para recolha das amostras; o lítio foi analisado por fotometria de chama (ATS, 200MKI, Suiça).

2.4 - Testes de actividade metanogénica

Os testes de actividade metanogénica foram realizados em frascos selados em condições anaeróbias estritas. A biomassa foi incubada durante a noite a 37 ºC. Após esse período de aclimatação adicionou-se o substrato e iniciou-se a medição da pressão ao longo do tempo. A medição de pressão é realizada usando um transdutor de pressão portátil (Centepoints Electronics-Irlanda) que permite leituras lineares de -200 a +200 mv, correspondendo a variações de -2 a +2 atm e sensível a diferenças de 0.005 atm. Realizaram-se ensaios em branco que pemitiram subtrair à actividade devida ao substrato residual. No final do teste mediram-se a percentagem de metano, os sólidos voláteis e corrigiu-se o volume de "headspace" de cada frasco. No caso dos testes para medição da actividade metanogénica hidrogenotrófica, pressurizaram-se os frascos a 1 atm com uma mistura de H_2/CO_2,(80:20) seguindo-se ao longo do tempo a diminuição de pressão associada à reacção de metanização. Todos os testes foram efectuados em triplicado.

2.5 - Modo de Operação

Seleccionou-se o período de operação a partir do 343º dia com tempo de retenção de 2 dias e concentração de entrada (Ce) aproximada de 3000, 6000 e 9000 mgCQO/l, correspondendo a cargas orgânicas de 1.5, 3.0 e 4.5 Kg CQO/m3.dia. Durante a operação com Ce=3000 e 9000 mg CQO/l efectuaram-se ensaios de distribuição de tempos de residência com injecção de cloreto de lítio como traçador e determinou-se a actividade metanogénica acetoclástica, hidrogenofílica nos seguintes pontos: FAI - 1ª, 3ª e 6ª portas;

FAII - As primeiras portas de cada andar que se encontram à mesma altura (em termos de altura de leito) dos pontos de FAI (Fig.1).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Operação dos digestores

Nas tabela II e III apresentam-se os dados relativos à operação dos reactores nos períodos seleccionados.

Tabela II - Dados operatórios e resultados relativos à operação de FAI

Tempo (dias)	HRT (dias)	Ce (mgCQO/l)	Cs (mgCQO/l)	Bv (KgCQO/m3.dia)	E (%)	CH4 (%)	biogás (l/l.dia)
[343-430]	1,92±0,01	2948,1±60,6	62,2±7,3	1,55±0,07	97,9±0,3	65,3±0,5	0.86±0,04
[430-495]	1,92±0,01	5911,3±293,3	130,0±32,4	3,02±0,15	97,7±0,6	64.8±0,6	1,77±0,12
[495-596]	1,92±0,01	8836.6±410,9	157.0±33,6	4,52±0.22	98.2±0.4	62.3±1,3	2.65±0,09

Tabela III - dados operatórios e resultados relativos à operação de FAII

Tempo (dias)	HRT (dias)	Ce (mgCQO/l)	Cs (mgCQO/l)	Bv (KgCQO/m3.dia)	E (%)	CH4 (%)	biogás (l/l.dia)
[343-430]	2,06±0,01	2952,5±60,6	59,4±7,8	1,44±0,40	98,0±0,3	67,0±6,9	0,72±0,05
[430-495]	2,06±0,01	5911,3±293,3	67,6±16,4	2,81±0,13	98,8±0,3	64,4±5,0	1,50±0,08
[495-596]	2,06±0,01	8836.6±410,9	175,1±55,8	4,34±0.21	97,9±0,7	61,0±6,3	2,29±0,08

Tal como pode ser observado da tabela, as cargas orgânicas foram muito semelhantes para os dois digestores bem como as eficiências de remoção em termos de CQO solúvel. A produção de biogás por litro de reactor e o rendimento em metano foram superiores em FAI (Fig.2).

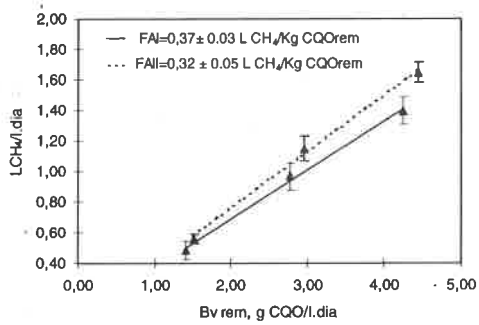


Fig. 2 - Rendimento em metano dos dois reactores na gama de condições estudadas

Isto significa que em FAII uma maior parte da carga orgânica foi canalizada para a formação ou manutenção da biomassa. Na Figura 3 estão representados os perfis de CQO solúvel e CQO devido aos ácidos voláteis ao longo da altura dos dois reactores. É observado que é na secção inferior de cada reactor que se dá a maior remoção de substrato, permanecendo em média cerca de 60% do volume com concentrações de substrato muito baixas, semelhantes às de saída. Este facto tem relação com o comportamento hidrodinâmico dos reactores.

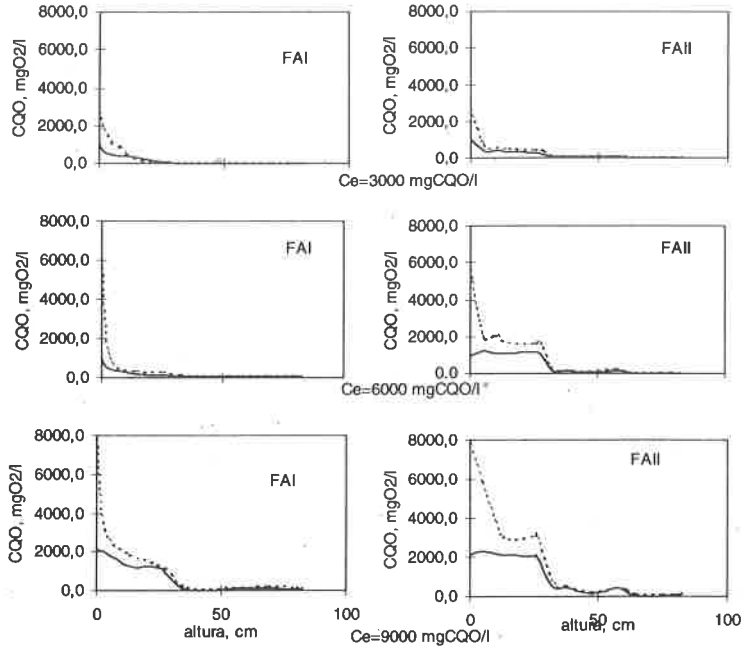


Fig. 3 - Perfis de CQO solúvel e CQO dos ácidos voláteis ao longo da altura dos dois reactores. (—— CQO dos ácidos voláteis; ····· CQO solúvel).

3.2 - Estudos de hidrodinâmica

Na tentativa de relacionar os perfis de substrato com o comportamento hidrodinâmico dos digestores, foram feitas experiências de distribuição de tempos de residência (DTR) para cada reactor, nas condições de Ce=3000 mg CQO/l e Ce=9000 mgCQO/l. Nestas condições a produção de biogás e os sólidos voláteis aumentaram consideravelmente (Tabela III, Fig.4). A eficiência de remoção era praticamente completa (>97%) e os perfis de substrato apresentavam o mesmo tipo de comportamento (Fig.3). Convém realçar que os valores representados na Fig. 4 se referem apenas à biomassa que se encontrava suspensa nos espaços vazios da matriz e que

foi amostrada em quantidade representativa para a realização de testes de actividade.

Tabela III - Produção de biogás (l/dia)

Ce, mg CQO/l) →	3000	9000
FAII-1º andar	9.4	21.9
FAII-2º andar	2.5	15.1
FAII-3º andar	0.9	3.4
total FAII	***12.8***	***40.4***
total FAI	***12.2***	***37.6***

Resultados de outras experiências realizadas revelaram que, para este tipo de substrato e suporte e para condições experimentais semelhantes às aqui consideradas, apenas cerca de 8% da biomassa total representava um filme aderido na superície do suporte.

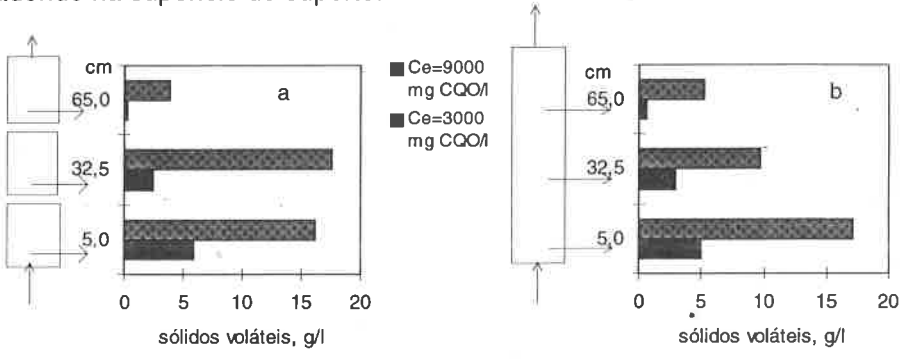


Fig. 4 - Variação da concentração de sólidos voláteis ao longo da altura de (a) FAII, (b) FAI, para as condições de Ce=3000 e Ce=9000 mg CQO/L.

Esse facto justifica que se possa considerar a biomassa suspensa/oclusa como sendo representativa da biomassa presente nos reactores. Verifica-se que em FAII houve um maior aumento da concentração de sólidos voláteis dentro do reactor (Fig.4), o que está de acordo com o facto de o rendimento em metano ter sido inferior neste reactor.

As experiências de DTR realizadas permitiram avaliar de que modo estas alterações afectaram o padrão de escoamento nos dois reactores. Na Fig. 5 estão representadas as curvas experimentais e respectivo modelo para o reactor FAI, nas duas condições de concentração de entrada. Os parâmetros do modelo foram calculados por regressão não linear pelo método de Levenberg-Marquardt usando a "Optimization Toolbox" do programa Matlab (The Matworks, Inc.) O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi proposto por Young e Young em 1988 e pressupõe a existência de vários compartimentos (Fig.5) que no presente caso, para ambas as condições se distribuem do seguinte modo: uma célula

perfeitamente agitada (cerca de 6% do volume total) que representa a entrada dos reactores, seguida de uma zona do tipo pistão que representa cerca de 20% da altura do reactor (onde na realidade se dá o maior consumo de substrato), em paralelo com uma zona morta que pode representar a biomassa acumulada no fundo da coluna e por último o restante volume (cerca de 70 a 80%) é perfeitamente agitado.

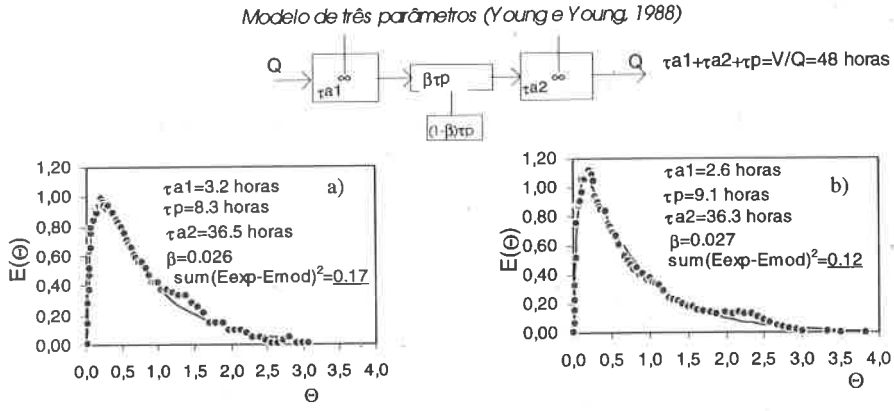


Fig.5 - Distribuição de tempos de residência em FAI para duas condições operatórias. (a) Ce=3000 mgCQO/l; (b) Ce=9000 mg CQO/l (* dados experimentais; — modelo).

As variações verificadas para o modelo de escoamento nas duas condições testadas foram muito pequenas (Fig. 5), o que é inesperado, dado o elevado aumento da produção de gás e da biomassa. Uma possível explicação para o facto é a impossibilidade de diferenciar, com esta técnica estímulo-resposta, entre os vários tipos de zonas de inacessibilidade da fase líquida (Young e Young, 1988). É possível que, para Ce=3000 mg/l existissem zonas mortas hidráulicas pela ineficiente mistura devida às baixas poduções de gás, que no segundo caso (Ce=9000 mg CQO/l) tenham sido substituidas, em termos de volume equivalente, por biomassa.

No reactor segmentado FAII, contudo, verificou-se uma significativa alteração do tipo de escoamento, que se traduziu na alteração do modelo descritivo do comportamento (Fig. 6). Nas condições de Ce=3000 mg CQO/l, no 2º e 3º andares praticamente não existia produção de gás sendo o gás produzido no 1º andar retirado do contacto com o líquido nas secções a jusante. Neste caso, o escoamento foi modelizado por uma série de três células perfeitamente agitadas. Para Ce=9000 mg CQO/l o comportamento hidrodinâmico assemelha-se ao do reactor monoandar, sendo descrito pelo mesmo modelo, variando embora os valores dos parâmetros, nomeadamente β que é significativamente maior, indicando uma maior predominância do caracter pistão.
O facto da concentração de substrato não variar apreciavelmente a partir de cerca de 30 % da altura dos reactores significa que esse volume é

aparentemente bem agitado, o que se comprova pelos modelos de escoamento.

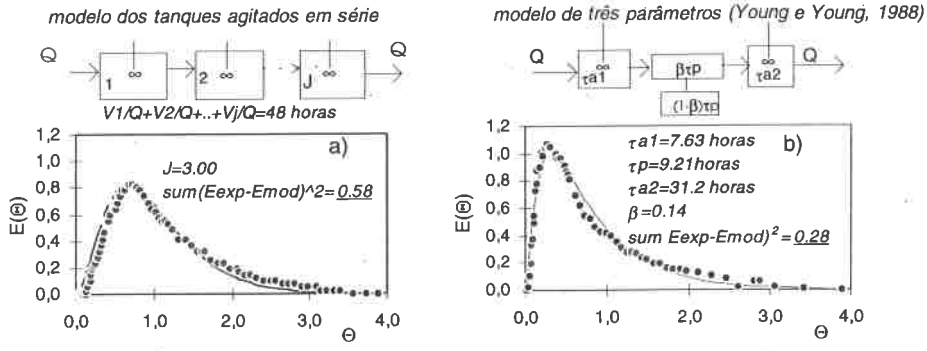


Fig. 6 - Distribuição de tempos de residência em FAII para duas condições operatórias. (a) Ce=3000 mgCQO/l; (b) Ce=9000 mg CQO/l. (• dados experimentais;— modelo).

3.3-Estudo da actividade metanogénica acetoclástica e hidrogenofílica

Na Figura 7 está representada a actividade acetoclástica, para os dois reactores e para as duas concentrações de entrada.

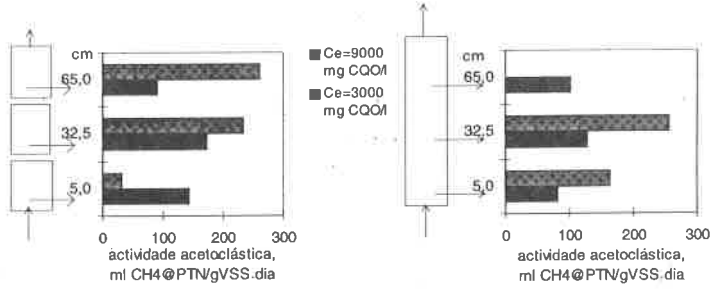


Fig. 7 - Perfis de actividade acetoclástica ao longo da altura dos dois reactores para as duas condições estudadas

A alteração nas condições operatórias provocou uma acentuada variação da actividade acetoclástica nos dois reactores, sendo evidente em FAII uma maior tendência para a estratificação que em FAI. De facto, no primeiro andar de FAII, a actividade acetoclástica diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração de substrato.

Relativamente à actividade hidrogenofílica (Fig.8) não se verifica uma tendência tão acentuada para a estratificação, embora a acividade seja crescente da base para o topo dos reactores. O aumento da concentração

de entrada provocou apenas ligeiros aumentos nesta actividade em quase todos os pontos caracterizados e em FAII foi sempre superior que em FAI.

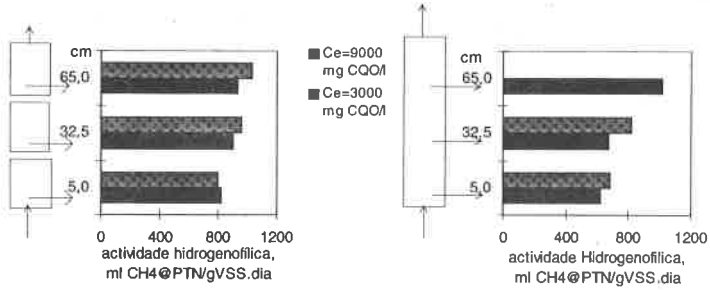


Fig. 8 - Perfis de actividade hidrogenofílica ao longo da altura dos dois reactores para as duas condições estudadas

4 -CONCLUSÕES

O presente trabalho que teve por base o estudo comparativo de duas configurações de filtros anaeróbios permitiu concluir o seguinte:

- na gama de condições testadas os reactores apresentavam igual eficiência de remoção sendo o reactor monoandar mais rentável em termos de metano produzido. Os perfis de substrato ao longo de ambas as configurações foram do mesmo tipo apresentando-se parte do reactor em contacto com concentrações de substrato muito baixas.
- O comportamento hidrodinâmico foi modelizado e está de acordo com os perfis de substrato determinados.
- A actividade metanogénica acetoclástica sofreu grandes variações com o aumento da concentração de entrada nos dois reactores, notando-se uma maior tendência à estratificação no digestor segmentado.
- A actividade hidrogenofílica aumentou ligeiramente com o aumento da concentração de entrada, não se verificando uma tendência tão acentuada para a estratificação como da actividade acetoclástica.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COATES, J.D. (1991) Development, Characterisation and Stabilisation of Granular Methanogenic Sludge. *Ph.D. Thesis*, National University of Ireland, Galway.

COLLERAN, E., CONCANNON, F., GOLDEM, T., GEOGHEGAN, F., CRUMLISH, B., KILLILEA, E., HENRY, M., COATES, J. (1992) Use of Methanogenic Activity Tests to Characterize Anaerobic Sludges, Screen for Anaerobic Biodegradability and Determine Toxicity Thresholds Against Individual Anaerobic Trophic Groups and Species. *Wat. Sci. Technol.*, **25**, 31-40.

DOLFING, J., BLOEMEN, W.G.B.M. (1985) Activity Measurements as a tool to Characterize the Microbial Composition of Methanogenic Environments. *J. Microbiol. Methods*, **4**, 1-12.

MORGAN, J.W.; EVISON, L.M.; FORSTER, C.F., (1991). Changes to the Microbial Ecology in Anaerobic Digesters Treating Ice Cream Wastewater during Start-Up, *Water Res.*, **25**:6, 639-653.

REYNOLDS, P.J. (1986) Support Matrix and Feed Flow Effects in Anaerobic Fixed Bed Reactors, *PhD Thesis*, University College of Galway, Ireland.

SONG, K.-H.; YOUNG, J.C., (1986). Media Design Factors for Fixed-Bed Filters, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **58**:2, 115-121.

YOUNG, H.W., YOUNG, J.C. (1988) Hydraulic Characteristics of Upflow Anaerobic Filters, *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **114**:3, 621-638.

BIOREACTORES DE MEMBRANAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTAMINADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOCS)

L. M. FREITAS DOS SANTOS[1] e A. G. LIVINGSTON[2]

RESUMO

Uma nova tecnologia para o tratamento de efluentes industrais contaminados com compostos tóxicos orgânicos (e em particular voláteis) foi inventada e tem vindo a ser desenvolvida no Imperial College (IC) durante os últimos quatro anos. Esta tecnologia designada por Bioreactores Extractivos de Membranas (Extractive Membrane Bioreactor (EMB), baseia-se no uso de membranas que permitem a separação e remoção de compostos orgânicos do efluente para o meio biológico, onde são degradados totalmente (oxidação biológica) com a formação de produtos inócuos como dióxido de carbono, biomassa e espécies iónicas. Esta comunicação descreve a aplicação desta tecnologia no tratamento de um efluente industrial típico, contaminado com 1,2-dicloroetano (DCE). Para além disso são também apresentadas as fases necessárias a seguir no "scale-up" e construção de uma planta-piloto do sistema EMB.

Palavras-chave: compostos orgânicos voláteis (VOCs), efluentes industriais, bioreactores extractivos de membranas.

INTRODUÇÃO

Tratamento de Efluentes Industriais

Muitos dos compostos orgânicos que são lançados em estações de tratamento biológico centralizadas não são degradados (ou são só

1 - Investigadora. Licenciatura em Engenharia Alimentar (Escola Superior de Biotecnologia), PhD em Engenharia Química - ramo ambiente (Imperial College, Universidade de Londres)
Imperial College, Department of Chemical Engineering, London SW7 2BY. UK
Tel: 00-44-171-5895111 ext. 55662 • Fax: 00-44-171-5945604 • Email: l.santos@ic.ac.uk
2- Professor Associado. Licenciatura em Engenharia Química (Universidade de Canterbury(NZ)), PhD em Engenharia Química (Universidade de Cambridge), MSc em Economia (London School of Economics). O mesmo local de trabalho.
Tel: 00-44-171-5945882 • Fax: 00-44-171-5945604 • Email: a.livingston @ic.ac.uk

parcialmente degradados), e, sendo assim, estão presentes na saída final da estação de tratamento (US EPA, 1986). Se algum(s) destes compostos orgânicos é, para além de tóxico, também volátil (VOC), vai ser transferido para a atmosfera, antes de ser tratado, causando odores e poluição atmosférica perigosa, quer em termos de poluição directa de recursos hídricos (descargas de efluentes), quer atmosférica (com a formação de ozono troposférico e "smog" fotoquímico).

Grande parte dos compostos orgânicos tóxicos utilizados como reagentes e intermediários na indústria química, petroquímica e farmacêutica enquadram-se na definição de VOC e estão presentes nas águas processuais das diversas sínteses orgânicas, dando, consequentemente, origem a efluentes industriais altamente contaminados e difíceis de tratar. Por exemplo, efluentes com valores extremos de pH, com elevadas concentrações de sais, com resíduos de catalizadores, etc. Embora muitos destes compostos orgânicos sejam relativamente fáceis de tratar biologicamente, no caso dos VOC, se os microrganismos responsáveis pela mineralização necessitarem de oxigénio (sistemas aeróbicos), o design do bioreactor torna-se extremamente complicado. O arejamento intensivo do meio biológico faz com que os VOC sejam rapidamente volatilizados, dando origem a um efluente gasoso. (Bennet, 1989). Esta situação é frequente em grande parte dos sistemas de tratamento colectivo, onde são despejadas misturas complexas de compostos, dos quais grande parte são VOCs, que acabam por ser perdidos na atmosfera (fenómeno usualmente conhecido como "air-stripping"). Há também diversos compostos que, para além de voláteis, são inibidores do crescimento biológico a relativamente baixas concentrações, como é o caso do monoclorobenzeno ou do diclorobenzeno. Sendo assim, o problema que se põe é como tratar os efluentes que contêm estes compostos problemáticos, antes deles serem descarregados na estação de tratamento central - ou seja, é necessário ir até à fonte (point-source treatment) ondes estes efluentes são produzidos, e, como tal, têm uma composição bem definida.

O que Fazer?

O tratamento biológico é geralmente mais económico e mais benéfico para o ambiente do que as tecnologias baseadas em tratamentos físicos e/ou

químicos tais como a incineração, extracção por solventes ou carvão activado. No entanto, como foi descrito acima, nem sempre é possível utilizar directamente o tratamento biológico. É necessário, então, desenhar um sistema de tratamento biológico ou bioreactor capaz de optimisar o contacto entre as espécies microbianas e os compostos tóxicos que se querem remover e/ou destruir, evitando ao mesmo tempo o "air-stripping" dos VOCs ou a intoxicação das culturas microbianas.

A Tecnologia EMB

Princípio de operação

A tecnologia EMB oferece uma forma inovadora de lidar com o tipo de efluentes problemáticos acima descritos. Esta tecnologia baseia-se na combinação de dois fenómenos: a extracção do composto orgânico e a sua biodegradação no meio biológico (Livingston et al., 1993). O efluente contaminado com o VOC passa no interior dos tubos do módulo de membranas, enquanto que o meio biológico arejado é recirculado no exterior das membranas. Até ao momento, identificamos e testamos membranas de silicone (fase sólida) permeáveis a compostos aromáticos clorados, alifáticos e outras espécies orgânicas, mas que ao mesmo tempo são virtualmente impermeáveis à água ou a espécies iónicas. Sendo assim, quando o efluente contacta a membrana, o composto orgânico difunde-se através da membrana e atravessa para o meio biológico. A tecnologia EMB explora o facto dos biofilmes (biomassa imobilizada) crescerem espontaneamente na superfície exterior das membranas de silicone. Estes biofilmes localizam-se entre o composto orgânico, que se difunde do efluente para a superfície das membranas, e o meio biológico ao qual o oxigénio é continuamente fornecido. Esta acção dos biofilmes é crucial no caso do tratamento de VOCs, pois é no biofilme que ocorre a biodegradação, e, consequentemente, o "air-stripping" é evitado, pois o VOC é degradado antes de chegar ao meio biológico - não há contacto directo do VOC com o gás de arejamento (Freitas dos Santos e Livingston, 1994). Este princípio de operação está representado na Figura 1.

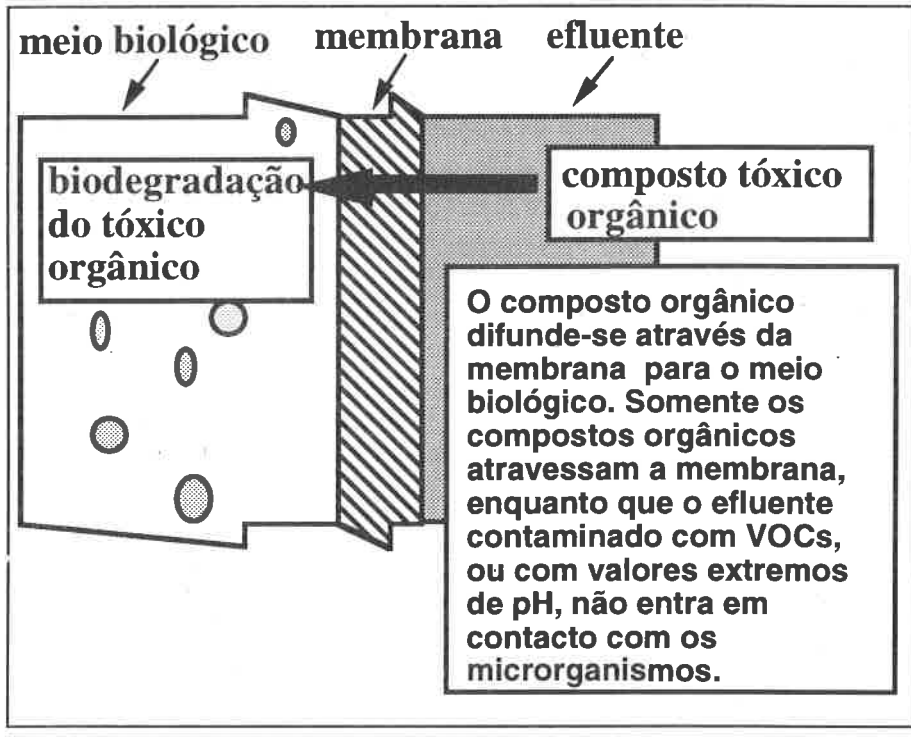


Fig 1 - Princípio de operação do EMB.

Em resumo, a tecnologia EMB depende de dois factores essenciais:

•Extracção - o composto tóxico a tratar atravessa a membrana.
•Biodegradação - existe uma cultura microbiana capaz de degradar o composto tóxico.

Composto Modelo Seleccionado, DCE

Até ao momento, foram testados diversos compostos presentes em efluentes industriais, tais como: cloronitrobenzeno, anilina, cloroanilina, 3,4-dicloroanilina, nitrobenzeno, dicloroetano, tolueno, benzeno, dibromoetano, entre outros. Em todos estes casos, obtiveram-se remoções de 99% com tempos de contacto reactor-efluente de menos de 30 minutos. O 1,2-Dicloroetano (DCE) foi um dos VOC escolhidos para levar a cabo um extensivo trabalho, dado que é um dos compostos químicos de maior

produção a nível mundial (ex: manufactura de PVC), é um composto carcinogénico classe 1 e está presente na lista vermelha da Grã-Bretanha (Edwards, 1992) e também na lista da USA "Environmental Protection Agency" (Bennet, 1989).

EXPERIMENTAL

O esquema do sistema utilizado neste trabalho está representado na Figura 2. O módulo de membranas está ligado ao bioreactor por via da recirculação do meio biológico na zona exterior das membranas.

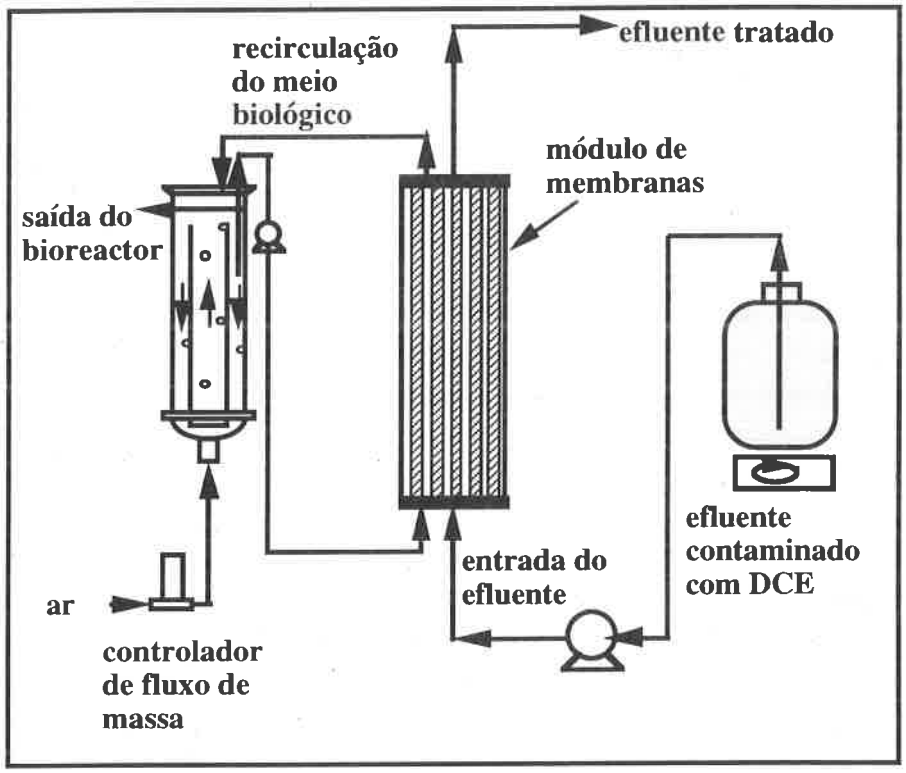


Fig 2 - Representação esquemática do EMB.

Operação

A operação do EMB foi iniciada com a inoculação da cultura microbiana apropriada no bioreactor (ou fermentador), e com a passagem do efluente

contaminado no interior dos tubos. Subsequentemente, começaram a desenvolver-se biofilmes nas paredes exteriores das membranas e o fluxo de efluente foi gradualmente aumentado. Foram também adicionados nutrientes ao meio biológico para manter as condições ideais para a cultura microbiana: no caso do DCE, foi utilizada uma cultura de *Xanthobacter autotrophicus* GJ10 para a biodegradação.

O DCE e o "Total Organic Carbon" (TOC) foram analisados em amostras do efluente, entrando e saindo da membrana, e no meio biológico. A concentração do ião cloro foi também medida no meio biológico. A corrente gasosa do sistema foi analisada para quantificar a presença de DCE e CO_2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificação da biodegradação

$NH_3 + C_2H_4Cl_2 + O_2 \text{ ---> } CO_2 + H_2O + HCl + \text{biomassa (e.g. } CH_2O_{0.5}N_{0.2})$

A única forma de garantir que a oxidação biológica é a maior responsável pela remoção do DCE do sistema é, não só medir o desaparecimento do DCE, mas também seguir a formação dos produtos da biodegradação: CO_2, H_2O, HCl e biomassa.

A Figura 3 mostra a performance do sistema EMB no tratamento de um efluente contaminado com DCE. As remoções de DCE (cerca de 93%) e TOC (cerca de 83%) são apresentadas na Figura 3(a). A quantidade de DCE volatilizado ("air-stripped") foi determinada por análises na fase gasosa, obtendo-se um valor entre 0.5 e 1% da quantidade de DCE inicial. A medição da biomassa em suspensão mostrou quantidades desprezáveis e, por consequência foi necessário remover e determinar o peso seco da biomassa imobilizada, após a limpeza do módulo de membranas.

Na Figura 3(b) está representada a evolução da produção de ião cloro devido à biodegradação. O valor obtido foi de cerca de 99%, comprovando a competa mineralização do DCE. Na Figura 3(c) estão representados os valores de CO_2 produzidos e esperados teoricamente, e é possível ver que a quantidade de CO_2 produzido foi de apenas 60-65% do carbono total que entrou no sistema. Isto significa que o restante carbono deverá ter sido incorporado em novas células bacterinas, ou está presente no meio biológico

sob outras formas, tais como, TOC residual e/ou CO_2 dissolvido no meio biológico. Tomando em conta todos estas comparticipações é possível obter um balanço mássico bastante rigoroso.

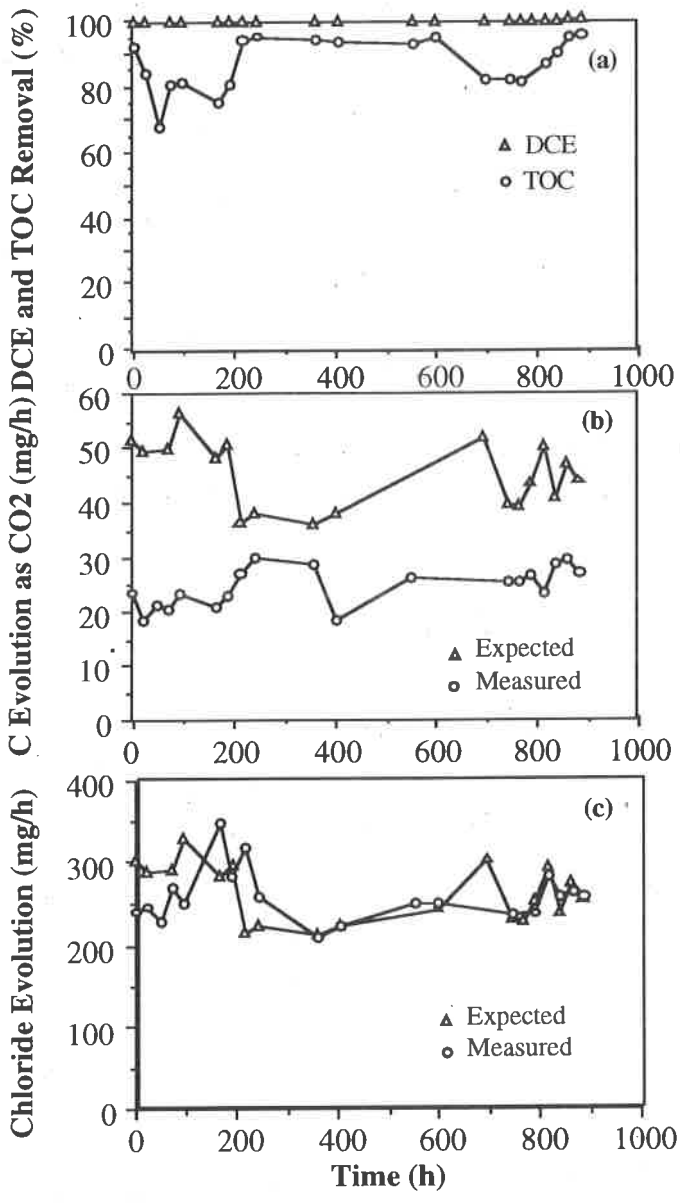


Fig 3 - Performance do sistema EMB no tratamento de um efluente contaminado com DCE. (a) Remoções de DCE e TOC. (b) Evolução do carbono sob a forma de CO_2. (c) Evolução da produção de ião cloro.

CONSTRUÇÃO DA PLANTA-PILOTO

Factores importantes no "scale-up" do EMB

O sistema EMB emprega um conceito novo que provou ter sucesso no tratamento de diversos tipos de efluentes industriais. Sendo assim, este sistema parece representar uma tecnologia com futuro no tratamento de emissões na fonte (point-source emission control). Há, contudo, diversos factores a ter em consideração no "scale-up" deste sistema:

• Membranas - tipo de materias e a sua duração. Até ao momento, têm sido utilizadas, com sucesso, membranas de silicone na extracção de compostos orgânicos alifáticos e aromáticos. Este material tem a vantagem de ser química e mecanicamente resistente e tem alta permeabilidade para um grande número de solventes comuns.

• Área da membrana - A área de superfície da membrana necessita de ser calculada para um dado grau de remoção do poluente a tratar.

• Configuração do sistema - os três tipos de configuração de módulos de membranas existentes no mercado são: "shell and tube", "spiral wound" e "flat-sheet". No caso do EMB, foi utilizada uma variação do sistema "shell and tube", por ter sido considerado mais fácil de limpar e instalar. No entanto, esta é uma área que está em constante investigação e, no momento, continua a ser modificada e testada. Com o tipo de configuração escolhido é também possível ter diversos módulos de membranas ligados a um único bioreactor. A necessidade de arejamento dita as dimensões deste mesmo bioreactor.

A unidade piloto

Uma unidade piloto, ver Figura 4, com capacidade para tratar 1 tonelada de efluente por dia, foi construida com as seguintes características :

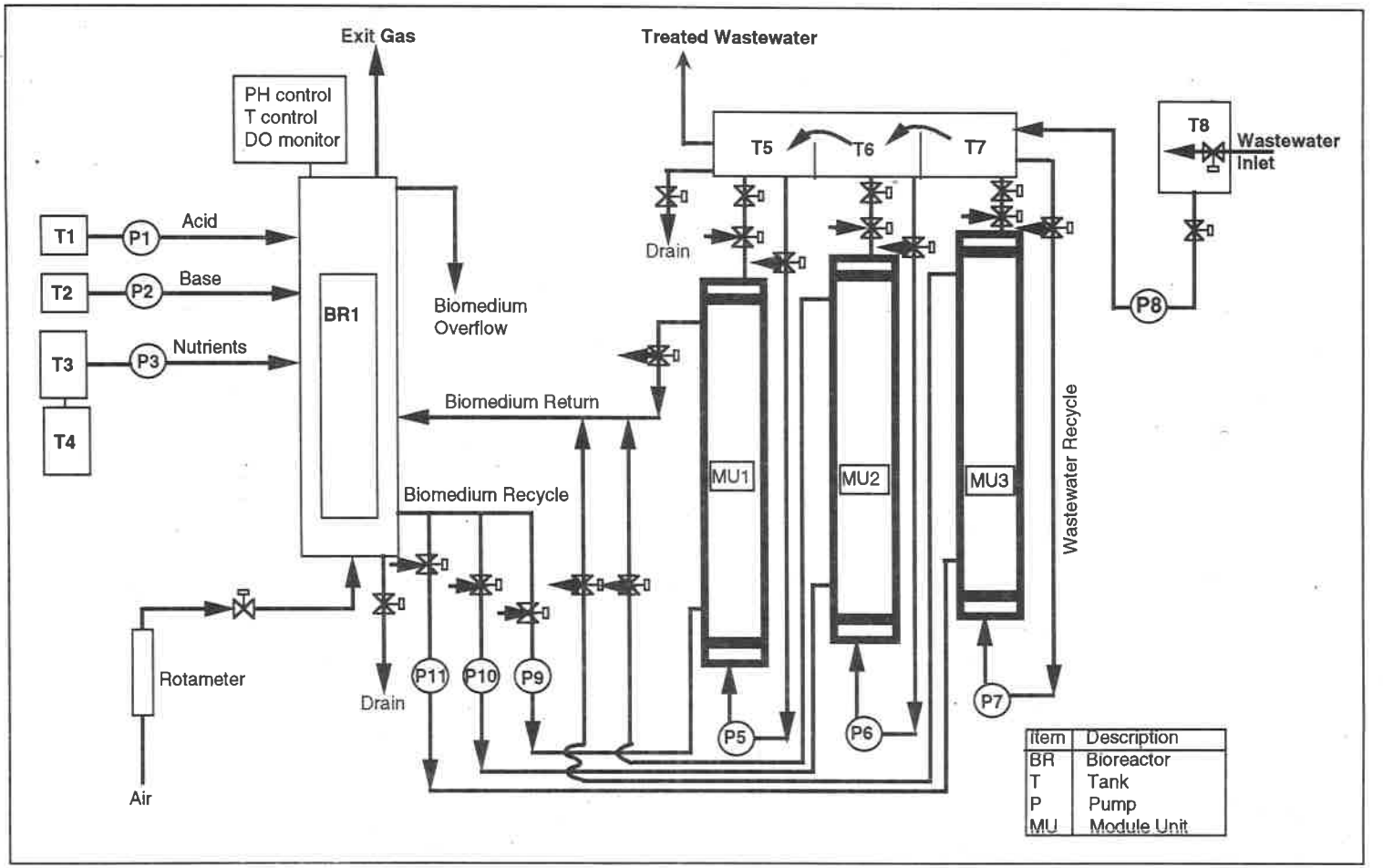


Fig 4 - Esquema do layout da planta-piloto EMB

• O efluente é fornecido ao tanque T8 e deste tanque é bombeado e distribuido por três módulos de membranas ligados em série (MU1, MU2 e MU3). Cada um destes módulos está ligado a um tanque individual (T5, T6 e T7) e o efluente é internamente recirculado em cada um dos módulos, com vista a promover a transferência de massa.
• O bioreactor (500 L) é um "air-lift" com arejamento na base. O oxigénio dissolvido, o pH e a temperatura no meio biológico são controlados no bioreactor.
• O meio biológico é recirculado continuamente entre o bioreactor e a zona exterior dos módulos de membranas.

Objectivos dos testes com a planta-piloto

• Testar a operação do EMB em larga escala e em condições industriais.
• Testar a duração (tempo de vida útil) das membranas.
• Calcular níveis de redução de poluentes e coeficientes de transferência de massa obtidos com esta configuração.
• Testar e melhorar o design do EMB.
• Provar o interesse em comercializar o processo.

REFERÊNCIAS

BENNET, G.F. 1989. Impact of toxic chemical on local wastewater treatment plant and environment. *Environmental Geology Water Science* **10**, 201-212.
EDWARDS, P. 1992. Dangerous substances in water: A practical guide (London Environmental Data Services)
FREITAS DOS SANTOS, L.M.; LIVINGSTON, A.G. 1993. A novel bioreactor system for the destruction of volatile organic compounds. *Applied Microbiology and Biotechnology* **40**, 151-157.
LIVINGSTON, A.G.; BROOKES, P.R.; FREITAS DOS SANTOS, L.M. 1993. Removal and destruction of priority pollutants from chemical industry wastewaters using an innovative membrane bioreactor. *IChemE Symposium Series.* **132**,131-146
USA EPA. 1986. Report to congress on the discharge of hazardous wastes to publicly owned works. Office of water regulation and standards. Washington DC.

ESTRATÉGIA DO PROCESSO DE VINIFICAÇÃO FACE À POLUIÇÃO PROVOCADA PELOS EFLUENTES DAS ADEGAS

M. CÂNDIDA MOREIRA [1]; M. ODETE MAIA [2]

Resumo

Numa adega da Região dos Vinhos Verdes fez-se a caracterização das cargas poluentes devidas a cada uma das operações de vinificação e trasfega (branco e tinto), relacionando-as com os volumes de água utilizada e a quantidade de mosto e/ou vinho produzido. Analizaram-se as águas residuais parcelares em termos de carência química de oxigénio (total e dissolvido), carência bioquímica de oxigénio, sólidos suspensos totais e pH tendo-se concluído que a carga poluente rejeitada durante o período das vindimas constitui 72% da poluição anual provocada pela Adega e que a vinificação em tinto produz uma carga orgânica líquida residual de 25% relativamente à vinificação em branco, sendo a clarificação dos mostos de branco a operação mais poluente. No entanto é possível reduzir drasticamente a poluição devida às adegas na época das vindimas se for adoptada uma adequada estratégia de processo.

Palavras-chave: efluentes vinícolas,; cargas poluentes

1- INTRODUÇÃO

A avaliação da poluição de uma adega faz-se normalmente pelo processo clássico utilizado para os estabelecimentos industriais que consiste em determinar a carga poluente no ponto de rejeição global durante um ou vários ciclos de 24 horas.

Os efluentes destas indústrias, devidos exclusivamente a operações de lavagem de equipamento (salvo a água utilizada no arrefecimento das cubas de fermentação) apresentam carácter sazonal e grande variabilidade no tempo, pelo que se torna dificil a avaliação da poluição vinícola.

As águas rejeitadas contêm uma elevada carga orgânica em termos de carência química e bioquímica de oxigénio e de sólidos suspensos devido à presença de componentes das uvas, do mosto e do vinho (graínhas, películas, cango, terra, açúcares, ácidos, álcoois, polifenóis, leveduras, bactérias), de produtos de

(1) Estudante de Mestrado, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, 4709 Braga Codex
(2) Prof. associada, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, tel.(053) 604400, Fax (053) 604413, Email: momaia @ ci.uminho.pt

destartarização e de limpeza das cubas e ainda de produtos intervenientes na vinificação como meios filtrantes e colas (Rochard e Viaud, 1995).

São variadíssimos e extremamente discrepantes os valores apresentados na bilbliografia acerca da poluição provocada pelas adegas. Fisher e Coppik (1980) referem que a carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) de um vinho é da ordem de 120 g O_2/L e que a carga associada ao mosto é de 150 g O_2/L. Segundo Ruffer e Rosenwinkel (1984), a carência bioquímica de oxigénio das borras oscila entre 170 e 5000 g O_2/L conforme o seu grau de desidratação.

A carga poluente de um efluente vinícola depende não só da quantidade de água utilizada na adega como também da quantidade e qualidade dos produtos rejeitados.

Durante o período das vindimas o pH dos efluentes pode variar entre 3.5 e 10.5, sendo a carga orgânica em termos de carência química de oxigénio (CQO) variável entre 4 e 10 g O_2/L (Ryder, 1994). Este autor encontrou, para estes efluentes, valores de CBO_5 situados entre 2 e 5 g O_2/L e de sólidos suspensos totais (SST) entre 200 e 800 mg/L.

Racault e Lenoir (1994), em estudos efectuados em duas adegas francesas, definem cargas de 1 a 35 g CQO/L para os efluentes das vindimas e valores de SST compreendidos entre 2000 e 6000 mg/L.

Chapman et al. (1994) referem que são produzidos 2 a 5 litros de efluentes por cada litro de vinho de mesa, sendo cerca de metade devidos ao período da vinificação.

Na zona do Champagne considera-se que o volume médio de efluentes durante o período de vindimas é da ordem dos 100 litros/ hectolitro de vinho, com uma variabilidade de 30 a 250 litros/ hectolitro conforme as adegas.

O período de vinificação, que decorre normalmente de meados de Setembro a meados de Outubro, é aquele em que as águas residuais contêm maiores cargas orgânicas, representando uma grande percentagem da poluição anual de uma adega.

As operações de desengace e prensagem de brancos e decantação de vinhos tintos dão origem a resíduos sólidos contendo partículas de dimensões apreciáveis que poderão ser eliminadas por simples decantação. As operações de clarificação de brancos e trasfegas, dando origem a partículas de maiores dimensões contribuem com mais de 40% da poluição orgânica total de uma adega (Rochard e Viaud, 1994).

Constata-se, assim, que o nível de poluição depende não só do tipo de vinho (branco ou tinto), como também das técnicas utilizadas e fundamentalmente da estratégia do processo de vinificação face à segregação de correntes sólidas e líquidas e dentro destas últimas, das correntes concentradas e diluídas.

Os processos de vinificação englobam uma determinada sequência de operações que é função da tecnologia utilizada em cada região. Se for conhecida a carga poluente específica de cada uma das operações e a actividade diária de uma adega, será possível reconstituir a carga poluente diária de uma empresa vinícola durante um ciclo anual.

Numa adega da Região dos Vinhos Verdes com uma produção anual de 50000 hectolitros (50% de vinho branco e 50% de vinho tinto) fez-se a caracterização das cargas poluentes devidas a cada uma das operações relacionando-as com os volumes de água utilizada e a quantidade de mosto e/ou de vinho tratado.

O estudo visou apenas as operações consideradas mais poluentes ou seja as prensagens e as fermentações de branco e de tinto, a clarificação dos mostos de branco, as trasfegas e ainda a lavagem de vasilhame.

Na Região dos Vinhos Verdes, a clarificação dos mostos de branco efectua-se, em geral, por defecação estática, usando-se no entanto a filtração sob vácuo nas grandes unidades, como é o caso em estudo.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Amostragem

Para assegurar a representatividade das amostras optou-se por recolher a totalidade do volume de água utilizada em cada operação de lavagem de equipamento, excepto a relativa ao acondicionamento. A partir desta recolha e após homogeneização retiraram-se as amostras pretendidas. Este método permitiu não apenas recolher amostras representativas mas também determinar o volume de água envolvido em cada operação de lavagem.

2.2- Resultados experimentais

2.2.1- Efluentes resultantes da vinificação

Na tabela I apresentam-se os valores das cargas poluentes das diferentes operações de vinificação por hectolitro de vinho ou de mosto produzido, podendo observar-se na figura 1 a respectiva distribuição em termos de gCQOtotal /hl produto.

Tab.I- Carga poluente associada à vinificação

Operação de lavagem	SST (g/hl)	CBO_5 (g/hl)	CQO (g/hl) Total	solúvel
Cuba de fermentação (branco)	8.9	---	24.1	20.0
Cuba de fermentação (tinto)	0.7	6.0	12.2	8.0
Prensa (branco)	1.1	---	13.5	7.5
Prensa (tinto)	23.1	53.5	15.0	8.0
Filtro de terra de diatomáceas	48.9	56.3	79.4	74.7

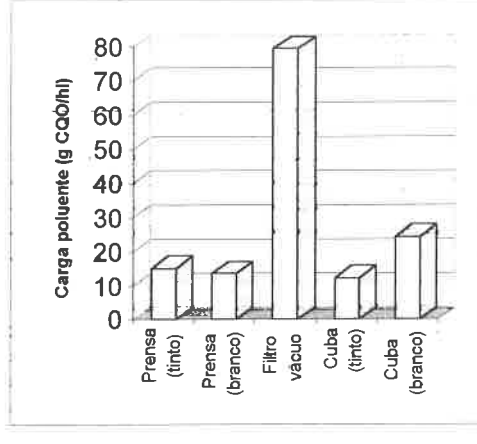


Fig.1- Cargas poluentes devidas às operações de vinificação.

2.2.2- Efluentes resultantes das trasfegas

As características das águas de lavagem associadas às trasfegas dependem da época do ano em que são efectuadas, isto é, do estado de transformação do vinho ao longo do seu processo de maturação. Estes efluentes apresentam níveis razoáveis de álcoois, essencialmente etanol, de tartaratos e de polifenóis no caso dos vinhos tintos.

A tabela II mostra a carga poluente associada às primeira e segunda trasfegas que se efectuaram em Novembro e Fevereiro/Março, respectivamente.

Tab.II- Carga poluente associada às trasfegas

Tipo de Trasfega	SST (g/hl)	CQO (g/hl)	
		Total	solúvel
1ª Trasfega			
branco	4.9	23.3	10.2
tinto	1.5	25.9	11.2
2ª Trasfega			
branco	0.23	3.37	2.20
tinto	0.24	3.03	2.27

2.2.3- Efluentes resultantes da lavagem de vasilhame

Na adega utilizam-se garrafas novas e garrafões usados, pelo que os respectivos efluentes da lavagem apresentam características muito diferentes conforme se observa na tabela III..

Tab.III- Carga poluente dos efluentes devidos à lavagem do vasilhame.

Vasilhame	L/hl vinho	SST (mg/hl)	CQO (mg/hl)	
			Total	Solúvel
garrafas	221.1	---	922.1	121.8
garrafões	430.1	8982.0	10482.0	5918.5

2.2.4- Consumo de água

A tabela IV e a figura 2 sumarizam o consumo de água nas diferentes etapas de fabrico do vinho. Deve notar-se que não foi considerada a água de

arrefecimento das cubas de fermentação, que em muitos casos é processada em circuito aberto. Não se monitorizou também, conforme referido, os gastos na lavagem de pavimentos e do equipamento de recepção e pré-tratamento das vindimas.

Tab.IV- Consumo de água nas etapas de fabrico do vinho

Etapa processual	Consumo de água (L água/hl vinho)	% relativa
Vinificação	27.3	8.3
1ª Trasfega	4.7	1.4
2ª Trasfega	3.1	0.9
Engarrafamento	294.3	89.4
Total	329.4	100.0

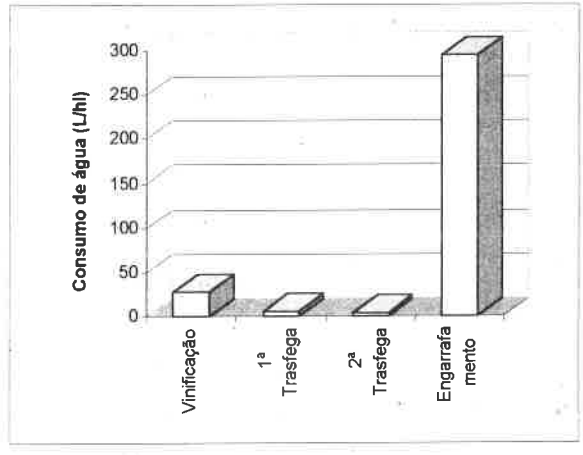


Fig.2- Consumo de água por etapas de operação da adega

2.2.5- Rejeição de efluentes

Atendendo aos valores das cargas orgânicas e do consumo de água referentes às diversas etapas (tabelas I a IV), nota-se uma enorme discrepância no que concerne aos efluentes devidos à lavagem de vasilhame que representa 89.4% da água do processo.

A figura 3 põe em evidencia a diferença entre os caudais de efluentes concentrados e os de água de alimentação do processo que corresponde aos efluentes totais.

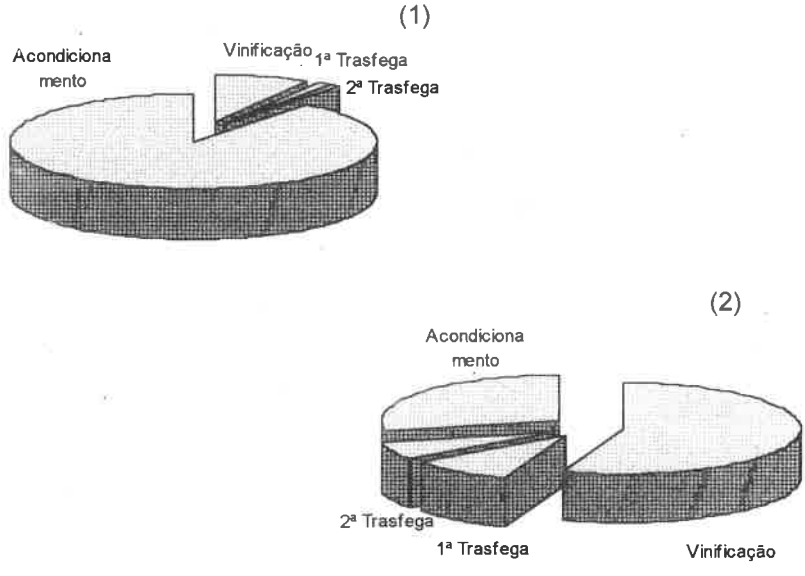


Fig.3- Distribuição do consumo de água (1) e dos efluentes concentrados (2) por etapa processual.

2.2.6- Ciclo poluente anual

Admitindo que o período das vindimas decorre durante 4 semanas entre 15 de setembro e 15 de outubro (em média) e que as primeiras trasfegas se efectuam até final de dezembro (período de tratamento dos vinhos até o seu engarrafamento) é possível definir o ciclo de descargas poluentes das indústrias vinícolas ao longo de um ano, conforme se representa na figura 4.

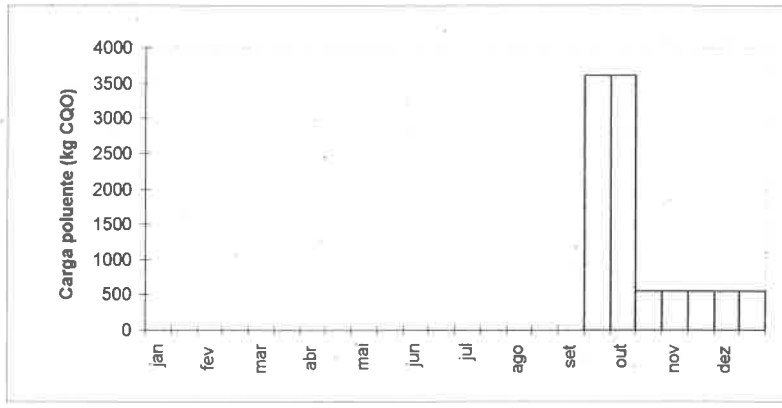


Fig.4- Ciclo de descargas poluentes da adega.

3- CONCLUSÔES

A carga poluente rejeitada durante o período das vindimas (3605 kg CQO) constitui 72% da poluição anual provocada pela adega (figura 4).

O efluente líquido proveniente das operações de vinificação em tinto apresenta uma carga orgânica de 27.2 g CQO/hl de vinho produzido (tabela I) representando 25% relativamente à vinificação em branco. Esta diferença deve-se essencialmente à tecnologia utilizada nos vinhos tintos em que a fermentação incide sobre a totalidade da uva (polpa, graínha, película e cango); as leveduras e outras partículas de pequenas dimensões ficam aderidas às partes sólidas, sendo arrastadas pelos bagaços no final da fermentação.

A operação mais poluente é a filtração sob vácuo dos mostos de branco que contribui com cerca de 55% da carga total associada ao período de vinificação (tabela I). No entanto, comparando este processo com a defecação estática utilizada na maioria das adegas, verifica-se que ela diminui em cerca de 40% a carga orgânica devida à clarificação dos mostos. É de assinalar que o valor aqui encontrado é claramente inferior ao referido por Racault (1994), admitindo-se ser devido às medidas de redução de emissões em vigor na adega, nomeadamente a separação dos bolos de filtração antes da lavagem periódica do filtro.

A lavagem automática de garrafas implica um consumo de água de 220 L/hl de vinho produzido, rejeitando-se um efluente com uma carga desprezável (922 mg CQO/hl) pelo que seria de o separar das outras correntes concentradas,

permitindo a sua eventual reutilização. O mesmo não acontece relativamente à lavagem de garrafões em que o consumo de água é cerca do dobro do valor mencionado (430 L/hl), sendo a carga orgânica associada de 10480 mg/hl vinho.

A técnica de lavagem (manual ou automática), a separação prévia de matérias sólidas como tartaratos, borras de fermentação, bolos de filtração e o conhecimento do volume de água utilizada são fundamentais na redução da carga poluente associada à lavagem de cubas.

Pode-se concluir que é possível reduzir drásticamente a poluição devida às adegas na época das vindimas, se se adoptar uma determinada estratégia de processo nomeadamente a filtração sob vácuo para a clarificação dos mostos, uma política de economia de água na lavagem do equipamento, a segregação das correntes de elevada carga orgânica e a armazenagem dos efluentes concentrados para tratamento posterior.

4- BIBLIOGRAFIA

- Chapman, J.A.; Correl, R.N.; Ladd, J.N., (1994). Elimination de la matière organique dissoute des effluents de caves et de distillerie par épandage, dans le *Congrés International sur le traitement des effluentes vinicoles. Narbonne - Epernay*, pp 165-170.

- Fisher, H.; Coppik, L.,(1980). Abwasserbeseitigung in Weinbaugemeinden, Weinwirtsh,22,pp 614-617, in *Winery Watewater Treatment - A literature review*, Robens Institute. University of Surrey.

- Racault, Y.;Lenoir, A.,(1994). Evolution des charges polluantes de deux caves vinicole du sud-ouest de la France sur un cycle annuel, dans le *Congrés International sur le traitement des effluentes vinicoles. Narbonne - Epernay*, pp 31-44.

- Rochard, J.; Viaud, M.N.,(1994). Contribuition à la réduction de l'eau dans les caves: application au lavage des pressoirs, dans le *Congrés International sur le traitement des effluentes vinicoles. Narbonne - Epernay*, pp 53-57.

- Rochard, J.; Viaud, M.,(1995). Définition et traitement de la pollution d'origine vinicole *XXI Congreso Mundial de la viñ y el vino*, Uruguay.

- Rüffer, H.; Rosenwinkel, M.,(1984).The treatment of wastewater from the beverage industry *in Surveys in Industrial Wastewater Treatment,* cap.2, 69-127.

- Ryder,R.A.,(1994). Traitment des effluents de caves par bassin aérobie et irrigation des vignes par des systèmes goutte à goutte et aspersion en Californie, dans le *Congrés International sur le traitement des effluentes vinicoles. Narbonne - Epernay*, pp 67-72.

AVANÇOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA CORTICEIRA

R. M. S. SANTOS[1], V. M. BELEZA[2], J. M. L. FERREIRA[3], M. S. F. A. PINTO[4], A. M. F. TORRES[5]

Resumo: Portugal é o maior produtor mundial de cortiça com uma produção anual de cerca de 200.000 toneladas correspondentes a 53 % do total mundial. A indústria corticeira produz distintas descargas que, embora de pequeno volume, representam cargas poluidoras muito significativas. As descargas mais importantes são as das operações de cozedura, ricas em compostos polifenólicos, e as de lavação, cujos contaminantes dependem do oxidante utilizado. No presente trabalho são apresentados resultados de processos desenvolvidos para a remoção dos compostos polifenólicos e clarificação quer por adsorção em resíduos sólidos da indústria de curtumes quer por precipitação em meio alcalino. Conhecido o poder inibidor de alguns contaminantes dos efluentes das corticeiras, os processos referidos permitem a sua tratabilidade por um processo biológico clássico, como o demonstram os resultados obtidos à escala de bancada.

Palavras-chave: Efluentes; corticeira; remoção; polifenois; tratabilidade.

1 - INTRODUÇÃO

A indústria corticeira portuguesa, sector tradicional, com uma produção anual que ronda as 200.000 toneladas (53% da produção mundial), apresenta uma forte concentração no concelho de Santa Maria da Feira (Castro, 1988). Deste sector, a indústria rolheira é, indubitavelmente, a mais importante e no referido concelho produzem-se cerca de 90% das rolhas consumidas mundialmente (Neto e Barreiros, 1995).

1 - Engenheira Química, Centro de Estudos de Águas, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Rua de S. Tomé, 4200 PORTO, tel. 02 - 8330336, fax 02 - 821159

2 - Engenheiro Químico, Equiparado a Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

3 - Engenheiro Químico, Director de Qualidade, Amorim & Irmãos, SA, Santa Maria de Lamas

4 - Bacharel em Engenharia Química, Centro de Estudos de Águas, Instituto Superior de Engenharia do Porto

5 - Bacharel em Engenharia Química, Centro de Estudos de Águas, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Predominando a pequena indústria, as desgargas de águas residuais representam uma enorme preocupação para as autoridades e empresários, quer pelas suas cargas poluidoras quer pela pulverização das unidades. Os caudais diários de efluentes destas unidades são relativamente pequenos (de 2 a 400 m^3/dia), sugerindo que uma solução conjunta, indústria e autarquia, será mais a mais favorável. Explicitando melhor a proposta, as unidades fabris poderiam realizar um tratamento primário ao seu efluente (redução de oxidantes e, eventualmente, remoção dos compostos polifenólicos) e, posteriormente, enviá-los para uma estação de tratamento onde, em mistura com os efluentes domésticos, fossem submetidos a um tratamento biológico.

A presença, nos efluentes descarregados, de compostos polifenólicos, oxidantes e redutores exigem soluções de tratamento que se afastam das tradicionais em tratamento de águas residuais. No processo de fabrico de rolhas duas operações são responsáveis pela descarga de águas residuais: a cozedura da cortiça e a lavagem das rolhas.

A primeira operação consiste no tratamento de pranchas de cortiça em água à ebulição sem a adição de quaisquer reagentes. A rejeição da água usada é feita ao fim de algumas partidas. As características físico-químicas desta descarga dependerão do número de cozeduras efectuadas.

Efectuada a cozedura, as pranchas são deixadas em repouso para estabilização. Seguem-se as operações de rabaneação e brocagem das rolhas. Obtidas as rolhas, estas são sujeitas a um processo de lavagem que tem como objectivos a desinfecção e branqueamento. Os derivados de cloro e o peróxido de hidrogénio são os oxidantes mais utlizados. Por razões que se prendem com a qualidade das próprias rolhas, os derivados de cloro têm vindo a ser substituídos, nomeadamente pelo peróxido de hidrogénio.

A presença de compostos fenólicos e de oxidantes fortes afectam irremediavelmente os processos biológicos de tratamento de águas residuais. Adequar os efluentes da indústria rolheira às limitações legais implica: remover substâncias polifenólicas, reduzir oxidantes e oxidar os redutores. A aplicação de processos biológicos ao tratamento destes efluentes exige que aquelas operações sejam eficazes.

Os compostos polifenólicos podem ser removidos por adsorção em resíduos de curtume ao crómio (Santos, 1993). Em condições apropriadas, 16 g/L de aparas azuis removem 94% dos compostos fenólicos presentes nas águas de cozedura. Embora eficaz, a deposição dos resíduos sólidos obtidos é difícil. Por isso foi desenvolvido um processo de precipitação com sais de ferro em meio alcalino.

2 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - O processo de redução do peróxido de hidrogénio e remoção de compostos polifenólicos

O peróxido de hidrogénio pode ser reduzido, em meio alcalino, pelo ferro (II). Verifica-se, ainda, que grande parte dos compostos polifenólicos em solução podem ser removidos por precipitação na presença, entre outros, dos iões Ca^{2+}, Fe^{2+} e Fe^{3+} . A adição de um floculante, por exemplo uma poliacrilamida aniónica de elevado peso molecular, promove a formação de flocos com excelente capacidade para decantar.

Os efluentes da indústria rolheira compõem-se de 5 - 10% de águas da cozedura e os restantes 90 - 95% de descargas da lavagem de rolhas. A caracterização físico-química dessas descargas, para um caso concreto, revela os valores que se apresentam na tabela I.

Tabela I - Caracterização físico-química das descargas da cozedura e da lavagem de uma fábrica de rolhas

Parâmetro	Água de cozedura	Água da lavagem
pH, escala de Sorënsen a 25ºC	4,4	9,6
Condutividade eléctrica a 20ºC, μS/cm	1130	2200
Sólidos suspensos totais, mg/L	262	838
Sólidos suspensos fixos, mg/L	40	58
Sólidos suspensos voláteis, mg/L	222	780
Sólidos totais, mg/L	3764	2802
Sólidos totais fixos, mg/L	802	1700
Sólidos totais voláteis, mg/L	2962	1102
Polifenois, mg ácido tânico/L	660	9,5
Carência química de oxigénio, mg O_2/L	4380	610

A análise da tabela I mostra que a água de cozedura apresenta uma carga poluidora elevada. Nas referidas descargas verificam-se concentrações importantes de sólidos em suspensão, em grande parte devido à presença de partículas de cortiça. Facilmente se admite, então, que um processo de clarificação poderá remover grande parte da carga poluidora. Na tabela II apresentam-se os resultados obtidos em ensaios de clarificação do efluente composto em que o peróxido de hidrogénio foi reduzido com bissulfito de sódio.

Tabela II - Resultados dos ensaios de clarificação de um efluente composto, após redução do peróxido de hidrogénio, de uma fábrica de rolhas

Ensaio	1	2	3	4
Dose de cloreto férrico, mg/L	0	2.000	1.000	800
Dose de cal, mg/L	0	0	1.000	0
Dose de polielectrólito, mg/L	0	1	1	1
Caracterização do sobrenadante:				
pH, escala de Sorënsen a 25ºC	7,1	3,8	7,1	4,2
Sólidos suspensos totais, mg/L	-	26	37	23
CQO, mg O_2/L	520	145	150	125
CBO_5, mg O_2/L	200	75	120	68
Polifenois, mg ácido tânico/L	83	15	13	16

O processo ensaiado permite remover 71 a 76% da CQO, 40 a 66% da CBO_5 e 84 a 88% dos compostos polifenólicos. Os sobrenadantes obtidos não satisfazem, na íntegra, os limites referidos no Anexo XXV do Decreto-Lei 74/90 de 7 de Março. Por conseguinte, o tratamento do efluente deverá incluir, após o processo físico-químico, uma afinação final que poderá passar, por exemplo, por um processo biológico.

2.2 - Tratamento biológico do clarificado da água de cozedura

O processo biológico com lamas activadas foi ensaiado num reactor por partidas com ciclos de 24 horas (20 horas de arejamento, 4 horas de decantação e remoção de sobrenadante e do excesso de lamas). Para testar as piores condições, usou-se, como alimentação, o clarificado obtido a partir de água de cozedura. Para arranque utilizaram-se lamas biológicas de uma estação de tratamento de águas residuais de um matadouro. A alimentação foi corrigida com a adição de nutrientes (fósforo e azoto).

As taxas de remoção da CQO e dos compostos fenólicos apresentam-se na figura 1. Como se pode verificar na figura 1, o processo biológico sofre progressiva inibição devido, possivelmente, à adsorção, nos flocos, dos compostos polifenólicos. Contudo, a substituição parcial das lamas por massa biológica fresca permite a rápida recuperação do processo. Num processo industrial não é possível, num tratamento por lamas activadas, substituir a massa biológica. Contudo são conhecidas técnicas para dominar aquele tipo de problema, nomeadamente por adição de esgoto doméstico e/ou por diminuição da idade das lamas.

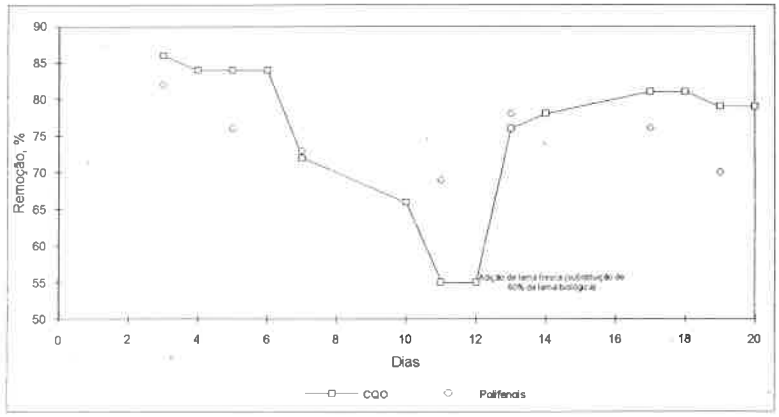


Figura 1 - Taxas de remoção da CQO e polifenois obtidas no processo biológico para o clarificado da agua de cozedura de uma fábrica de rolhas

3 - CONCLUSÕES E ACÇÕES FUTURAS

O estudo experimental que tem vindo a ser desenvolvido demonstra que os efluentes da indústria rolheira podem ser tratados por meio de uma sucessão de técnicas que envolvem um tratamento físico-químico seguido de um processo biológico.

O processo físico-químico inclui a redução dos oxidantes utilizados na lavagem de rolhas. Os sais de ferro (II) poderão ser os mais indicados já que o ferro (III) resultante contribuirá para a precipitação dos compostos fenólicos e actuará ainda como coagulante no processo de clarificação.

A aplicação de um processo biológico ao clarificado do tratamento físico-químico requer algumas precauções, nomeadamente na prevenção da inibição da actividade da biomassa.

O desenvolvimento experimental aponta a necessidade de se efectuarem ensaios biológicos com misturas, em diferentes proporções, de efluente da indústria rolheira e efluentes domésticos.

4 - BIBLIOGRAFIA

CASTRO, A. G. !988. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*. UTMAD, Vila Real. 703 pp.

ECKENFELDER, W. W., GRAU, P. 1992. *Activated Sludge Process Design and Control: Theory and Pratice.* Technomic Publishing Company, Inc,Lencaster., 268 pp.

NETO, P., BARREIROS, A. 1995. *Caracterização dos Efluentes Líquidos da Indústria Corticeira.* Centro Tecnológico da Cortiça, Santa Maria de Lamas-Santa Maria da Feira. 55 pp.

SANTOS, R. M. S. 1993. *Remoção de Taninos por Adsorção em Resíduos de Pele Curtida ao Crómio.* Instituto Superior de Engenharia, Porto. 101 pp.

ESTUDO E IMPLEMENTAÇÃO DE TÉCNICAS DE REDUÇÃO DA POLUIÇÃO NUMA EMPRESA DO SECTOR CERÂMICO

A. GONÇALVES[1], A. ALBUQUERQUE[1], F. BARTOLOMEU[2], L. SOTA[3], V. LIMPO[1]

Resumo

Torna-se cada vez mais evidente a necessidade da indústria adoptar estratégias preventivas e integradas em substituição das estratégias curativas e pontuais utilizadas normalmente na indústria portuguesa. Neste trabalho apresentam-se os resultados do estudo desenvolvido para a implementação de um programa que reduza quantitativa e/ou qualitativamente a poluição gerada no processo produtivo numa "empresa piloto" com o objectivo de reduzir o seu impacto ambiental aumentando também o seu rendimento. Seleccionou-se uma empresa do sector cerâmico como "piloto" do trabalho realizado, por se considerar este sector importante na indústria nacional, quer devido ao elevado número de pequenas e médias empresas existente, quer devido ao seu peso na economia do país.

Palavras-chave

Cerâmica, poluição, redução/minimização, efluentes

1 - Introdução

A forma mais eficaz de fazer baixar os níveis de poluição é intervir no sistema produtivo de modo a actuar nas fontes geradoras de poluição. Assim, estratégias preventivas permitem às empresas um aumento de benefícios económicos, em termos de produtividade e uma melhoria da sua imagem e dos seus produtos, ao contrário do recurso a estratégias de fim de

[1] Engenheiro Químico, ITIME / UDTA
[2] Engenheira Química, INETI / UDTA
[3] Engenheira do Ambiente, ITIME / UDTA

linha, em que se geram os poluentes e só depois se aplicam tecnologias de tratamento. Deste modo, a melhor solução para o problema global é reduzir a geração de poluentes. A prevenção/minimização da poluição pode ser definida de uma forma genérica, como o uso de materiais, processos e/ou práticas que reduzam a geração de poluição (volume e/ou toxicidade) na fonte, como se pode observar na Fig. 1.

Fig. 1 - Classificação de técnicas de minimização [7]

2- Metodologia

A implementação de um programa de minimização de poluição consiste na aplicação de um plano sistemático de procedimentos com o objectivo de identificar vias para a prevenção, redução ou eliminação de resíduos e/ou emissões de forma a atingir valores mínimos compatíveis com a rentabilidade da empresa e com a legislação em vigor.

A metodologia de prevenção/minimização seguida, está de acordo com o procedimento apresentado na Fig. 2.

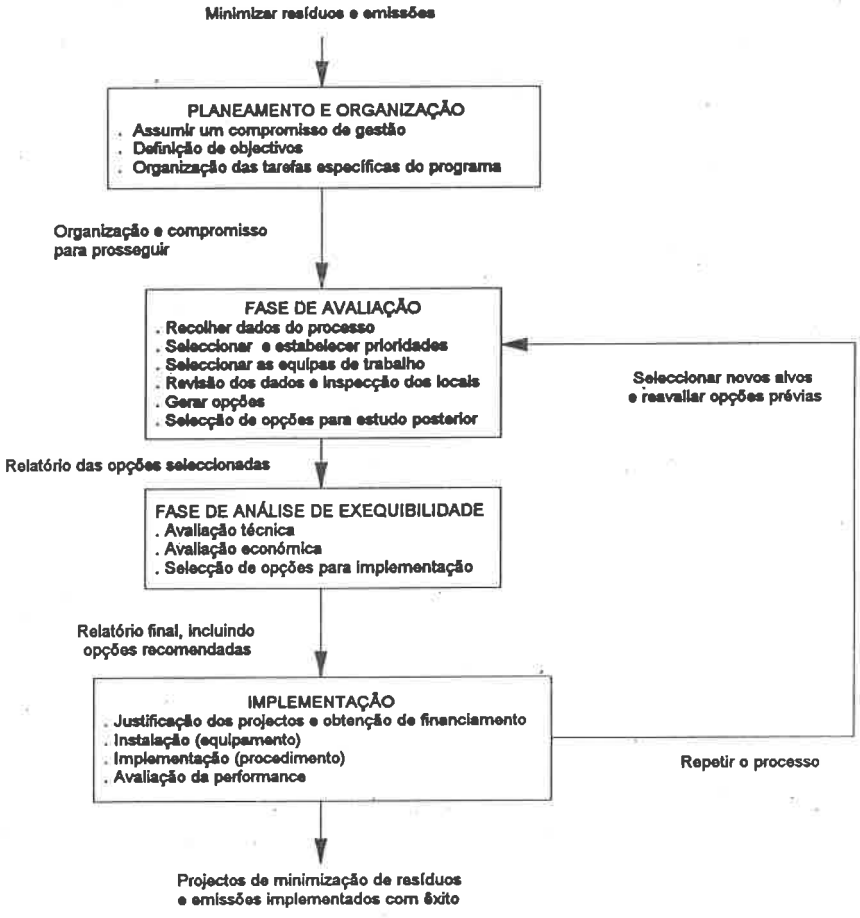


Fig. 2- Plano para aplicação de um programa de minimização de resíduos e emissões [7]

3 - Desenvolvimento do estudo na empresa piloto

3.1 Descrição da empresa

O sector cerâmico apresenta-se no panorama nacional como uma actividade relevante dado o elevado número de pequenas e médias unidades industriais existente.

A empresa seleccionada para este estudo faz parte do grupo das pequenas e médias empresas do sector cerâmico. Esta empresa, que se localiza na região centro do país, tem por actividade principal a produção de loiça para forno e micro-ondas. O seu quadro de pessoal é de 120 trabalhadores. As matérias primas utilizadas no processo de fabrico são argilas, feldspatos, caulinos, areias, silicatos e vidros.

Na Fig. 3 apresenta-se uma descrição sumária do processo de fabrico com indicação dos circuitos de materiais (água, matérias primas, efluentes gasosos, efluentes líquidos e resíduos) estudados.

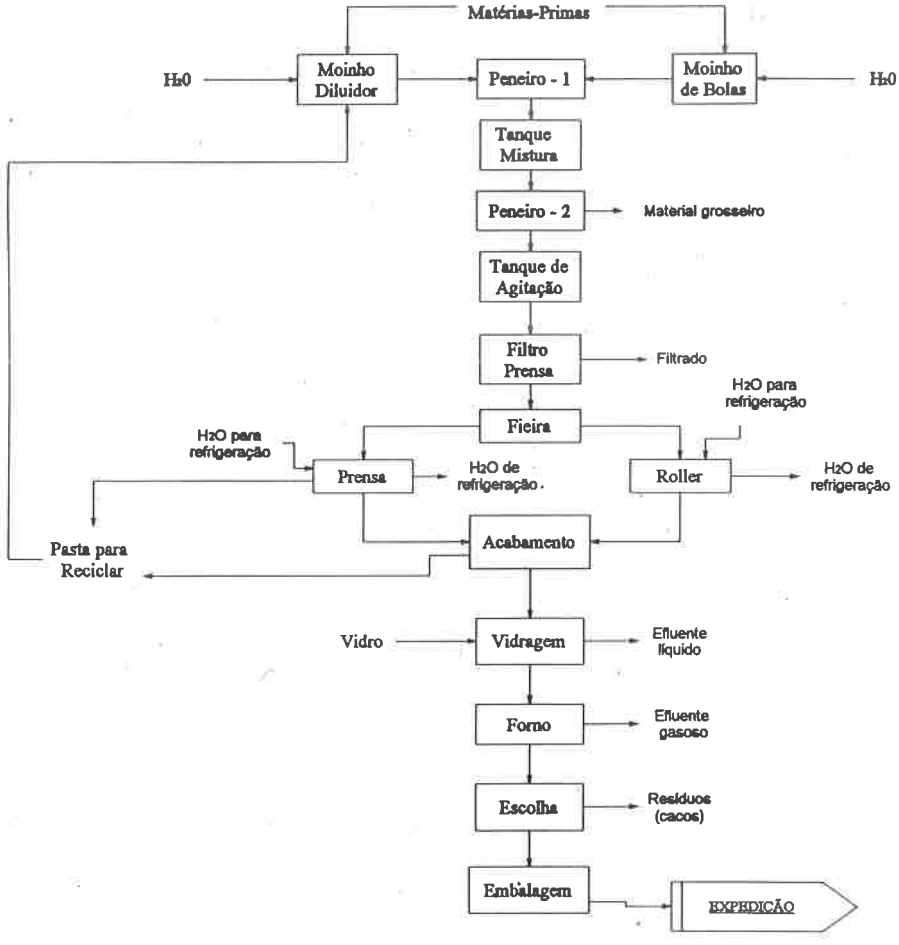


Fig. 3 - Descrição sumária do processo de fabrico

Nesta empresa, a água de abastecimento para o processo de fabrico é proveniente de furo próprio, sendo o seu consumo médio 145 m^3/dia. O tratamento de efluentes líquidos existente consiste basicamente num processo de decantação incipiente que ocorre ao longo de uma vala escavada no solo, sem qualquer revestimento de fundo. As águas residuais provenientes da vidragem, fabrico de pasta e moldes de gesso, prensagem e lavagem são drenadas para o terreno da fábrica, formando uma lagoa. Não é feita qualquer reciclagem / reutilização desses efluentes.

O sistema de esgotos da empresa é constituído por uma rede separativa: uma para os efluentes domésticos e águas pluviais e outra para os efluentes industriais.

Relativamente aos efluentes líquidos gerados, o principal problema reside essencialmente na presença de elevados teores em sólidos suspensos e dissolvidos.

Os resíduos sólidos resultantes do processo de fabrico são constituidos por moldes de gesso inutilizados e cacos que dada a sua natureza são considerados como inertes e cujo destino final é a deposição em aterro.

As emissões atmosféricas emitidas pela chaminé são provenientes das operações de secagem e cozimento e têm como origem duas fontes principais: a combustão e a matéria prima utilizada no fabrico das peças.

Os poluentes provenientes das matérias primas são fundamentalmente o fluor e os compostos de enxofre. Os poluentes resultantes dos sistemas de queima são os compostos orgânicos voláteis (COV), óxidos de azoto (NOx), monóxido de carbono (CO) e os óxidos de enxofre (SOx). O combustível utilizado no forno cerâmico é o gás propano.

Relativamente a atmosferas de trabalho, em algumas secções da empresa, verifica-se significativa emissão de partículas provenientes do manuseamento de matérias primas, do processamento de pasta cerâmica e do fabrico de moldes de gesso. Nestas secções não existe qualquer sistema de captação de poluentes.

3.2- Caracterização das emissões

Durante a fase de avaliação da aplicação do programa de minimização de poluição foi realizado o estudo exaustivo do processo de fabrico que incluiu o acompanhamento da laboração da empresa durante vários dias com o objectivo de:

- recolher dados relativos ao processo para quantificação de perdas de matérias primas e água

- detectar fontes de poluição e suas causas
- observar as práticas operativas
- identificar qualitativamente os pontos mais críticos de poluição para aplicação do plano de amostragem e posterior caracterização dos efluentes.

Os resultados das medições efectuadas encontram-se registadas nos Quadros I e II.

Quadro I - Caracterização do efluente líquido

Parâmetros analisados	Resultados
- pH (escala Sörensen)	7,4
- CQO (mg O_2/l)	40
- sólidos suspensos totais (mg/l)	2298
- sólidos totais (mg/l)	3338
- crómio VI (mg CrVI/l)	<0,02
- crómio total (mg Cr/l)	0,1
- chumbo (mg Pb/l)	3
- cobre (mg Cu/l)	0,15
- ferro (mg Fe/l)	11
- magnésio (mgMg/l)	0,6
- níquel (mgNi/l)	0,2
- zinco (mg Zn/l)	9,4

Verifica-se que relativamente aos metais pesados chumbo, ferro e zinco os valores obtidos encontram-se acima do valor máximo admissível (VMA) segundo o DL nº 74/90 para esses parâmetros. No entanto, o caso mais crítico é a concentração em sólidos suspensos totais que é muito superior ao VMA, sendo este o principal problema em termos de poluição hídrica resultante do processo de manufactura cerâmica.

No Quadro II apresentam-se os parâmetros analisados e os respectivos resultados, referentes ao efluente gasoso da chaminé do forno e ao ar em locais de trabalho dos sectores da empresa sujeitos a avaliação.

Quadro II - Caracterização dos efluentes gasosos

Chaminé do forno		Locais de trabalho		
Parâmetros analisados	Resultados	Parâmetros analisados	Secções	Resultados
- partículas totais em suspensão (mg/m^3 N)	12,4	Partículas totais (mg/m^3)	Preparação da pasta	16,3
-óxidos de azoto (mg NO_2/Nm^3)	3298,0		Vidragem	7,0
- dióxido de enxofre (mg SO_2/Nm^3)	170,1		Fornos	6,8
- compostos orgânicos voláteis (mg C/Nm^3)	20,8		Prensas / Acabamento	10,0
-fluoretos totais (mg F^-/Nm^3)	2326,7		Moldes de gesso	17,2

Analisando os resultados obtidos, na caracterização dos efluentes da chaminé, constata-se que o dióxido de azoto e os fluoretos são os poluentes cuja concentração está acima dos limites impostos pela legislação portuguesa, definidos no DL nº 352/90 e na Portaria nº 286/93.

As secções em que se procedeu à avaliação da concentração de partículas totais em suspensão no ar, são locais de risco em termos de absorção e inalação de partículas pelos trabalhadores. Analisando os valores obtidos em atmosferas de trabalho, verifica-se que nas secções da preparação da pasta, dos fornos, das prensas e dos moldes de gesso, os níveis de concentração são superiores ao valor limite admissível de acordo com a Norma Portuguesa NP-1796 de Higiene e Segurança do Trabalho. No entanto, é de referir que os locais mais críticos são os da preparação da pasta e do fabrico de moldes de gesso.

3.3 - Análise das oportunidades de minimização

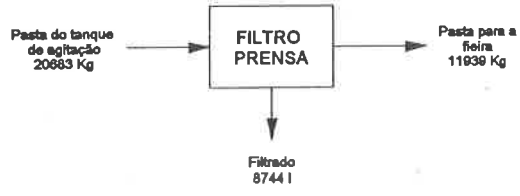
A realização dos balanços mássicos e a identificação de oportunidades de minimização de poluição foram efectuadas com o auxílio do programa informático SWAMI (Strategic WAste Minimization Initiative).

No decurso do trabalho efectuado foram identificadas oportunidades de minimização de sólidos e de água nas seguintes operações unitárias:

- Peneiração

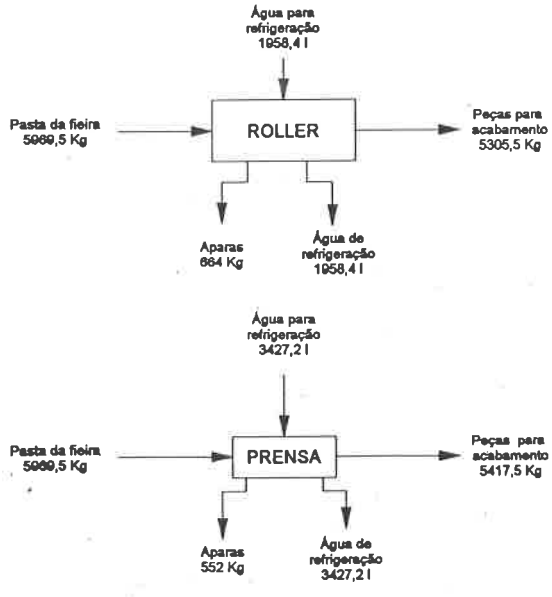
Nesta operação unitária verifica-se que no processamento diário de 21000 Kg de pasta perde-se 317 Kg de material grosseiro.

- Filtração



No filtro prensa regista-se a perda de 8647 l de água por cada 20454 Kg de pasta processada.

- Moldagem



Na moldagem com roller e prensa as aparas de pasta resultantes, são reaproveitadas no processo, pelo que nestas operações não se quantificam perdas de pasta. Verificam-se no entanto elevado consumo de água de refrigeração que não é aproveitada (reutilizada).

4- Discussão e conclusões

Na realização do estudo desenvolvido obteve-se o seguinte balanço médio diário de consumos e percas de água e materiais na empresa:

Consumos	*Percas*
água - 145 m^3	efluentes líquidos (*) - 63,5 m^3
pasta - 21 000 Kg	resíduos: cacos - 250 Kg
gesso - 500 Kg	moldes gesso inutiliz. - 500 Kg
	material grosseiro - 317 Kg

No Quadro III apresentam-se as opções de minimização de poluição seleccionadas para posterior implementação.

Quadro III - Opções de minimização de poluição

FONTE/ OPERAÇÃO UNITÁRIA	RESÍDUOS E/OU EMISSÕES	ORIGEM/ CAUSA	OPÇÕES/MEDIDAS DE REDUÇÃO	VANTAGENS /BENEFÍCIOS DAS MEDIDAS
FORNO	óxidos de azoto	.azoto existente no ar de combustão .combustível	.optimização do sistema de queima .alteração de combustível (ex:gás natural)	.redução no consumo de combustível .diminuição no custo do combustível
	flúor	.matéria prima .condições de operação do forno	.escolha de matéria prima com menor teor de flúor .diminuir a temperatura do forno para valores inferiores a 1090 °C; diminuição do tempo dos ciclos de cozedura	.menos poluição
PREPARAÇÃO DA PASTA	partículas	matéria prima	.tapete rolante para tranporte de matéria prima em sistema fechado .alteração do circuito de matéria-prima	.redução de riscos relativas à segurança e saúde dos trabalhadores
FABRICO DE MOLDES	gesso	moldagem	.optimização do sistema de captação de partículas .equipamento de pesagem mais adequado	.redução de riscos relativos á saúde dos trabalhadores .economia de matéria prima
FILTRO PRENSA	filtrado (água)	concentração da pasta	.reaproveitamento do filtrado no processo produtivo (preparação da pasta ; lavagem)	.menor consumo de água
PRENSAS/ ROLLER	água	refrigeração do equipamento	.reaproveitamento da água	. menor consumo de água
	moldes de gesso inutilizado	utilização na moldagem	.reciclagem noutros processos produtivos	.redução de custos na deposição final
VIDRAGEM	vidros	matéria prima	.reutilização e recirculação de vidros no processo	.economia de matéria prima

(*) Estes efluentes contêm cerca de 14 m^3 de água reciclável

5- Agradecimentos

Este trabalho foi efectuado no âmbito de um projecto financiado pela Junta Nacional de Investigação Científica (JNICT) e contou com a colaboração da empresa na realização do trabalho de campo e na recolha de dados do processo.

6- Referências bibliográficas

[1]. CRITTENDEN B., KOLACZKOWSKI S. 1995. *Waste Minimization: a pratical guide*. Institution of Chemical Engineers. UK. 81 pp.

[2]. FREEMAN H., HARTEN T., SPRINGER J., RANDALL P., CURRAN M., STONE K. 1992. Industrial Pollution Prevention: A critical review. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **42**, 618-656.

[3]. FRESNER J. 1994. Avoiding wastes and emissions in industry: experiences from Austria. *J. Cleaner Prod.* **2**, 43-50.

[4]. KORTMAN J., BERKEL R. 1993. Waste Prevention in small and medium enterprises. *J. Cleaner Prod.* **1**, 21-28.

[5]. OVERCASH M.R. 1986. *Techniques for Industrial Pollution Prevention.* Lewis Publishers, Chelsea. 203 pp.

[6]. UNEP/UNIDO 1991. *Audit and Reduction Manual for Industrial Emissions and Wastes*. Vienna. 123 pp.

[7]. US EPA 1988. *Waste Minimization Opportunity Assessment Manual. Cincinnati*. 1-15 pp.

[8]. US EPA 1992. *Facility Pollution Prevention Guide*. Washington. 165 pp.

[9]. US EPA 1992. *User's guide: Strategic Waste Minimization Initiative*. Washington. 85 pp.

PRODUÇÃO MAIS LIMPA NA INDUSTRIA AGRO-ALIMENTAR

Estudo de caso - 1ª Fase

Peneda, M.C. [1], Catarino, J. [1], Nogueira, A. [1], Barroca, P. [1], Frazão, R.; [1]Partidário, P.J. [1]

Palavras-chave: Produção mais limpa, indústria, poluição, prevenção, resíduos industriais

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial sustentável (WCED, 1987) tem como factor essencial a redução da poluição na origem, recorrendo nomeadamente à produção mais limpa (PML), (OECD, 1987). É uma estratégia que permite às empresas industriais reforçar a sua competitividade, melhorando as respectivas eco-eficiencias e implica a aplicação contínua, a produtos e processos industriais, de abordagens preventivas integradas, que se traduzem na redução dos riscos para o Homem e para o ambiente.

Além da eventual decisão de investir em tecnologia, a PML implica acima de tudo uma gestão eficaz que inclui a utilização mais eficiente de matérias primas, energia e água, e a intensificação dos processos, com o objectivo duplo de aumentar as eficiências da produção reduzindo simultâneamente os custos com a gestão das emissões e resíduos. A demonstração prática da PML tem sido realizada em diversos países (Christiansen et al, 1995; Freeman et al, 1992) e encontra-se descrita em vários manuais, guias e relatórios de projectos de demonstração. Muitas destas iniciativas estão interligadas em rede, como o Programa de Produção Mais Limpa da UNEP e o grupo PREPARE do programa EUREKA, no qual participa activamente o Instituto das Tecnologias Ambientais (ITA) do INETI. Em resultado da integração nestas redes, o ITA/INETI desenvolveu e implementa actualmente um programa de produção mais limpa (Peneda, 1993; Peneda & Frazão, 1995) na indústria transformadora portuguesa.

Os objectivos gerais do programa são os seguintes:

- Desenvolver e testar uma metodologia para a implementação da PML nas empresas portuguesas com estratégias pro-activas

- Concretizar projectos de demonstração em empresas de diferentes sectores industriais para provar:
  - a eficácia da PML,
  - os benefícios económicos e ambientais da PML, a curto e longo prazo,
  - os benefícios decorrentes da mudança gradual das actuais cultura e práticas ambientais das empresas,
  - as possibilidades de várias opções técnicas e não técnicas da PML, nas empresas participantes,

(1) - INETI/ITA - Paço do Lumiar, 1699 Lisboa Codex, T: 7165141 - Fax: 7166752

- redução de custos decorrente de menores ou não investimento em tecnologias de fim-de-linha.

- Divulgar os resultados entre organizações industriais, políticas e governamentais

- Desenvolver experiência a nível nacional na área da PML

- Formular recomendações para políticas eficazes de implementação de PML

- Desenvolver um plano com potenciais tópicos para I&DT, orientado para a resolução das necessidades industriais no âmbito da PML

- Construir uma rede própria de PML com base em entidades participantes no programa, e fazer a sua ligação a redes internacionais do mesmo tipo

METODOLOGIA

A acção em curso procura demonstrar o potencial de aplicação da estratégia PML a uma indústria agro-alimentar, abordando o presente estudo a fase qualitativa do mesmo, na qual, com base nos diagramas de processo e numa exaustiva observação da instalação, se apreciam as externalidades com impacte ambiental negativo: efluentes, resíduos, ruído e risco com o intuito de identificar os aspectos de maior incidência ambiental. Uma vez identificados os pontos mais problemáticos do processo produtivo, sugerem-se potenciais soluções visando a minimização dos efeitos negativos observados.

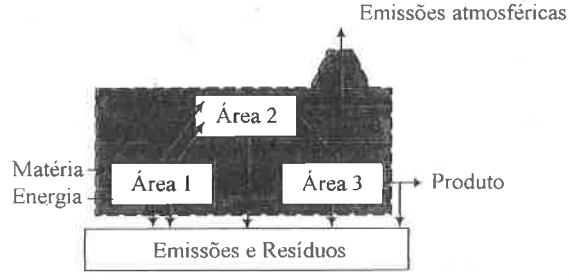


Fig. 1 - A abordagem utilizada é semelhante à de uma 'caixa preta', com o fim de definir correntes para balanços mássicos e energéticos (Cruz e Partidário, 1995).

A fase seguinte desta acção incidirá sobre os aspectos quantitativos do estudo recorrendo a balanços mássicos e energéticos, à caracterização quantificada de emissões e resíduos, bem como à selecção técnica, ambiental e económica das opções de redução mais adequadas.

RESULTADOS do ESTUDO de CASO (1ª FASE)

- A empresa seleccionada

Nesta fase qualitativa do estudo, foi seleccionada uma empresa do sector agro-alimentar que se dedica à fabricação de alimentos para animais. Esta empresa possui ainda como actividades parcelares a produção de farinha de trigo e de milho e a fabricação de gritz. Trata-se de uma PME com cerca de 90 trabalhadores e funcionamento em regime contínuo.

- Principais problemas detectados e potenciais soluções identificadas

Sintetizam-se no Quadro I as principais observações e oportunidades de melhoramento identificadas na Empresa, nesta fase qualitativa do estudo.

Quadro I - Síntese de problemas e potenciais soluções identificadas (1ª fase)

ÁREA	SITUAÇÃO ACTUAL	SOLUÇÕES POTENCIAIS
Consumo de matérias primas	• Perdas de matérias primas em várias operações, essencialmente sob a forma de partículas em suspensão no ar	• Automatismo (Pesagem, doseamento e outros) • Determinação analítica dos componentes • Transporte estanque e autofiltrante das matérias primas.
Consumo de água	• A água é utilizada para a produção de vapor	• Equac. de racionalização. • Licenciamento de captações
Consumo de energia	• Consumo de energia eléctrica na maquinaria, fuel-oil na caldeira e propano nos empilhadores	• Automatismo. • Equacionamento de racionalização
Efluentes líquidos	• Não há produção de efluentes durante a produção.	
Resíduos sólidos	• Resíduos do ensaque. • Produção de resíduos sólidos associados a perdas no processo de fabrico. • Outros resíduos orgânicos, como resultado de operações de limpeza dos cereais.	• Caracterização dos resíduos sólidos produzidos para gestão adequada • Eliminação dos resíduos através de sistemas estanques e auto filtrantes.
Ruído	• NIveis de ruído estão avaliados nos postos de trabalho.	• Isolamento sonoro de alguns equipamentos. Assentamento dos equipamentos. Isolamento da própria fábrica
Gestão ambiental e Formação	• A pessoa responsável pelo ambiente pertence à Gerência • Algumas acções de formação pontuais	• Avançar para um sistema de gestão ambiental e promover acções de formação
Efluentes gasosos	• Gases da caldeira não estão caracterizados. • Poluição difusa por poeiras em suspensão em toda a zona fabril • Alguns equipamentos de despoeiramento, insuficientes para a unidade.	• Caracterização das emissões da caldeira e das eficiências dos vários despoeiradores. • Transporte estanque e auto-filtrante de materiais Aspiração directa das matérias primas na recepção. Sistemas eficazes de despoeiramento, a nivel da produção

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a metodologia utilizada obtiveram-se as primeiras pistas concretas para uma produção mais limpa numa unidade industrial típica neste sector industrial.

Foram avaliadas as potencialidades de redução dos níveis de poluição a nível interno, ao mesmo tempo que se propôs a optimização do ciclo de produção com os consequentes benefícios económicos associados à redução das perdas processuais.

Após esta avaliação preliminar, a quantificação das correntes mássicas e energéticas, e a sua expressão em termos económicos, fornecerá uma adequada fundamentação dos investimentos em matéria das tecnologias que sejam mais compatíveis técnica, económica e ambientalmente para a Empresa.

Referências

Christiansen, K. et al (1995). Cleaner Technologies in Europe, J. Cleaner Prod. **3**, 1-2: 67-70

Cruz, M. & Partidário, P.J. (1995). Balanços Mássicos e Energéticos em Auditorias Ambientais, (aguarda publicação).

Freeman, H. et al (1992). Industrial Pollution Prevention: A critical review, J. Air Waste Manage. Assoc. **42**, 5: 618-653

Peneda, M.C. (1993). As Novas Tecnologias na Estratégia Empresarial. Seminário Novas Tecnologias Ambientais e Estratégia Empresarial. INETI/FCT 5 e 6 de Abril

Peneda, M.C. & Frazão, R. (1995). Cleaner Production in Portugal - A general approach, J. Cleaner Prod. **3**, 1-2: 25-28

TÍTULO : Uma solução definitiva para as lamas de ETAR's

M.I.A. Almeida *; M. Fonseca Almeida **; M.R. Amaral ***;, A.M. Sousa Correia ****

RESUMO:

O notável incremento de ETAR's registado no nosso País não tem sido sempre acompanhado das medidas tendentes a resolver adequadamente o problema colocado pelas lamas decorrentes da sua laboração. Também é sabido que algumas delas estão a ser utilizadas com fins agrícolas embora contenham elementos perigosos, não devendo, por isso ser usadas para esse fim.

A estabilização/solidificação visa preparar os resíduos sólidos para a sua deposição controlada e tem sido uma solução adoptada na gestão das lamas de ETAR's. Porém, como exige a imobilização de terrenos, torna-se uma solução cara e também controversa, dado que afinal não é uma solução definitiva para o problema.

A incorporação de lamas em composições cerâmicas gere o produto de acordo com a filosofia vigente: não o podendo suprimir ou reduzir, inertiza-o e dá-lhe uma reutilização. O produto obtido destina-se à construção civil e possui atributos suplementares, nomeadamente maior leveza, melhor resistência térmica e acústica e gera uma economia de produção.

Os resultados apresentados referem-se a um projecto de investigação pré-competitiva, no qual alguns tipos de lamas de ETAR's urbanas, composições cerâmicas e vários materiais aditivos foram caracterizados do ponto de vista físico-químico, mineralógico, reológico, microbiológico e de aptidão ao processamento cerâmico. Algumas das características dos produtos cerâmicos desenvolvidos também foram determinadas.

Palavras chave :

Resíduos; Lamas de ETAR's; materiais de construção; encapsulamento; inertização

1. INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de tratamento de águas residuais, quer de origem doméstica, quer de origem industrial tem incrementado o número de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Ao mesmo tempo imposições de ordem legislativa contribuem também para este aumento, em particular a Directiva Europeia sobre Águas Residuais 91/271/CEE - que impõe que todas as descargas de esgotos de populações com um número de habitantes equivalentes superior a 2000 tenham de ser tratadas até 31

*Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Coimbra

** Dep. Eng. Metalúrgica, FEUP, Porto

*** Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Coimbra

**** Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Coimbra

Dezembro de 2005. Assim o número de ETA. s domésticas aumentará num futuro próximo, com o inevitável aumento de lamas - produto residual inerente à operação de uma ETAR.

Em 1992, apenas cerca de 66 % da população europeia possuía ETAR's para o tratamento das suas águas residuais, tendo-se produzindo então cerca de 6.5 milhões de toneladas de lamas (em base seca) [6]. Para o ano 2005 prevê-se que a produção de lamas na Europa possa ascender a 8.4-10.1 milhões de toneladas (em base seca). Em Portugal prevê-se um aumento de cerca de 500 % relativamente ao ano de 1992, cuja produção se cifrava nas 25 000 de toneladas por ano (em base seca), correspondendo a uma capitação diária de 35 gramas (em base seca) por habitante.

As práticas de gestão e tratamento de lamas de ETAR's desenvolvidas nas últimas décadas envolvem uma filosofia que passa usualmente pela minimização dos custos de deposição final. De entre as práticas mais correntes destaca-se a aplicação directa no solo, a deposição em aterros, a compostagem, a deposição no mar (destino final que irá ser proibido a partir de 31 de Dezembro de 1998) e a incineração (comum em países desenvolvidos como a França, Inglaterra, Dinamarca, Alemanha e Holanda).

Em Portugal a prática mais comum é a utilização na agricultura (lama aplicada directamente no solo e em alguns casos após compostagem), seguida da deposição em aterro.

Esta prática, porém, não é adequada a todas as lamas produzidas, visto algumas conterem elementos tóxicos, nomeadamente metais pesados oriundos da descarga de efluentes industriais na rede de colectores domésticos.

A deposição em aterro, constitui também uma opção limitada, quer em termos de espaço (ocupa grande área), quer por se tratar duma alternativa que lega potenciais problemas para as gerações vindouras.

A incineração, por seu turno, é uma opção dispendiosa, quer em termos de custos de investimento, quer em termos de manutenção, exigindo pessoal especializado, sistema de depuração de gases, não constituindo por si só uma solução final para as lamas, visto que aproximadamente 10 % (v/v) destas permanecem sob a forma de cinzas e escórias, frequentemente consideradas um material tóxico devido à mais elevada concentração de metais pesados.

De momento encontram-se em fase de estudo algumas alternativas de gestão de lamas, tais como a aplicação em pavimentos em alternativa ao asfalto; a solidificação de lamas consideradas tóxicas e perigosas para posterior deposição em aterro; o seu uso na indústria cimenteira; e a sua valorização através da extracção de alguns constituintes com eventual valor comercial, por ex. proteinas, gordura, vitamina B, metais e fósforo.

A alternativa de gestão proposta neste trabalho incorpora as lamas de ETAR's em materiais cerâmicos, conjuntamente com resíduos florestais, eliminando-as totalmente e obtendo um material de alvenaria com características de densidade, isolamento térmico e acústico muito favoráveis. Nesta perspectiva os metais pesados e as substâncias não voláteis ficam encapsulados na matriz cerâmica.

A adição de lamas de ETAR's à massa cerâmica, não é uma ideia original, encontrando-se já patenteada em Inglaterra desde 1889 por Thomas Shaw. Foi, porém, apenas retomada em 1980, por investigadores da Alemanha e dos EUA, chegando mesmo a existir em "Brighton Dam Park in Montgomery County, Maryland", um edifício construído com tijolos ("biobricks"), com base em argila e lamas de ETAR's. Presentemente, investigadores filandeses estudam também o uso de resíduos, tais como lamas de ETAR's, cinzas, vidro reciclado e outros no fabrico de materiais de construção.

A ideia por nós adoptada é, no entanto, inovadora, dado que, conjuntamente com as lamas de ETAR's, se incorporam resíduos florestais. Estes têm a vantagem de melhorar as características da mistura lama-argila, e promovem a maior uniformidade do processo de sinterização durante a cozedura. Além disso, tal como as lamas, beneficiam a porosidade e diminuem a quantidade de energia necessária gasta na cozedura dos materiais, devido ao seu poder calorífico.

Parte do trabalho aqui apresentado insere-se no âmbito do projecto Craft BRE-CT94.1575 e está a ser desenvolvido em alguns aspectos por uma bolseira do programa Praxis XXI, no âmbito duma tese de mestrado em Engª do Ambiente da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Na perspectiva de estudar a compatibilidade de lamas de ETAR's e resíduos florestais com pastas cerâmicas, realizou-se numa primeira fase a caracterização física, química, mineralógica das diferentes matérias primas, e seguidamente a das composições realizadas com as diferentes matérias primas em quantidades (v/v) distintas, como se pode verificar através da Figura 1.

Na caracterização do produto obtido incluíram-se ensaios de lixiviação de modo a averiguar a possibilidade de contaminação do material e verificar o encapsulamento dos contaminantes.

2. 1. Caracterização das matérias primas

2. 1. 1. Lamas de ETAR's

As lamas em estudo sofreram um processo de digestão anaeróbia ao que se seguiu a desidratação mecânica. A Tabela 1 refere os principais resultados de caracterização físico-química.

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados da caracterização mineralógica da lama por difracção de raios X (DRX).

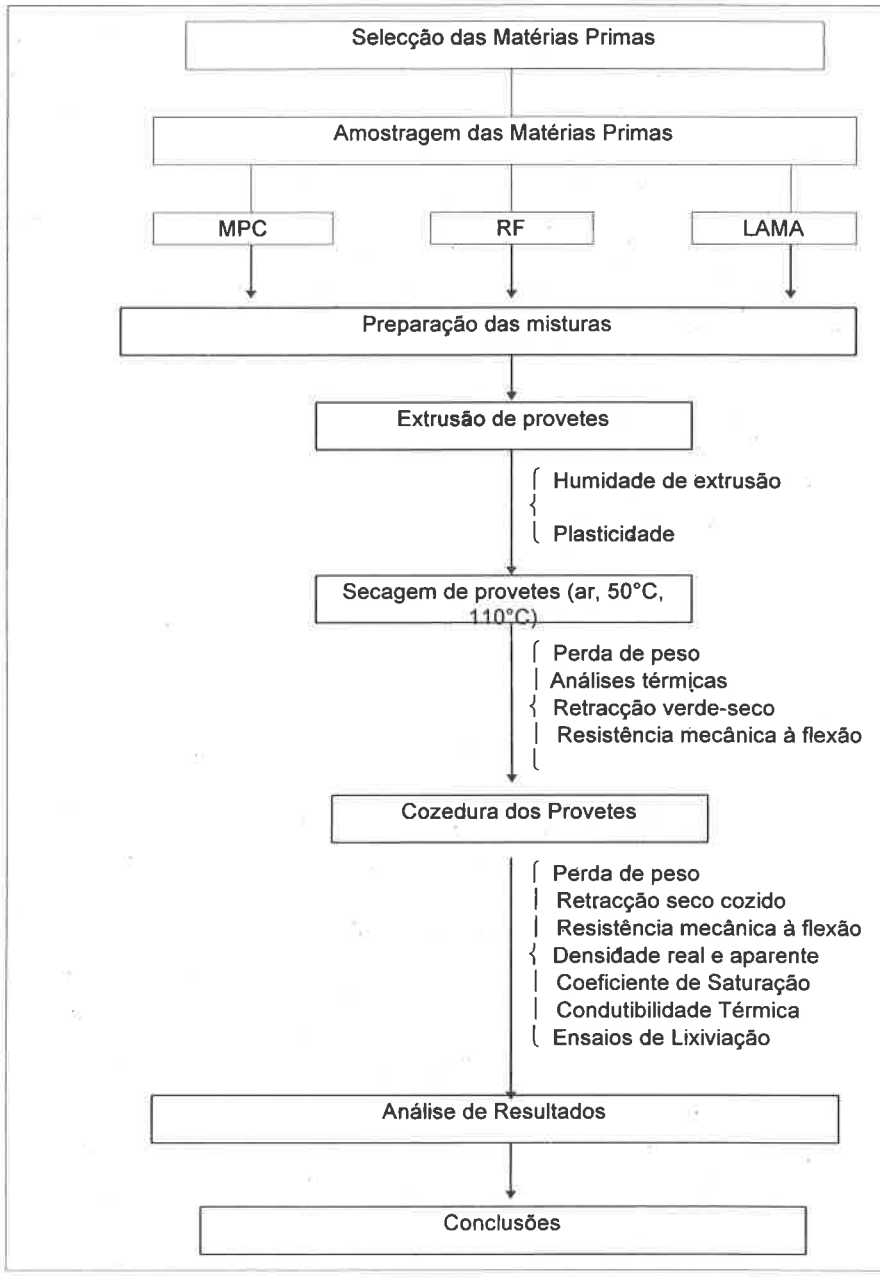


Figura 1 - Metodologia de trabalho adoptado

Tabela 1 - Resultados da caracterização físico-química duma lama de ETAR

Parâmetro	ppm	Elemento*	ppm	Elemento*	ppm
humidade (%)	84.5	alumínio	8030	níquel	16.7
voláteis (% m.s.)	65.8	cádmio	1.8	zinco	454
pH	8.06	chumbo	99	As	<3.4
azoto total %	0.05	cobre	145	Se	<3.4
fósforo total %	0.16	crómio	19.9	Ti	730
poder calorífico cal/g	3744	mercúrio	2.5+/-0.7	Mn	84.7

* base seca

Tabela 2 - Resultados obtidos por Difracção de raios X da lama

Mineral		Lama
Quartzo		1
Carbonatos	Calcite, $CaCO_3$	2
Feldespatos	Albita, $NaAlSi_3O_8$	M
	Microclina, $KAlSi_3O_8$	-
	Ilite, $Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	M
	Clorite de magnésio, $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	M
	NaCl	-

Observações:

1 - significa primeira fase maioritária

2 - significa segunda fase maioritária

M - significa fase minoritária

2. 1. 2. Resíduo florestal

A Figura 2 ilustra a granulometria apresentada pelo resíduo florestal (RF) e a Tabela 3 a respectiva caracterização físico-química.

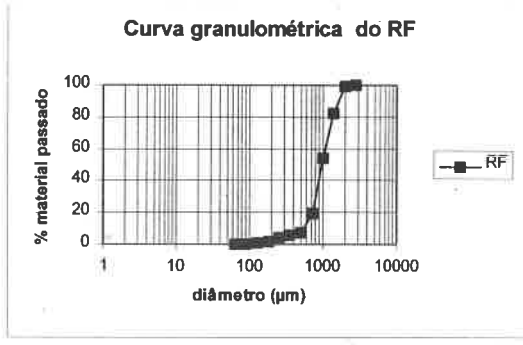


Figura 2 - Curva granulométrica do resíduo florestal

Tabela 3 - Resultados da caracterização físico-química do resíduo florestal

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
densidade real (g/cm3)	1.47	pH	5.35	CaO%	0.047
densidade aparente	0.127	Al_2O_3 %	0.00462	SiO2 %	0
humidade - 100 ºC	35.05	cádmio %	0.00025	MgO %	0.055
cinzas a 600	0.29	chumbo %	0.00102	Na_2O %	0.030
carbono (%)	32.61	cobre %	0.000312	K_2O %	0.045
hidrogénio (%)	4.3	crómio %	0.0000825	TiO_2 %	0
enxofre (%)	0	níquel %	0.000105	celulose %	49.63
azoto (%)	0	zinco %	0.000110	hemicelulose%	15.33
poder calorífico (cal/g)	4867.9	(Fe_2O_3)%	0.00391	lenhina %	26.97

2. 1. 3. Argilas

A caracterização das argilas foi omitida na apresentação deste trabalho por não constituir um dado relevante na interpretação dos resultados.

2. 2. Caracterização das composições

As figuras seguintes referem-se a resultados das composições argila/lama//resíduo florestal, tendo-se seleccionado apenas os correspondentes a 10 % (v/v) de resíduo florestal e 20 e 40 % de lama.

Um dos parâmetros controlados em termos de processamento cerâmico - a **plasticidade** - quantificada pelos limites de plasticidade de Atterberg, tem os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Limites de Plasticidade de Atterberg [1]

Composição	Limite de Liquidez	Limite de Plasticidade	Índice de Plasticidade
Branco	*46*	*29*	*17*
0% Lama e 10% Serrim	*46*	*27*	*19*
20% Lama e 10% Serrim	*58*	*33*	*25*
40% Lama e 10% Serrim	*90*	*53*	*37*

[1] Ensaio efectuado em Concha de Casagrande, segundo NP 143

Como se pode verificar a incorporação de lama afecta o valor do Índice de Plasticidade que atinge valores de 37% de humidade, calculada em base seca.

A **perda de peso** do material seco no decorrer da cozedura também foi determinada, apresentando-se os resultados na Figura 3.

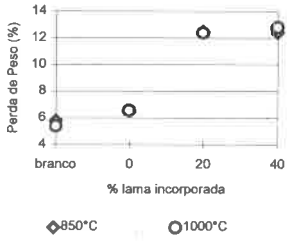


Figura 3- Perda de peso das composições para temperaturas de cozedura de pirómetro de 850 e 1000 C.

A perda de peso, determinada em base seca, não difere significativamente na mesma composição para as duas temperaturas testadas. Contudo, como seria de esperar, aumenta com a adição de lamas.

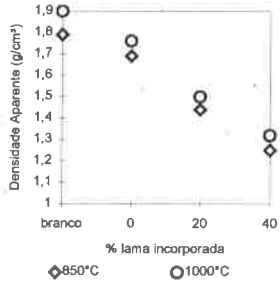


Figura 4 - Peso específico aparente das composições às temperaturas de cozedura de pirómetro de 850 e 1000 C

O peso específico aparente dos materiais cozidos (método de imersão em mercúrio) diminui drasticamente com o aumento da incorporação de lamas até valores de 50% do branco.

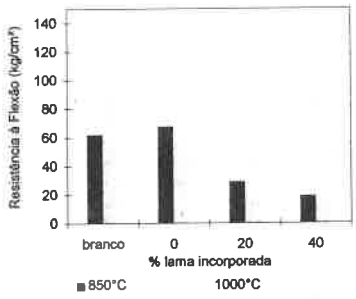


Figura 5 - Resistência à Flexão do Material Cozido às temperaturas de pirómetro 850°C e 1000°C

A **resistência mecânica à flexão**, como se vê na Figura 5, cresce significativamente quando se aumenta a temperatura de cozedura. No entanto, é bastante inferior à do branco para proporções elevadas de lama.

A **absorção de água** (método da fervura) permite avaliar rapidamente o grau de cozedura e, consequentemente, a porosidade do material após cozedura. Na Figura 6 apresentam-se os resultados nas composições em estudo.

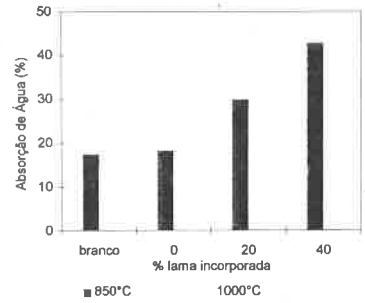


Figura 6 - Absorção de água para as temperaturas de cozedura de pirómetro de 850°C e 1000°C

A tendência do gráfico é obviamente contrária à da obtida para a resistência mecânica à flexão, podendo verificar-se que mesmo para uma temperatura de 1000 C a composição com maior percentagem de lama apresenta valores de absorção de água elevados. De notar que, todavia, o branco apresenta valores um pouco mais elevados que os usuais.

Os **ensaios de lixiviação** que aferem a possibilidade de contaminação do material produzido foram realizados segundo o procedimento da U.S.E.P.A., o teste "EP Toxicity test". Como se verifica todas as composições apresentam valores inferiores aos limites estabelecidos pelo referido teste. No entanto, o branco, surpreendentemente, apresenta níveis de chumbo superiores aos das restantes composições, o que provavelmente se deverá à

ocorrência de minerais plumbíferos nas matérias-primas argilosas, facto que será verificado.

Tabela 5 Resultados dos ensaios de lixiviação

		Amostras				
elemento	Temp (C)	branco	0% lama	10% lama	20% lama	**Valor limite**
As (mg/l)	850	vestígios	vestígios	0.06074	0.09717	5.0
	1000	vestígios	vestígios	0.0385	0.0348	
Cd (mg/l)	850	0.004	0.004	n.d.	0.001	1.0
	1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Cr (mg/l)	850	0.013	0.010	0.010	0.025	5.0
	1000	0.006	0.007	0.002	0.008	
Pb (mg/l)	850	0.647	0.100	0.027	0.042	5.0
	1000	0.553	0.139	n.d,	0.248	
Ag (mg/l)	850	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.0
	1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Se (mg/l)	850	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.0
	1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

n.d. - abaixo do limite de detecção

3. CONCLUSÕES

Os ensaios realizados comprovam que se podem incorporar as lamas de ETAR's em composições cerâmicas com vista à produção de materiais de construção

Tal procedimento tem as vantagens seguintes :

- inertiza os eventuais metais pesados contidos nas lamas;

- destrói os microrganismos patogénicos;

- aproveita o conteúdo energético das lamas (vulgarmente 15 GJ/t), diminuindo os custos energéticos;

- dispensa a deposição final das lamas que constituem assim uma matéria prima para a obtenção dum produto com atractivos comerciais por ser mais leve.

O trabalho experimental prossegue no sentido de definir a sua aplicação à escala industrial. Presentemente, encontram-se em estudo as questões seguintes:

- melhorar as condições de manuseamento das lamas;

- melhorar a resistência mecânica do produto final (obtenção dum compromisso entre os diversos componentes);

- atenuar a produção de odores durante a secagem e cozedura do material ;

- realizar eficazmente a depuração de poluentes gasosos libertados durante a secagem e a cozedura do material;

- resolver os problemas da extrusão ainda verificados;

- evitar a formação de "coração negro".

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do Programa PRAXIS XXI e em particular a autorização das empresas Construcer - Cerâmica de construção, Lda (P) e Cerâmicas Aguilar, S.A. (S) pela permissão de divulgação de uma parte dos dados do projecto ("Ceramic building materials with improved insulation characteristics using waste substances from urban sewage treatment plants.", Contract nº BRE2-CT94.1575).

5. REFERÊNCIAS

1. Ash *et al* 1982. Brick and tile making - Procedures and operating practice in the heavy clay industries, Ed Bauverlag, Berlim

2. Commission of the European Communities, Directorate General XI, Waste management and sewage sludge, "Survey of sludge production, treatment, quality and disposal in the European Union", 1992

3. Bryan, E. H. 1984. Biobricks become a construction reality. *Water/Engineering & Management*, 131,2,38,59

4. Bryan, E. H. 1984. Biobricks and innovation. *Biocycle* 25 (4), pp 48.

5. Churchill, M. 1994 Aspects of Sewage sludge utilisation and its impact on brickmaking, *Global Ceramic review* No. 1, 19-21

6. Commission of the European Communities, Directorate General XI, Waste management and sewage sludge, "Survey of sludge production, treatment, quality and disposal in the European Union", 1992

7. Tay, J. H. 1987: Bricks Manufactured from sludge, *Journal of Environmental Engineering*, 113 (2), pp 278

BIOSORÇÃO NO TRATAMENTO FINAL DE EFLUENTES RICOS EM CRÓMIO

M. TERESA TAVARES[1)], CLÁUDIA TORRES[2)]

RESUMO

O objectivo deste trabalho é a definição e o desenvolvimento de um sistema de biosorção, alternativo e economicamente competitivo com os processos físico-químicos clássicos de remoção de metais pesados em soluções aquosas pouco concentradas. Com base na capacidade de alguns microorganismos, mortos ou vivos, concentrarem metais pesados, procedeu-se ao estudo da aplicação de sistemas de biosorção na remediação de soluções aquosas de crómio hexavalente. Realizaram-se estudos comparativos de limite de toxicidade de diferentes iões metálicos em relação a diferentes bactérias. Fez-se a adaptação de algumas dessas bactérias a meios sucessivamente mais ricos em Cr (VI) e caracterizou-se a respectiva capacidade de redução da forma hexavalente à forma trivalente. Procedeu-se ao isolamento de um consórcio de microorganismos presentes em lamas de ETAR's receptoras de efluentes ricos em crómio e repetiram-se os ensaios anteriores para efeitos comparativos. As bactérias mais resistentes ao meio xenobiótico e mais eficazes na remoção do ião metálico foram suportadas em carvão activado granular, GAC. A capacidade de adsorção do suporte também foi caracterizada pois, se bem que o GAC não seja vulgarmente utilizado na remoção de metais pesados, é um excelente suporte para o biofilme e certamente terá alguma responsabilidade na retenção do crómio.

PALAVRAS-CHAVE: Biosorção; Crómio Hexavalente; Metais Pesados

INTRODUÇÃO

Na região onde se encontra sediada a nossa instituição existem muitas pequenas e médias unidades industriais da área da galvanoplastia

[1)] Prof. Auxiliar, Dep. de Engenharia Biológica, Univ. do Minho
Tel: 053-604410, Fax: 053-604413, email: ttavares@ci.uminho.pt
[2)] Estudante de Mestrado em Engenharia Biológica, Univ. do Minho
Tel: 053-604400, Fax: 053-604413

e acabamentos metálicos, da área do tratamento de curtumes e ainda outras de actividades diversas que utilizam compostos de crómio no seu processo. A presença de crómio, nos diferentes estados de oxidação, e de outros metais pesados nos efluentes líquidos destas industrias, assim como nos lixiviados das lixeiras municipais e nos lixiviados de instalações mineiras constitui ainda um dos problemas graves que se colocam em termos de protecção ambiental.

Algumas destas unidades tentam cumprir a legislação nacional no que respeita à concentração máximas de metais pesados nos seus efluentes líquidos por recurso aos processos físico-químicos tradicionais (Mahajan, 1989) mas, se bem que estes sejam de elevada eficácia, tornam-se especialmente onerosos quando aplicados ao tratamento de efluentes com baixas concentrações metálicas, da ordem de poucas dezenas de $mg.l^{-1}$ (Eckenfelder, 1989).

Tendo sido reconhecida a capacidade de alguns microorganismos concentrarem certos metais, considerou-se a biosorção, definida como o sequestro de iões metálicos por parte de materiais sólidos de origem natural (Volesky, 1986), como processo alternativo à remoção de metais. Existem já em funcionamento alguns sistemas de biosorção que fazem a remoção de concentrações baixas de alguns metais (Mattvschka e Straube, 1993). Os microorganismos a utilizar podem estar metabolicamente inactivos (resíduos de indústrias de fermentação) mantendo-se capazes de reterem os iões metálicos (Tsezos, 1980).

Os mecanismos de acumulação dos metais dentro das células e nas suas camadas externas foram recentemente revistos (Novais, 1992). A aplicação destes mecanismos à remoção e recuperação de iões valiosos foi, também, analisada (Ross, 1989). Ambos os autores defendem a necessidade de se aprofundarem os estudos existentes, quer sob o ponto de vista mecanístico quer sob o ponto de vista de aplicação industrial.

Considerando o efeito tóxico que os metais têm nos microorganismos, vários estudos têm sido feitos no sentido de definir as condições em que bactérias, algas e fungos toleram aqueles elementos (Gadd, 1990; Gadd, 1993). Sabe-se, no entanto, que para o mercúrio, cádmio e zinco a razão entre a massa de metal acumulado no biosistema e a massa de metal presente na fase aquosa que o rodeia pode atingir valores entre 4000 e 10000 (Cheng *et al.*, 1975),

Vários grupos têm vindo a trabalhar em biosorção de metais. O grupo do Prof. Schinner da Universidade de Innsbruck, com quem o grupo da Universidade do Minho mantém estreita colaboração nesta área, apresentou no Simpósio da FEMS (Federation of European Microbiological Society) de 1993 e intitulado Metais, Microorganismos - Relações e Aplicações, um estudo sobre o enriquecimento em crómio de um fungo, *Mucor sp.* MP/93/3/4, (Pümpel e Schinner, 1993). Estes autores estão a desenvolver um modelo descritivo do enriquecimento metálico do microoorganismo.

No Sexto Congresso Europeu de Biotecnologia que decorreu em Florença apareceram relatórios de vários trabalhos de biosorção: magnésio (Ercole *et al.*, 1993), cobre, cádmio e mercúrio (Dave *et al.*, 1993), cobre e chumbo (Marques *et al.*, 1993), zinco, chumbo e prata (Fourest *et al.*, 1993), cádmio e chumbo (Ekiz *et al.*, 1993). Este interesse por parte dos investigadores internacionais e nacionais é indiciador do interesse científico e industrial do tema.

As águas residuais industriais são geralmente um cocktail de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, sendo os metais pesados somente alguns dos seus constituintes. Será uma vantagem processual a co-extracção de vários elementos poluentes. Em consequência, torna-se interessante a utilização de carvão activado granular (GAC) como suporte do biofilme. O GAC não é por si só um adsorvente eficiente de metais pesados, mas é utilizado vulgarmente na remoção de compostos orgânicos. Por outro lado, as bactérias constituem um grupo particularmente interessante pois excretam uma grande quantidade de polissacáridos de composição polimérica, formando um extenso e coeso filme. Um biofilme bacteriano suportado em GAC constitui um sistema combinado que explora a capacidade de retenção de metais por parte do biofilme e a capacidade de fixação de poluentes orgânicos por parte do carvão activado (Scott e Karanjkar, 1994).

As bactérias usadas vulgarmente nos estudos laboratoriais de biosorção são de colecção (*Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida*, *Escherichia coli*,...). Um dos objectivos deste trabalho consiste no isolamento de espécies bacterianas presentes nas lamas de ETAR's receptoras de efluentes ricos em metais pesados e que tenham ganho resistência à presença daqueles elementos (Baldi *et al.*, 1990). As bactérias assim isoladas serão utilizadas em sistemas de biosorção numa base comparativa.

MATERIAL E MÉTODOS

Sistemas Batch

As bactérias usadas nesta primeira fase do trabalho foram a *Pseudomonas fluorescens*, a *Pseudomonas putida* e a *Escherichia coli* da Spanish Type Culture Collection. Foram inoculadas em erlenmeyers de 500 ml com dois tipos de meio de crescimento. O primeiro consistiu numa solução aquosa de sais mínimos (125 ml) - NH_4Cl (10g), NH_4NO_3 (2g), Na_2SO_4 (4g), K_2HPO_4 (6g), KH_2PO_4 (2g), $MgSO_4.7H_2O$ (0.2g), dH_2O (500 ml); glucose 20% (5 ml); dH_2O (370 ml). O segundo meio utilizado é composto de extracto de levedura (0.5% w/v), glucose (2% w/v) e peptona (1% w/v). Antes da

inoculação adicionou-se $K_2Cr_2O_7$ aos meios líquidos de crescimento e as concentrações de Cr (VI) resultantes variaram entre 4 e 25 $mg.l^{-1}$. O pH manteve-se constante em 7.2, com NaOH ou H_2SO_4. As culturas foram mantidas por períodos que variaram entre 6 e 24 horas, numa incubadora orbital, 200 rpm, a 27^0C para as *Pseudomonas* e a 37^0C para a *Escherichia.*
A *Pseudomonas fluorescens* tem vindo a ser adaptada à presença de Cr (VI), por repicagens sucessivas entre meio líquido e meio sólido que contêm concentrações crescentes daquele ião, desde 2 a 100 ppm.
Um consórcio de microorganismos resistente ao Cr (VI) foi isolado de lamas residuais de uma ETAR receptora de efluentes ricos em crómio. As lamas foram diluídas em erlenmeyers de 500 ml com 100, 200 e 300 $mg.l^{-1}$ de Cr (VI). O meio de cultura foi composto de extracto de levedura, peptona e glucose como nos ensaios anteriores e, após alguns dias de incubação, a viabilidade dos microorganismos mais resistentes foi confirmada por sementeira em placas de Petri com nutriente agar.
A concentração de Cr (VI) no sobrenadante das amostras centrifugadas foi determinada pelo método colorimétrico da difenilcarbazida e um espectrofotómetro JASCO 7850 a 540 nm. A concentração total de Cr foi determinada por Espectrometria de Absorção Atómica (VARIAN SPECTRA AA- 250 PLUS), após exposição das amostras a radiação ultra-violeta e centrifugação.

Sistemas Contínuos

O suporte para o biofilme utilizado foi carvão activado granular com um diâmetro médio de partícula 1.5 mm, uma massa específica 2.34 $g.cm^{-3}$, uma área específica de Langmuir de 1270 $m^2.g^{-1}$ e um diâmetro médio de poros de 20 angstrom.
Uitilizaram-se colunas com 30 cm de altura e 0.9 cm de diâmetro. Foram parcialmente preenchidas com GAC e diferentes suspensões bacterianas (*Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli*, *Arthrobacter viscosus* e um consórcio de microorganismos isolados de lamas ricas em Cr) passaram através desse leito, ligeiramente expandido, em fases distintas do seu crescimento e com diferentes tempos de retenção. Procedeu-se à optimização da adesão e crescimento do biofilme, fazendo passar meio de crescimento através da coluna durante dois dias completos ao que se seguiu a passagem de soluções de crómio hexavalente com concentrações inferiores a 100 $mg.l^{-1}$. Sistematicamente foi feito o doseamento de Cr total e Cr^{6+} pelos métodos anteriormente referidos.
Amostras de GAC com biofilme e metal fixado foram, então, observadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (Leica S 320) e fez-se análise elementar a várias profundidades, por Espectrometria de Dispersão de Energias. As amostras a serem observadas foram preparadas, para fixação

da biomassa, com glutaraldeído (5%) e tampão cacodilato (0.1M), seguido de desidratação com série de soluções de etanol com concentrações crescentes e secagem em exsicador durante alguns dias.
Foram também realizados estudos semelhantes de adsorção do ião crómio em colunas de GAC, sem biofilme, a fim de se quantificar a participação do adsorvente no processo global. Realizaram-se isotérmicas de adsorção: 5g de GAC foram colocados em contacto com 200 ml de soluções de Cr (VI), com concentrações entre 40 e 1000 $mg.l^{-1}$. As soluções com o carvão eram, então, colocadas em erlenmeyers, em agitação lenta e temperatura fixa, durante vários dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Toxicidade e redução do ião metálico

A determinação do limite de toxicidade do crómio em relação a alguns microorganismos teve como objectivo a selecção do melhor biosistema, entre aqueles que são conhecidos como bons excretores de polissacáridos, para a remoção do metal. A Tab. I demonstra que os microorganismos testados em sistema batch são capazes de sobreviver a concentrações baixas de Cr^{6+} e que são capazes de o remover da solução ou, eventualmente reduzir a forma hexavalente à forma trivalente. De facto, verificou-se que a concentração total do metal manteve-se constante ao longo dos ensaios, donde se concluíu que não houve fixação do ião, mas sim redução. O consórcio de microorganismos isolado das lamas de uma ETAR receptora de efluentes industriais ricos em crómio, que já tinham sido expostos a 300 $mg.l^{-1}$ de Cr (VI) e sobrevivido, revelaram-se óptimos redutores do ião na sua forma mais tóxica. A *Escherichia coli* também foi testada nestes ensaios mas não sobreviveu ao meio xenobiótico. A *Pseudomonas fluorescens*, assim como a *Arthrobacter viscosus* adquirida em fase posterior aos ensaios que originaram a Tab. I, têm vido a ser adaptadas a concentrações crescentes de crómio por culturas alternadas entre meio líquido e meio sólido, deficientes em nutrientes.

Adsorção em GAC

Como poderoso adsorvente, o carvão activado participa certamente na fixação do ião metálico, mesmo que o processo de retenção principal seja

Tabela I - Comportamento de diferentes microorganismos na presença de Cr (VI).

Microorganismo	Conc. inicial de Cr (VI) ($mg.l^{-1}$)	Redução (%)
Pseudomonas fluorescens	4.3	82.5
	11.4	74.8
	26.9	58.7
Pseudomonas putida	3.8	10.5
	10.8	3.7
	24.6	0.8
Consórcio de microorganismos	4.2	98.5
	10.8	95.8
	25.2	---
	103.0	79.0

promovido pelo biofilme suportado no GAC, nos sistemas de biosorção adiante referidos. A eficiência de retenção de Cr (VI) por uma coluna de carvão activado semelhante às utilizadas nos sistemas de biosorção não ultrapassou os 32%, para uma concentração do afluente de 50 $mg.l^{-1}$ e um tempo de retenção já optimizado de 0.46 min. Fez-se uma pré-lavagem do carvão com uma solução concentrada de NaOH a fim de manter a força iónica do sistema, aumentando a concentração de iões H^+ na superfície do suporte e implementando a fixação das espécies metálicas aniónicas, como seja o ião dicromato. A isotérmica de adsorção determinada a 27 °C, indica uma fixação máxima de 140 mg de Cr (VI) / g GAC, correspondente a uma concentração de 1000 $mg.l^{-1}$ na fase aquosa.

Ensaios de biosorção

A adesão dos biofilmes de *Arthrobacter viscosus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli* e consórcio de microrganismos está a ser optimizada por aumento do tempo de contacto, introdução de recirculação da suspensão através da coluna, comparação das diferentes fases de crescimento aquando da abertura do sistema e por utilização de culturas com meios deficientes de crescimento a fim de induzir a produção de polissacáridos que implementarão a fixação do biofilme, a fixação dos iões metálicos e mesmo a protecção das células da solução xenobiótica a tratar. Estas medidas

Tabela II - Eficiência da remoção de crómio total por um sistema de biosorção para diferentes caudais e concentrações iniciais da solução metálica.

Caudal ($cm^3.min^{-1}$)	7	15	25	31
Concentração ($4mg.l^{-1}$)	87%	74%	61%	58%
Concentração ($10mg.l^{-1}$)	-	68%	-	-
Concentração ($20mg.l^{-1}$)	-	60%	-	-

indicam um tempo de residência óptimo de 20 segundos.
O biofilme deve ser formado durante a fase exponencial do crescimento e não durante a fase estacionária pois a resistência ao destacamento do suporte por lavagem do sistema com água passa de 6 para 4 horas. Numa primeira fase, realizaram-se ensaios com concentrações mais baixas do metal, entre 4 e 20 $mg.l^{-1}$, a serem alimentadas a uma sistema com biofilme de *Pseudomonas fluorescens*, Tab. II. Verificou-se que o tempo de residência tem dois efeitos contrários eficiência da remoção metálica: um maior tempo de contacto aumenta a possibilidade de fixação do metal, mas também aumenta o efeito xenobiótico na viabilidade do biofilme, como se verifica pelo destacamento mais rápido do biofilme quando se utilizam caudais reduzidos do afluente a tratar.
A fig.1 apresenta os resultados de um ensaio com uma concentração inicial de 4 $mg.l^{-1}$ e um caudal de 7 $cm^3.min^{-1}$ da solução de crómio. Cinquenta minutos foram suficientes para atingir o estado estacionário de 0.5 $mg.l^{-1}$ de Cr total na corrente de saída. Ao fim desse tempo detectou-se a presença de Cr (VI), que atingiu um concentração constante de 0.13 $mg.l^{-1}$. Comportamentos semelhantes se verificaram com outros ensaios a caudais e concentrações iniciais diferentes, diminuindo o período inicial transiente com o aumento do caudal. Verifica-se que ocorre sempre uma grande remoção da quantidade inicial do ião, que ocorre redução parcial do Cr^{6+} a Cr^{3+} e que é possível atingir um estado estacionário neste processo.
Nas fig.2 e fig. 3 descrevem-se ensaios realizados com concentrações mais elevadas de crómio hexavalente, 40 e 100 $mg.l^{-1}$, com biofilmes de *Arthrobacter viscosus* e *Escherichia coli*. Verifica-se que, para ambos os biofilmes, a remoção é reduzida a 20 e 10% respectivamente, quando se atinge o estado estacionário. Se bem que o tratamento de soluções com concentrações da ordem das centenas de $mg.l^{-1}$ não estejam dentro dos objectivos deste projecto, verifica-se um espaço possível de optimização do biofilme, sobretudo no que respeita á maximização da produção da rede polissacárida, e no pré-tratamento térmico do sistema suporte/biofilme

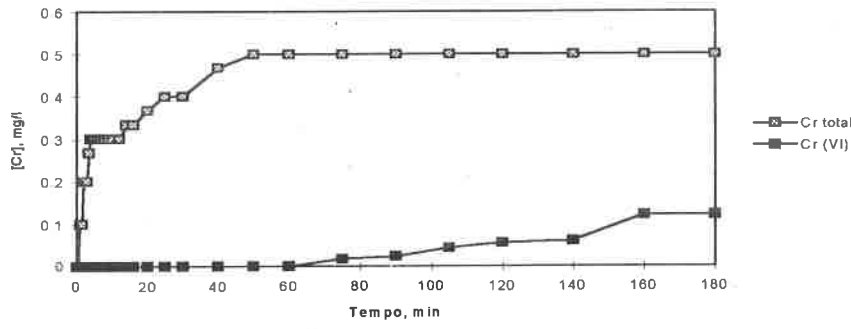


Figura 1 - Cr total e hexavalente no efluente de uma coluna de biosorção.

anterior ao contacto com a solução metálica que prevê-se que implemente a eficácia da remoção do ião crómio. Finalmente importa dizer que a análise com EDS das amostras de GAC/Cr e GAC/Biofilme/Cr revelam uma maior fixação do metal no segundo caso como se concluíu por uma maior razão de sinais de crómio entre doseamentos a duas profundidades distintas, 1.7μm e 8.5 μm.

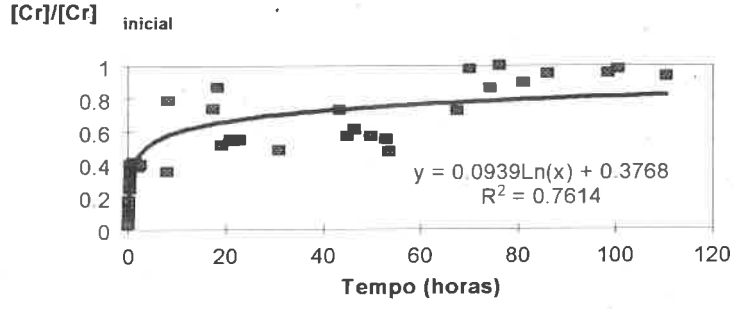


Fig.2 - Concentração de Cr total, normalizada, á saída de uma coluna de biosorção, com *Arthrobacter viscosus*; Cr inicial=40 ppm.

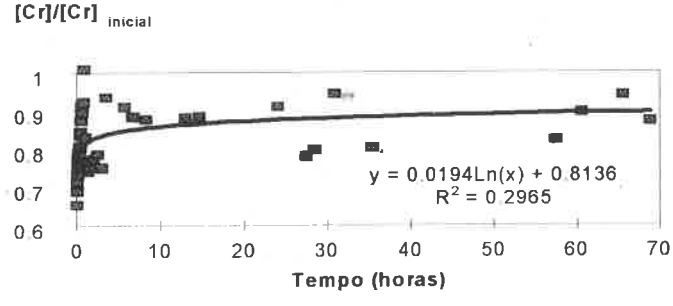


Fig.3 - Concentração de Cr total, normalizada, á saída de uma coluna de biosorção, com *Escherichia coli*; Cr inicial = 100ppm

CONCLUSÕES

Este trabalho reporta os resultados preliminares de definição e desenvolvimento de um sistema de biosorção que reduza a valores legais a concentração final de crómio nos efluentes líquidos industriais e municipais. Concluíu-se que: i) existem microorganismos que desenvolvem resistência ao efeito xenobiótico do ião metálico e que essa resistência pode ser induzida; ii) alguns desses microorganismos reduzem Cr(VI) a Cr(III); iii) determinou-se a participação do suporte no processo global de fixação do ião; iv) o biofilme suportado realiza a remoção do metal, estando em estudo a optimização da adesão dos biofilmes e dos parâmetros de biosorção.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é financiado pela JNICT, projecto: PEAM/TAI/261/93, e pelo Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Baldi, F., Vaughan, A.M., Olson, G., 1990, "Chromium VI-Resistant Yeast Isolated from Sewage Treatment Plant Receiving Tannery Wastes", *Applied and Environmental Microbiology*, 4, 913-918.

Cheng, M.H., Patterson, J.W., Minear, R.A., 1975, *JWPCF*, 47, 362.

Dave S.R., Patel, R.J., Patwari, R.A., 1993, "Biosorption of Cadmium, Copper and Mercury by *Pseudomonas sp.*", Proceedings of the Sixth European Congress on Biotechnology, L. Alberghina, L. Frontali, P. Sensi (Eds.), Elsevier.

Eckenfelder, W.W., 1989, *Industrial Water Pollution Control*, NY McGraw-Hill Book Company, pp. 98-110.

Ekiz, H.I., Oser, D., Oser, A., Kutsal, T., Çaglar, A., 1993, "Cadmium (II) Biosorption by *Cladophora crispata* and *Rhizopus arrhizus*", Proceedings of the Sixth European Congress on Biotechnology, L. Alberghina, L. Frontali, P. Sensi (Eds.), Elsevier.

Ercole, C., Patrizio, D., Tettamanti, E., Lepidi, A., 1993, "Technological and Environmental Concerns of Mn^{2+} Biosorption/Desorption by Microorganisms",

Proceedings of the Sixth European Congress on Biotechnology, L. Alberghina, L. Frontali, P. Sensi (Eds.), Elsevier.

Fourest, E., Canal, C., Roux, J.C., 1993, "Water Dissolved Heavy Metal Sorption by *Rhizopus arrhizus* Dead Biomass. Scatchard Modelling of the Accumulation Isotherms with pH Stabilization", Proceedings of the Sixth European Congress on Biotechnology, L. Alberghina, L. Frontali, P. Sensi (Eds.), Elsevier.

Gadd, G.M., 1990, *Microbiology of Extreme Environments*, C. Edwards, ed., Milton Keynes: Open University Press, pp. 178-210.

Gadd, G.M., 1993, "Interactions of Fungi with Toxic Metals", *New Phytol.*, 124, 25-60.

Mahajan, S.P., 1989, *Pollution Control in Process Industries*, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, pp. 82-89.

Marques, P.A.S.S., Rosa, M.F., Fernandes, H.M., Tomé, M.M., Sá Correia, I., Novais , J.M., 1993, "Metal Ion Removal by Waste Biomass", Proceedings of the Sixth European Congress on Biotechnology, L. Alberghina, L. Frontali, P. Sensi (Eds.), Elsevier.

Mattvschka, B., Straube, G., 1993, "Biosorption of Metals by Waste Biomass", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58, 57-63.

Novais, J.M., 1992, *Profiles in Biotechnology*, T.G. Villa, J. Abalde (Eds.), Universidade de Santiago de Compostela, 367-375.

Pümpel, T., Schinner, F., 1993, "Native Fungal Pellets as Biosorbents for Heavy Metals", *FEMS Microbiol. Reviews*, 11, 159-164.

Ross, I.S., 1989, *Resourses and Applications of Biotechnology: The New Wave*, R. Greenshields (Ed.), Stockton Press, 100-109.

Scott, J.A., Karanjkar, A.M., 1993, "Decontamination Biosorption to Concentrate Metals on Granular Activated Carbon - Influence of pH and Temperature and use of this Material to Adsorb Chloroform", Proceedings of the Sixth European Congress on Biotechnology, L. Alberghina, L. Frontali, P. Sensi (Eds.), Elsevier.

Tsezos, M., 1980, *Biosorption of Uranium and Thorium*, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal.

Volesky, B., 1986, "Biosorbent Materials", *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 16, 121-126

REMOÇÃO DE CRÓMIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO GÉIS DE ALGINATO

J. A. TEIXEIRA[1] e M. MANUELA ARAÚJO[2]

RESUMO

A utilização de biopolímeros como materiais biossorventes na remoção de metais pesados de efluentes industriais é uma alternativa atraente em relação aos dispendiosos métodos fisico-químicos tradicionais, e com vantagens em relação ao uso de microorganismos vivos no que respeita à susceptibilidade às agressões do meio e à necessidade de nutrientes. Neste trabalho, é caracterizada a remoção de crómio trivalente de soluções aquosas utilizando um biopolímero disponível comercialmente, o alginato, sob a forma de esferas de alginato de cálcio. São traçadas as isotérmicas de equilíbrio e determinado o efeito da concentração inicial de crómio, da carga de bolas de alginato e do pH inicial na eficiência de remoção de crómio. Analisa-se também a possibilidade de remoção do crómio trivalente de soluções aquosas fazendo bolas de alginato de crómio por gotejamento directo de uma solução de alginato de sódio.

PALAVRAS-CHAVE : crómio, alginato, remoção

INTRODUÇÃO

Devido à toxicidade e ao valor comercial dos metais, cada vez mais se torna importante o desenvolvimento de tecnologias novas para a sua remoção e recuperação de soluções diluídas. Também uma crescente consciencialização sobre os efeitos dos metais pesados no ambiente e sobre a sua acumulação através das cadeias alimentares, levou a maiores exigências de purificação dos efluentes industriais antes da sua descarga.
Os métodos convencionais utilizados para a remoção de metais de efluentes industriais, como precipitação química com hidróxidos ou sulfuretos, oxidação ou redução, electrólise, tecnologias de membrana e evaporação, podem ser ineficazes ou dispendiosos, especialmente quando se trata de grandes volumes e baixas concentrações. Também as resinas de permuta

[1] - Prof. Associado, Universidade do Minho, Dep. de Engenharia Biológica, Campus de Gualtar, 4709 Braga Codex. Tel: 053/604406; Fax: 053-604413; e-mail:jateixeira@ci.uminho.pt

[2] - Aluna de mestrado em Tecnologia do Ambiente, Universidade do Minho, Dep. de Engenharia Biológica, Campus de Gualtar, 4709 Braga Codex.

iónica podem ser inapropriadas devido ao elevado preço dos materiais, apesar de, por vezes, o valor do metal recuperado compensar [Volesky, 1987].

Tratamentos biológicos de efluentes, que utilizam microorganismos vivos ou mesmo plantas superiores para a remoção de certos metais pesados, são uma alternativa viável na purificação de águas residuais industriais com baixas concentrações destes poluentes. No entanto, são muito sensíveis ao pH e temperatura do efluente, bem como a uma possível elevação do teor do metal em causa. Não são, pois, adequados a efluentes com elevadas concentrações. A utilização de biomassa morta e materiais biossorventes derivados na retenção dos iões metálicos, tem as vantagens de não ter a sensibilidade dos microorganismos vivos às características dos efluentes, de ser facilmente obtida como subproduto de indústrias biotecnológicas e de não necessitar da adição de nutrientes [Tobin et al.,1993]. Dois dos metais removidos com sucesso por este processo são o cádmio [Holan et al., 1992; Volesky et al., 1992] e o cobre [Brady e Tobin, 1994; Kratochvil et al., 1995].

O alginato, biopolímero disponível comercialmente, há muito usado na indústria para vários fins, e mais recentemente na imobilização de células, [Martinsen et al., 1991], tem sido estudado como biossorvente, nomeadamente para a remoção dos iões bivalentes Co^{2+} e Cu^{2+} [Jang et al., 1990], Cu^{2+} [Cheng et al, 1993; Jang et al., 1995; Lewandowsky et al., 1994], Ba^{2+}, Cd^{2+}, UO_2^{2+} e Zn^{2+} [Apel e Torma, 1993]. Os alginatos (sais de copolímeros não ramificados de ligações $1\rightarrow 4$ de ácido β-D-manurónico e ácido α-L-gulurónico, [Smidsrød e Sjåk-Bræk, 1990]), são polissacáridos de origem (principalmente) algal, constituindo até cerca de 40% do peso seco das algas marítimas castanhas [Winterburn]. Uma das suas características principais é a capacidade de formar géis termicamente irreversíveis com a maioria dos catiões bivalentes (excepto o magnésio).

A contaminação de águas superficiais com crómio é quase sempre devida aos processos industriais. A indústria de curtumes é um dos principais utilizadores de sais de crómio^{III}, podendo os seus efluentes conter elevadas quantidades de crómio, entre 2 e 3 kg Cr^{3+} por tonelada de pele tratada [Degrémont, 1989]. Em Portugal, o Valor Máximo Admissível (Decreto-lei 74/90 de 7 de Março) para a concentração de crómio total na descarga de águas residuais é de 2.0 mg Cr/l. Quanto às águas para consumo humano, o Valor Máximo Admissível para crómio total é de 0.05 mg Cr/l, valor idêntico ao recomendado pela Organização Mundial de Saúde e adoptado pela Comissão das Comunidades Europeias.

Há, pois que tomar medidas para prevenir a descarga de crómio nas reservas naturais de água, bem como nos solos, pelo que é de primordial importância que se desenvolvam tecnologias de remoção e recuperação de crómio eficazes e de baixo custo.

Neste trabalho pretende-se estudar a possibilidade de utilização de alginato como material biossorvente para a remoção de crómio trivalente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação e caracterização das bolas de alginato

A solução de alginato de sódio a 3% (p/v) (preparada com sal sódico do ácido algínico Riedel-de Haën Ref. 63944) é bombeada a baixo caudal, através de uma bomba peristáltica, para uma solução de cloreto de cálcio a 2% (p/v) (preparada com $CaCl_2.2H_2O$ Merck Ref. 2382), onde cai gota a gota. Esta solução é agitada a uma velocidade moderada, por meio de um agitador magnético. Formam-se então as bolas de alginato de cálcio, que são mantidas 24 horas em agitação na solução de $CaCl_2$. Depois são lavadas em três águas (destilada), e conservadas no frigorífico em solução nova de $CaCl_2$ a 2%. Determinou-se o peso médio (0.093 g/bola) com base em 50 amostras de 20 bolas. O diâmetro médio (2.58 mm) foi obtido por medição com o micrómetro de 50 bolas de alginato. Calculou-se a densidade real (1.04 g/cm^3) e aparente (0.61 g/cm^3) das bolas de alginato usando a técnica de deslocação do volume de líquido numa proveta e respectivas pesagens. O teor em sólidos das bolas (6.2 % p/p) foi determinado por secagem na estufa a 105°C até peso constante. Imediatamente antes de serem utilizadas, as bolas de alginato foram lavadas em três águas (destilada), escorridas com o auxílio de uma bomba de vácuo, kitasato e cadinho filtrante, e foi-lhes retirada a água em excesso com o auxílio de papel de filtro.

Ensaios de equilíbrio

Foram preparados 100 ml de soluções de várias concentrações de nitrato de crómio III ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$ Merck Ref. 2481), desde 0.0001 M (5.2 mg Cr/l) até 0.08 M (4160 mg Cr/l), em solução de nitrato de sódio ($NaNO_3$ May & Baker p.a.) 0.01 M. As bolas de alginato foram adicionadas às soluções de crómio (III), e colocadas no agitador orbital dentro de uma estufa refrigerada à velocidade de 200 rpm. Deixou-se atingir o equilíbrio entre a solução e as bolas de alginato, e parou-se o ensaio ao fim de 8 horas[3]. A concentração em crómio e cálcio no sobrenadante foram determinados, respectivamente, por espectrofotometria de absorção atómica e espectrofotometria de emissão de chama (VARIAN SPECTRAA 250).

[3] Em ensaios preliminares verificou-se que se atinge uma fase de pseudo-equilíbrio 2 a 8 horas após o início da experiência, dependendo da gama de concentração. No entanto, constatou-se que a concentração de crómio solúvel tende a diminuir lentamente com a passagem do tempo (muitos dias), o que se deve à precipitação por envelhecimento [Rai et al., 1987] e não à sorção pelo alginato. Por este motivo, considerou-se como tempo para atingir o equilíbrio as 8 horas.

Execução de bolas de alginato de crómio

As bolas de alginato de crómio foram feitas pelo mesmo método e utilizando o mesmo equipamento com que se prepararam as bolas de alginato de cálcio, substituindo a solução de $CaCl_2$ a 2% por solução de $Cr(NO_3)_3$ 0.02 M (1040 mg Cr/l). Determinou-se a concentração de crómio em função do tempo de gotejamento de solução de alginato de sódio, recolhendo amostras a tempos diferentes, para análise por absorção atómica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados de equilíbrio

A relação entre a carga de bolas de alginato e a eficiência de remoção foi estudada para várias concentrações iniciais de crómio (0.02 M e 0.008 M), e para quatro quantidades de bolas de alginato, à temperatura de 10 °C (Fig.1), conseguindo-se eficiências de remoção bastante elevadas. Por exemplo, partindo de uma solução 0.02 M de crómio, em três etapas obtém-se uma remoção de 99.8%, usando de cada vez 230 mg bolas/l. Deste modo, obtém-se uma concentração residual do efluente líquido abaixo do Valor Máximo Admissível para descarga de águas residuais (VMA=2.0 mg Cr/l), e um resíduo sólido, após secagem do alginato, de 72 cm^3/l de solução.

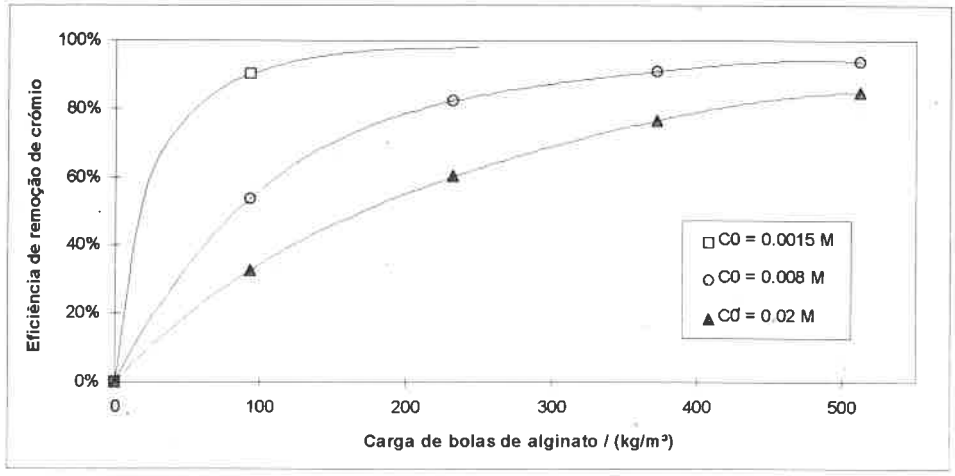


Fig. 1 - Variação da eficiência de remoção de crómio com a quantidade de bolas de alginato de cálcio.

Na figura 2 estão representados graficamente os resultados da sorção de

crómio (III) por bolas de alginato de cálcio a diferentes valores de pH, tendo sido utilizadas soluções 0.02 M de $Cr(NO_3)_3$. Como se pode verificar nesta figura, valores de pH mais baixos (2.0) resultam numa menor eficiência de remoção, enquanto que valores mais altos (4.0) favorecem a sorção.

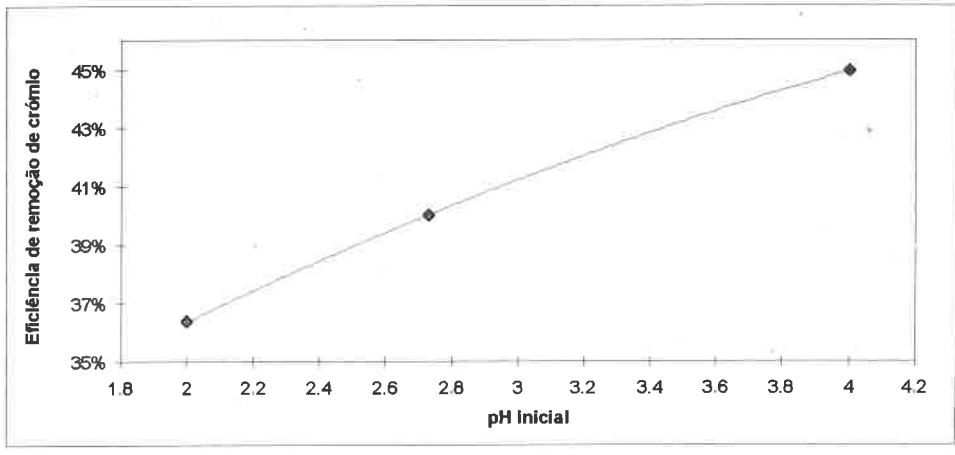


Fig. 2 - Efeito do pH inicial na eficiência de remoção de crómio (III) por bolas de alginato.

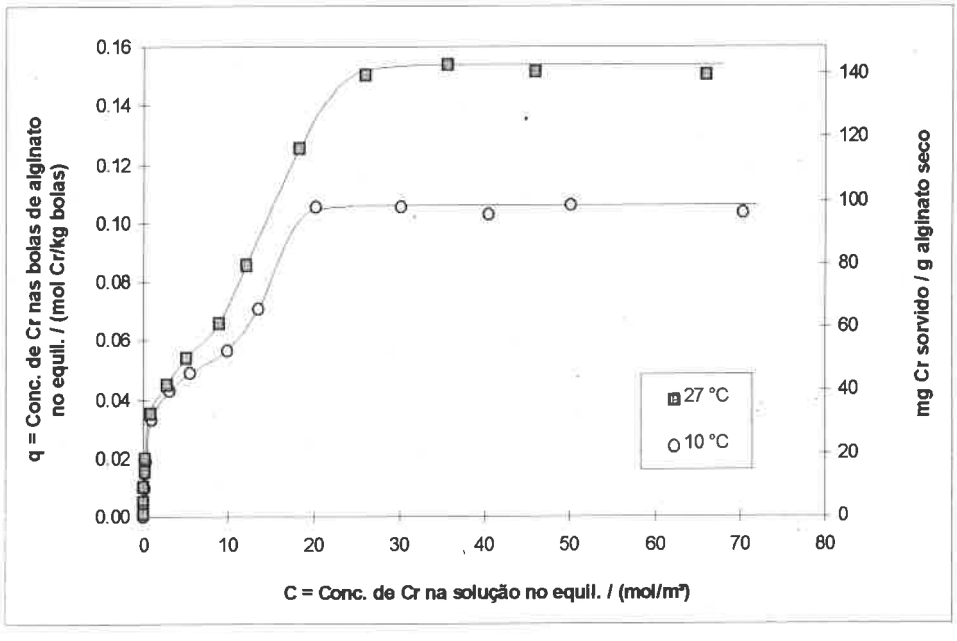


Fig. 3 - Isotérmicas de sorção de crómio (III) por bolas de alginato de cálcio (para 93 kg bolas/m³ de solução, ou 10 bolas/ml).

Através da análise das isotérmicas de sorção (Fig. 3), verifica-se que a 27ºC a capacidade de remoção de crómio pelas bolas de alginato, na saturação, é cerca de 50% superior à mesma capacidade a 10 °C.
Pode-se observar um ponto de inflexão nas isotérmicas para a concentração de crómio na solução de aproximadamente 10 mol/m³, ao que correspondem as concentrações de crómio nas esferas de alginato de cerca de 0.065 mol/kg a 27 °C e de cerca de 0.055 mol/kg a 10 °C. Este ponto de inflexão indica que existem dois mecanismos de sorção diferentes. Esta hipótese é confirmada pelos valores da concentração de cálcio na solução. Estes resultados são apresentados na Fig. 4 sob a forma de número de moles de cálcio libertado pelas bolas de alginato em função do número de moles de crómio sorvido.

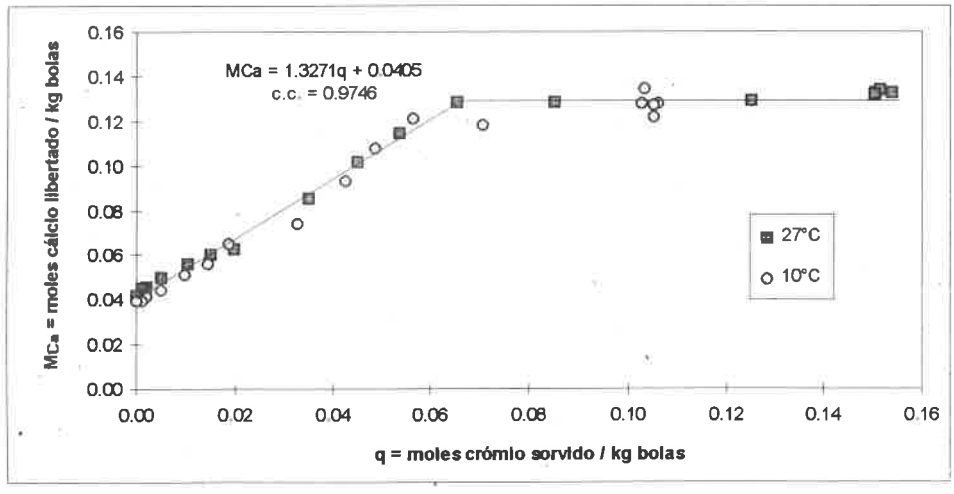


Fig. 4 - Relação entre a quantidade de cálcio libertado pelas bolas de alginato até ao equilíbrio e a quantidade de crómio sorvido.

Como se pode verificar neste gráfico, a quantidade de cálcio libertado é proporcional à quantidade de crómio sorvido, até cerca de 0.06 mol Cr/ kg bolas, passando a ser constante para concentrações de crómio nas esferas superiores a este valor. A recta que relaciona o número de moles de cálcio libertado com o número de moles de crómio sorvido tem um declive de 1.33 mol Ca/mol Cr, e uma ordenada na origem (quantidade de cálcio libertado até ao equilíbrio nos ensaios em branco, isto é, sem crómio), de 0.04 mol Ca/ kg bolas.
A partir da concentração de crómio nas bolas correspondente ao ponto de inflexão das isotérmicas, deixa de haver libertação de cálcio, continuando, no entanto, a ocorrer sorção de crómio.
Pode-se concluir que o processo de sorção se dá predominantemente devido à permuta iónica até determinado valor de concentração de crómio

nas bolas. A partir deste valor da concentração de crómio nas esferas de alginato, a sorção continua a dar-se, mas desta vez por fenómenos de adsorção física ou química ao gel de alginato.
A tabela I apresenta os valores dos parâmetros da equação de Langmuir (Eq. 1) obtidos considerando todos os pontos experimentais ou considerando apenas os pontos de concentrações mais elevadas (1/C < 0.15 m³/mol).

$$q = \frac{Q^{0} b C}{1 + b C} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Tabela I - Parâmetros da equação de Langmuir

		T = 10 °C	T = 27 °C	ΔH / (kJ/mol)
Incluindo todos pontos experimentais	Q^0 / (mol/kg)	0.0466	0.0487	17.8
	b / (m³/mol)	3.47	5.33	
	c.c.	0.9996	0.998	
Apenas com pontos de elevadas	Q^0 / (mol/kg)	0.109	0.161	-16.7
	b / (m³/mol)	0.183	0.122	
	c.c.	0.87	0.90	

Ao incluir todos os pontos experimentais, os de altas concentrações têm pouco peso na determinação dos parâmetros de ajuste, sendo estes parâmetros aplicáveis para a zona de baixas concentrações. Assim, obteve-se baixos valores de Q^0 (cerca de 0.05 mol/kg). O valor do calor de adsorção encontrado, ΔH, é positivo e relativamente baixo, sugerindo uma sorção endotérmica na gama de baixas concentrações. Este facto pode ser explicado tendo em conta que nesta gama de concentrações em que ocorre permuta iónica, é importante a energia de dessorção do cálcio, que provavelmente possui maior mobilidade do que os iões de crómio, levando a um aumento de entropia do sistema.
Quando, por outro lado, analisamos apenas a parte da curva para altas concentrações, portanto para baixos valores de 1/C, obtemos um fraco ajuste a uma recta, mas os valores de Q° obtidos são aproximadamente os valores de saturação efectiva do alginato com o crómio (0.109 a 10 °C e 0.160 a 27 °C), como se pode verificar na Fig. 3. No entanto, obtém-se um valor de ΔH negativo, ou seja o processo de adsorção nesta gama de concentrações é exotérmica.
Verifica-se que a entalpia de adsorção depende da quantidade adsorvida (q), sendo positiva para baixos valores de q e negativa para altos valores de q e que a temperatura mais elevada favorece a sorção de crómio pelo alginato, mostrando uma influência superior na zona de elevadas quantidades adsorvidas.

Execução de bolas de alginato de crómio

Foi ensaiada a recuperação de crómio de soluções concentradas de nitrato de crómio, gotejando directamente a solução de alginato de sódio na solução de crómio. Verificou-se que este método de remoção é aplicável para concentrações superiores a 400 mg Cr/l. Para concentrações inferiores não há formação de bolas, mas de partículas em forma de fiapos, e para concentrações ainda mais baixas o alginato não gelifica.
A Fig. 5 representa a concentração de crómio na solução como função da quantidade de solução de alginato adicionada. Por este processo, entre 1000 e 400 mg Cr/l, consegue-se uma remoção global de crómio de 77 mg Cr por g de alginato de sódio seco (2.3 mg Cr por ml de solução de alginato). Isto significa que, quando se trata de concentrações muito elevadas, é mais eficiente utilizar uma primeira etapa de remoção de crómio por gotejamento directo de solução de alginato, até se atingirem concentrações de crómio na solução de 400 mg/l. Para valores inferiores, a remoção de crómio deve ser efectuada utilizando bolas de alginato de cálcio previamente formadas.

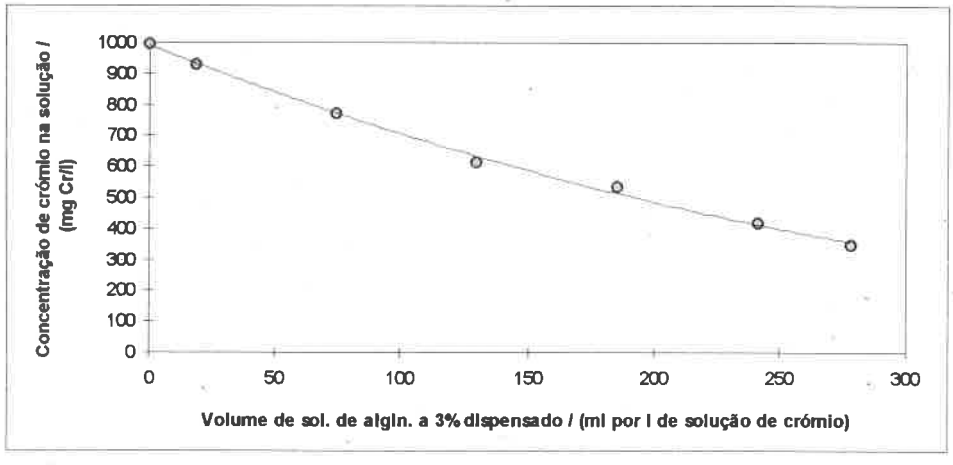


Fig. 5 - Diminuição na concentração de crómio na solução em função do volume de solução de alginato adicionado.

CONCLUSÕES

A análise dos resultados deste trabalho, permitiu obter as seguintes conclusões acerca da remoção de crómio trivalente por alginato:
- A biossorção com alginato de sódio é um meio eficaz para remover crómio trivalente de soluções aquosas.
- A bioremoção é favorecida por temperatura (na gama 10-27ºC) e pH (entre 2 e 4) mais elevados.
- A análise das isotérmicas de equilíbrio e da relação entre a quantidade de

cálcio libertado e a quantidade de crómio removido permite concluir que ocorre mais do que um mecanismo de sorção, sendo a permuta iónica do crómio (III) com o cálcio o mecanismo predominante na gama de concentrações de crómio mais baixas.
- Para remover crómio trivalente de soluções muito concentradas (bastante superiores a 400 mg Cr/l), obtém-se melhores resultados em termos de diminuição do volume de efluente, com menos gastos de alginato de sódio, se numa primeira etapa se remover o crómio por gotejamento directo da solução de alginato de sódio na solução de crómio, formando bolas de alginato de crómio.

NOMENCLATURA

ΔH	Variação de entalpia, J mol^{-1}
b	Parâmetro relacionado com a energia de adsorção na equação de Langmuir, mol m^{-3}
C	Concentração de soluto na fase líquida, no equilíbrio, mol m^{-3},
c.c.	Coeficiente de correlação (r^2), adimensional
C_0	Concentração inicial de soluto na solução, mol m^{-3}
MCa	Quantidade de cálcio libertado pelas bolas de alginato, mol kg^{-1}
q	Quantidade de soluto adsorvido até ao equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, mol kg^{-1}
Q^0	Número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente para formar monocamada completa, mol kg^{-1}
T	Temperatura, °C

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Apel, M. L. e Torma, A. E. , 1993, Determination of Kinetics and Diffusion Coefficients of Metal Sorption on Ca-Alginate Beads, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 71, Pp. 652-656.
- Brady, J. M. e Tobin, J. M., 1994, Adsorption of metal ions by Rhizopus arrhizus biomass : Characterization studies, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.16, Pp. 671-675.
- Cheng, D. , Lewandowski, Z., Roe, F. , e Surapaneni, P. , 1993, Diffusivity of Cu^{2+} in Calcium Alginate Gel Beads, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, Pp. 755-760.
- Degrémont, 1989, *Memmento Technique de l'Eau.*
- Holan, Z. R., Volesky, B. e Prasetyo, I., 1993, Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, Pp. 819-825.
- Jang, L. K., Lopez ,S.L.,Eastman, S. L. e Pryfogle, P., 1991, Recovery of Copper and Cobalt by Biopolymer Gels, *Biotechnology and*

Bioengineering, Vol. 37, Pp. 266-273.

- Jang, L. K., Nguyen, D. V., Kolostyak, K. e Geesey, G. G., 1995, Addition of Copper-Sequestering Agents to Alginate Gel to Enhance Copper Recovery from Aqueous Media, *Wat. res.*, Vol. 29, Nº11, Pp. 2525-2529.
- Kratochvil, D., Fourest, E., Volesky, B., 1995, Biosorption of Copper by *Sargassum fluitans* Biomass in Fixed-bed Column, *Biotechnology Letters*, Vol.17, Nº7, Pp. 777-782.
- Lewandowski, Z. e Roe F., 1994, Communication to the Editor: Diffusivity of Cu^{2+} in Calcium Alginate Gel Beads: Recalculation , *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 43, Pp. 186-187.
- Martinsen, A. , Storrø, I. e Skjåk-Brœk, G., 1992, Alginate as Immobilization Material: III. Diffusional Properties, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 39, Pp.186-194.
- Rai, D., Sass, B. M. e Moore, D. A., 1987, Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide, *Inorg. Chem.*, Vol.26, Pp. 345-349.
- Smidsrød, O. e Skjåk-Brœk, G., 1990, Alginate as immobilization matrix for cells, *TIBTECH*, March ,Vol. 8, Pp. 71-78.
- Tobin, J. M., L'homme, B. e Roux, J. C., 1993, Immobilization Protocolus and Effects on Cadmium Uptake by *Rhizopus arrhizus* Biosorbents, *Biotechnology Techniques*, Vol.7, Nº10, Pp. 739-744.
- Volesky, B., 1987, Biosorbents for Metal Recovery, *TIBTECH*, Vol.5, Pp. 96-101.
- Volesky, B., May, H. e Holan, Z. R., 1993, Communication to the Editor: Cadmium Biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, Pp. 826-829.
- Winterburn, P. J., *Poysaccharide Structure and Function*, Cap.9, Pp. 332-333.

REMOÇÃO DE PRODUTOS FENÓLICOS DE EFLUENTES AQUOSOS PELA TECNOLOGIA DAS MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

PAULO F. M. M. CORREIA[1], JORGE M. R. DE CARVALHO[2]

RESUMO:

Apresenta-se a descrição genérica da tecnologia das membranas líquidas emulsionadas, com ênfase para a sua aplicação à remoção de produtos fenólicos de efluentes aquosos. É apresentada uma revisão do actual estado de conhecimentos desta aplicação específica, assim como é descrita a primeira aplicação deste processo a nível industrial. São identificadas as fontes principais de poluição por fenóis no nosso País.

PALAVRAS-CHAVE: Fenol, Membranas líquidas emulsionadas, Efluentes aquosos.

1. DESCRIÇÃO GERAL DA TECNOLOGIA

A tecnologia das membranas líquidas emulsionadas (abreviadamente designada por M.L.E.) foi introduzida por Li (Li, 1968) e desde então, tem sido aplicada na remoção de diversos tipos de poluentes, quer orgânicos, quer inorgânicos, de efluentes industriais.

Para conseguir tal objectivo, faz-se contactar o efluente a tratar - também designado por fase externa - com uma emulsão dispersa em glóbulos. Cada glóbulo é constituído por gotículas de uma fase interna receptora encapsuladas numa fase de membrana. Esta acaba por separar duas fases miscíveis entre si - as fases interna e externa -, sendo imiscível em qualquer delas (Halwachs et al., 1980). Durante o processo das M.L.E., as características físico-químicas da emulsão permitem que o poluente a remover vá atravessando a fase de membrana e sendo englobado no seio da fase interna receptora.

Em termos operacionais, esta tecnologia envolve quatro passos:

• Emulsificação: Nesta etapa, é preparada a emulsão a dispersar no efluente durante a permeação. A emulsão é constituída pelas fases interna e de

[1] Investigador, Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Química, Av. Rovisco Pais - 1096 Lisboa Codex.

[2] Professor Associado, Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Química, Av. Rovisco Pais - 1096 Lisboa Codex.

membrana e é preparada num homogeneizador, por contacto entre as duas fases, a velocidades de agitação da ordem dos milhares de rpm. Obtêm-se gotículas de fase interna dispersas na fase de membrana com diâmetros da ordem dos μm.

• Permeação: Nesta etapa, ocorre o transporte do poluente do efluente a tratar para a fase interna, através da fase de membrana. Durante esta etapa, o contacto entre o efluente e a emulsão é promovido por agitação a velocidades da ordem das centenas de rpm, ficando a emulsão dispersa no efluente sob a forma de glóbulos com diâmetros da ordem dos mm.

• Decantação: Após a permeação, o efluente tratado é separado da emulsão por gravidade. Para o caso de ensaios em descontínuo, as etapas de permeação e decantação são realizadas em tanques agitados (com paragem de agitação e decantação subsequente). No caso de ensaios em contínuo, efectuam-se em misturadores-decantadores ou colunas de permeação.

• Desemulsificação: A etapa final do processo das M.L.E. corresponde à separação das duas fases que constituem a emulsão (fases interna e de membrana). É efectuada usualmente por aplicação de um campo eléctrico numa unidade de electrocoalescência, a qual é composta por um electrocoalescedor ligado a uma fonte de alta tensão.

Na Fig. 1 é apresentado um diagrama esquemático do processo.

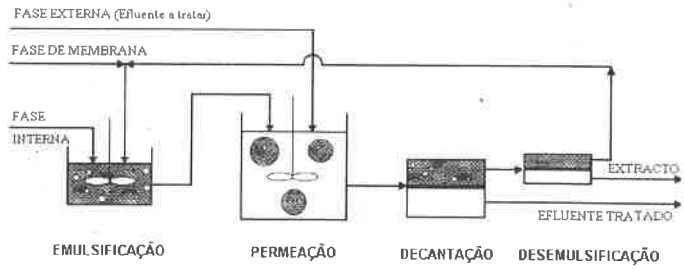


Fig. 1 - Diagrama esquemático do processo das M.L.E.

No final do processo, a fase de membrana poderá ser reutilizada e a fase interna, rica no soluto a recuperar, poderá ser reciclada ao processo produtivo, aproveitada como sub-produto ou destruída, conforme os casos. O efluente tratado poderá ser ou não sujeito a tratamentos adicionais, consoante a sua composição final.

O processo das M.L.E. descrito baseia-se na possibilidade de termos um sistema tri-fásico efluente / fase de membrana / fase interna, o qual é estabilizado pelo recurso a agentes tensio-activos (designados por

emulsionantes), os quais são adicionados à fase de membrana. As suas moléculas são constituídas por uma parte hidrofílica e por uma parte hidrofóbica, tendendo estas substâncias a concentrar-se nas interfaces do sistema tri-fásico referido e a orientar-se consoante a sua afinidade por cada uma das fases em presença. Na Fig. 2 (Cahn et al., 1974), apresenta-se um esquema de um glóbulo de emulsão para o caso da remoção de fenol de efluentes aquosos, sendo de notar a orientação das moléculas de emulsionante nas interfaces efluente / fase de membrana e fase de membrana / fase interna.

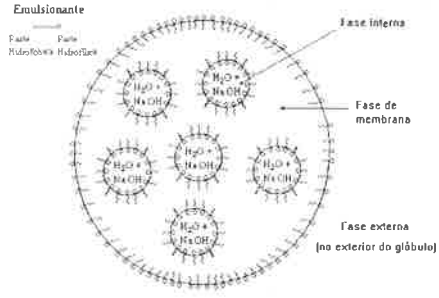


Fig. 2 - Representação de um glóbulo de emulsão (para o caso da remoção de fenol de efluentes aquosos).

A estabilidade e o desempenho desejados para o processo das M.L.E., são, contudo, afectados pelo efeito de fenómenos de não idealidade, que provocam transferências de massa secundárias com efeitos adversos para a eficiência global do processo. Estes englobam a osmose, a oclusão e a ruptura da membrana.

A **osmose** consiste no transporte de água através da fase de membrana, da fase externa para a interna, devido à diferença de pressão osmótica entre as duas fases. Tem como consequência principal a diluição da fase interna, reduzindo a sua capacidade receptora para o soluto a extrair.

A **oclusão** consiste no englobar de fase externa pela fase de membrana, quer durante a repetida coalescência e redispersão que ocorre na etapa de permeação, quer durante a decantação posterior. No final da desemulsificação, acaba por se obter uma diluição da fase interna recuperada.

A **ruptura** corresponde à saída de fase interna para a fase externa, quer por rompimento efectivo da membrana, quer por difusão do reagente contido na fase interna para a externa. Tem como consequências a diminuição da capacidade receptora da fase interna e o aumento da concentração do soluto a recuperar na fase externa, baixando assim a eficiência do processo.

2. REMOÇÃO DE FENÓIS POR M.L.E.

A remoção de compostos fenólicos por M.L.E. tem sido efectuada aproveitando a sua solubilidade numa fase de membrana orgânica, constituída por um emulsionante, um diluente e eventualmente um aditivo, para reforçar a resistência da fase de membrana. Dado o carácter ligeiramente ácido destes compostos, a sua recuperação para a fase interna receptora aquosa é provocada por uma reacção química com uma base forte (usualmente hidróxido de sódio), introduzida como fase interna. Forma-se o respectivo fenolato de sódio, que não é solúvel na fase de membrana e vai sendo concentrado na fase interna (Cahn et al., 1974).

A transferência dos fenóis da fase de membrana para a fase interna, por reacção química, conforme descrito, garante que a sua concentração na fase de membrana seja minimizada, evitando assim que o processo atinja um estado de equilíbrio e levando a que teoricamente pudesse prosseguir até ao esgotamento do soluto do efluente (Boyadzhiev et al., 1984). Na prática, tal não acontece, quer devido ao limitado tempo de operação, quer devido aos fenómenos de não idealidade associados ao processo das M.L.E., referidos anteriormente, os quais terão de ser minimizados na fase de implementação desta tecnologia.

2.1 - Estudos com fenóis à escala laboratorial

A aplicação desta tecnologia pressupõe a realização prévia de estudos laboratoriais de modo a optimizar os parâmetros operatórios do processo.

Apesar de grande parte dos estudos de M.L.E à escala laboratorial terem sido efectuados com soluções aquosas sintéticas de fenol, são também descritos na literatura estudos com outros fenóis, como clorofenóis (Borwankar et al., 1988), cresóis (Terry et al., 1982; Teramoto et al.,1983; Wang et al., 1990) e nitrofenóis (Gadekar et al., 1992).

Os ensaios de M.L.E. partem, na sua maioria, de soluções aquosas sintéticas de fenol de concentrações entre 60 mg/l e 5000 mg/l, como efluente simulado, sendo referidas remoções entre 94 e 99 % em tanques agitados. A composição da fase de membrana varia de uns estudos para os outros. Como emulsionantes, têm sido utilizados ECA4360 (Exxon), Span 80 (ICI) e em menor grau Paranox 106 (Exxon) e PIBSA (Exxon). Como diluentes têm sido usados solventes parafínicos como LOPS (Exxon), S100N (Exxon), querosene e SST (Shell). Por vezes, são ainda usados aditivos como ENJ-3029 (Exxon).

Para além do estudo da eficiência da remoção de fenol, tem também sido abordada a contabilização dos fenómenos de não idealidade para o

processo das M.L.E. (Terry et al., 1982) efectuaram um estudo do efeito conjunto dos fenómenos de dilatação da membrana (osmose e oclusão). Estes foram estimados pela medida da densidade da emulsão ao longo do ensaio de permeação, em fases de membrana com composições diferentes. Verificou-se que a composição da membrana tem um efeito preponderante sobre estes fenómenos. (Terry et al., 1982) verificaram também o aumento da ruptura com o tempo de permeação em membranas com o emulsionante PIBSA. O estudo da ruptura da membrana foi também efectuado por (Teramoto et al., 1983), os quais usaram LiOH na fase interna e Span 80 como emulsionante e verificaram que, para a remoção de fenol, a ruptura era inferior a 2,2 % e por (Borwankar et al., 1988), os quais propuseram inclusivamente um modelo para descrever o processo tendo em consideração o efeito da ruptura.

Ultimamente, os estudos em descontínuo têm sido essencialmente virados para a modelação do processo, a qual continua a ser um tema de investigação fértil, mas não será objecto de revisão nesta comunicação.

2.2 - Estudos com fenóis à escala piloto

Relativamente a estudos a nível piloto, além de ensaios com soluções sintéticas de fenóis (Kataoka et al., 1993), foram ainda efectuados estudos em contínuo para o tratamento de um efluente fenólico produzido numa refinaria na Índia (Goswami et al., 1992). Neste último caso, utilizou-se uma coluna de permeação do tipo Oldshue-Rushton com 1,2 m de altura e 52 mm de diâmetro interno. Os efluentes ensaiados tinham concentrações de fenóis de 200 e 1000 mg/l, conseguindo-se concentrações de fenóis no efluente tratado de 2 e 6 mg/l, respectivamente. Foi estudado o efeito da razão de volumes das gotículas de fase interna e da emulsão, assim como os efeitos dos caudais da emulsão e do efluente sobre a eficiência da extracção de fenol na etapa de permeação. Concluiu-se que o aumento destes parâmetros era benéfico para a remoção de fenol. Aqueles autores verificaram também que concentrações elevadas de NaOH na fase interna provocavam ruptura da membrana, apesar de, segundo (Kataoka et al., 1993), o aumento da concentração de NaOH na fase interna beneficiar a remoção de fenol de soluções aquosas, até se atingir um valor limite, a partir do qual a melhoria é desprezável. Outro efeito benéfico para a remoção de fenol estudado por estes investigadores foi o da velocidade de agitação das colunas RDC usadas para a permeação.

2.3 - Aplicação industrial das M.L.E. para a remoção de fenóis

No que respeita à aplicação desta tecnologia para o tratamento à escala industrial de efluentes fenólicos, o único caso referido até ao momento na

literatura data de 1985 e diz respeito ao tratamento em contínuo do efluente de uma fábrica de plásticos na República Popular da China. Conseguiu-se a redução de uma concentração média em fenóis de 1000 mg/l para uma concentração inferior a 0,5 mg/l, tendo a fase interna recuperada uma concentração de 53,6 g/l (Zhang et al., 1987). Na Fig. 3 é apresentado o *flowsheet* da instalação, a qual tem uma capacidade de tratamento média de 4 ton. de efluente / 8 hr (Zhang et al., 1987).

A fase de membrana usada tem a seguinte composição: 3,5 % (p/p) LMS-2 (Surfactante, desenvolvido por estes investigadores), 6,7 % (p/p) Parafina líquida (Aditivo) e 89,8 % (p/p) Querosene (Diluente). Como fase interna é usada uma solução de hidróxido de sódio a 5% (p/p). Segundo os seus autores, a influência de fenómenos de não idealidade neste processo é negligível (osmose inexistente e oclusão e ruptura desprezáveis) e a fase de membrana poderá ser reutilizada pelo menos 24 vezes sem alteração da sua eficiência.

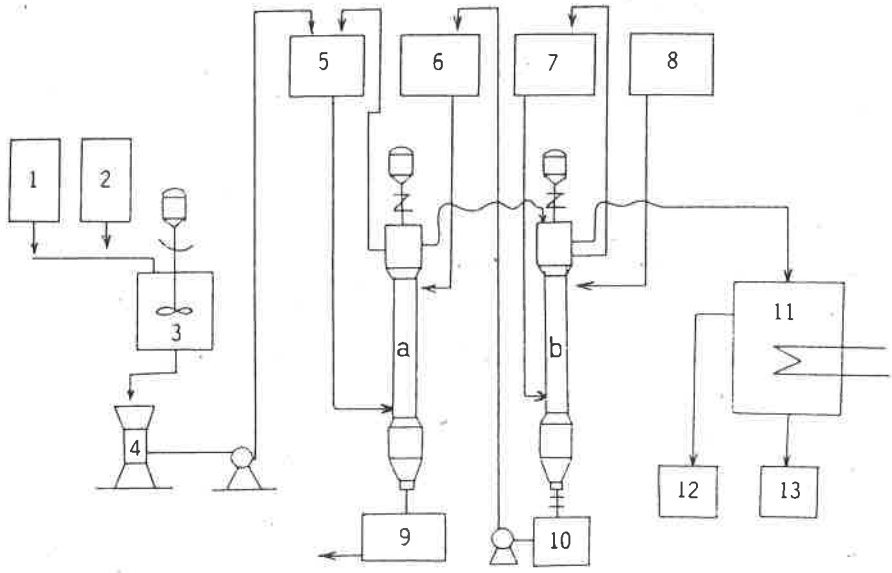


Fig. 3 - *Flowsheet* da instalação de tratamento do efluente de uma fábrica de plásticos com base na tecnologia das M.L.E.

LEGENDA:
1 - Tanque de fase interna (NaOH); 2 - Tanque de fase de membrana; 3 - Pré-agitador; 4 - Moinho coloidal; 5, 7 - Tanques intermédios de emulsão; 6, 8 - Tanques intermédios de efluente; 9 - Separador de fase orgânica arrastada pelo efluente tratado; 10 - Tanque intermédio de efluente; 11 - Desemulsificador; 12- Tanque de armazenamento da fase de membrana separada; 13 - Tanque de armazenamento da fase interna separada.

A sequência de etapas do processo é semelhante à indicada no diagrama esquemático apresentado na fig. 1, ou seja:

i) Relativamente à etapa de **emulsificação**, a emulsão é preparada efectuando uma pré-agitação das fases interna e de membrana, seguida de agitação num moinho coloidal, de forma a obter uma emulsão mais estável.

ii) **Permeação e "decantação":** Uma vez preparada, a emulsão é feita contactar em contra-corrente com o efluente a tratar ao longo de duas colunas RDC em série de 22 cm de diâmetro e 3,5 m de altura. Esta forma de contacto permite a maximização do processo de transferência, uma vez que os glóbulos de emulsão fresca são dispersos pelo fundo da coluna 'a' e vão contactando ao longo do seu percurso ascendente (devido à sua menor densidade) com um efluente já parcialmente tratado, proveniente da coluna 'b' (que, por ser mais denso que a emulsão, é introduzido pelo topo da coluna, de modo a que vá descendo ao longo dela por gravidade).

Na coluna 'b' a emulsão já parcialmente carregada de fenolatos de sódio vai contactar com um efluente fresco, de modo a fazer uma primeira remoção do fenol. Esta será complementada quando o efuente atingir a coluna 'a' e contactar com uma emulsão fresca (com maior capacidade de remoção de fenóis, portanto). A agitação a que são submetidas ambas as colunas contribui ainda para melhorar a transferência de massa do efluente para a fase interna.

A etapa correspondente à decantação, é efectuada em colunas continua e simultaneamente com a etapa de permeação e corresponde às separações do efluente e da emulsão da mistura efluente-emulsão. A primeira ocorre junto à base da coluna (onde o efluente, mais denso, se junta) e a segunda no seu topo.

iii) **Desemulsificação:** A separação das fases interna e de membrana, que constituem a emulsão, é efectuada num electrocoalescedor de eléctrodos horizontais isolados, apresentado na fig. 4 (Feng et al., 1988), onde se procura tirar partido dos três factores mais relevantes que influenciam a desemulsificação eléctrica:

a) Tensão: está relacionada com a intensidade do campo eléctrico e o seu aumento leva ao acelerar da coalescência das gotículas de fase interna entre si e a sua posterior deposição por acção da gravidade até à interface com a fase interna recuperada, onde se vão reunindo e separando da emulsão não quebrada (interface AB da Fig. 4). Admite-se que o campo eléctrico polariza e alonga as gotículas, levando a que adquiram uma carga eléctrica induzida, se atraiam entre si e coalesçam (Hsu et al., 1985).

b) Frequência: a sua elevação leva ao aumento da oscilação das gotículas de fase interna, promovendo a sua coalescência. Permite reduzir a tensão para o mesmo tempo de desemulsificação.
c) Agitação: uma vez combinada com a tensão, permite acelerar a coalescência das gotículas pelo aumento de probabilidade da colisão entre elas. De um modo geral, consegue-se um aumento na velocidade de desemulsificação de 5 a 6 vezes (Feng et al., 1988).

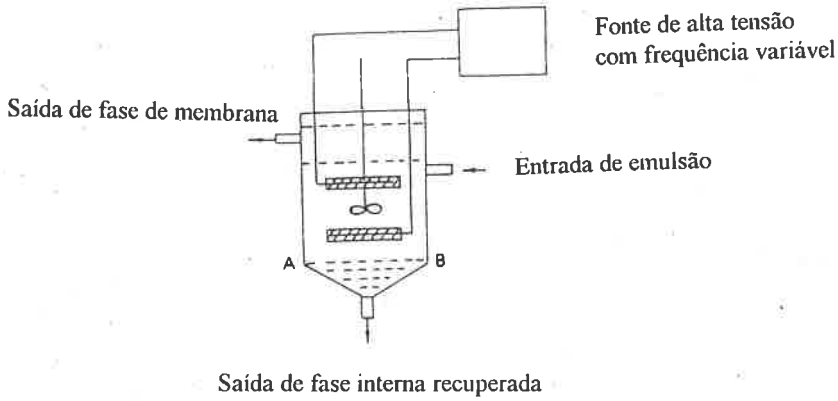


Fig. 4 - Esboço do electrocoalescedor EC-1.

Após o tratamento pela tecnologia das M.L.E., o efluente (admitido ao processo de tratamento a pH entre 1 e 2) é descarregado na E.T.A.R. geral da fábrica, para que o seu pH seja ajustado à neutralidade. A fase interna poderá ser recuperada ou incinerada.

3. CONCLUSÕES

A tecnologia das membranas líquidas emulsionadas poderá ter um contributo importante na resolução de um grave problema ambiental como é o da poluição por produtos fenólicos. O carácter poluente dos fenóis deriva não só da sua toxicidade, como também do sabor e odor desagradáveis conferidos por estes compostos ao meio aquífero e às formas de vida nele existentes. Além disso, se, ao tratamento de águas para consumo doméstico convencional, for admitida água contaminada com fenóis, na etapa de desinfecção com cloro produzem-se clorofenóis, cuja toxicidade é superior à dos fenóis.

A nível nacional, os fenóis estão tipicamente presentes em efluentes de empresas produtoras de resinas fenólicas, de anilina, lagares de azeite, siderurgias, nalgumas empresas de tratamento de superfícies e nalgumas empresas processadoras de produtos de origem vegetal e são uma das espécies químicas cuja descarga em águas residuais está sujeita à legislação ambiental. Segundo o Decreto-Lei nº. 74/90, a sua concentração não deverá exceder 0,5 mg/l (expressos como fenol). Quando efectuado, o tratamento dos efluentes tem sido realizado por recurso à incineração, à oxidação química, à adsorção em carvão activado e a processos de degradação biológica.

Em termos de economia do processo, os dados sobre a tecnologia das M.L.E. são limitados. Contudo, é referido na literatura (Zhang et al., 1987), para a instalação industrial existente na China, que o custo médio de remoção de fenóis por M.L.E. de um efluente com concentrações entre 50 e 1000 mg/l é de cerca de 30 % do envolvido no tratamento por extracção líquido-líquido de um efluente com concentrações de fenóis entre 100 e 1000 mg/l. A vantagem económica face ao processo de tratamento biológico não é tão grande (o custo médio da remoção de fenóis por membranas líquidas emulsionadas de efluente com as concentrações referidas é de 60 % ou mesmo semelhante ao envolvido no tratamento biológico de um efluente com concentrações de fenóis entre 100 e 200 mg/l), mas a gama de concentrações a que o processo biológico é aplicável é inferior.

As vantagens do processo das M.L.E. face a outros processos de tratamento de efluentes fenólicos, residem não só na sua operacionalidade numa larga gama de concentrações a tratar, mas também na possibilidade adicional de recuperação dos fenóis para reciclagem ao processo produtivo ou para o seu aproveitamento como antioxidantes ou aditivos para tintas, entre outros usos, permitindo assim obter um valor acrescentado para o tratamento.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORWANKAR, R. P., CHAN, C. C., WASAN, D. T., KURZEJA, R. M., GU, Z. M., LI, N. N. 1988. Analysis of the effect of internal phase leakage on liquid membrane separations. *AIChE Journal* **34**, 753-762.

BOYADZHIEV, L., BEZENSHEK, E., LAZAROVA, Z. 1984. Removal of phenol from waste water by double emulsion membranes and creeping film pertraction, *Journal of Membrane Science* **21**, 137-144.

CAHN, R. P., LI, N. N. 1974. Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique, *Separation Science* **9**, 505-519.

FENG, Z., WANG, X., ZHANG, X.-J. 1988. A new high voltage electrostatic coalescer EC-1 applied to liquid membrane separation. *Water Treatment* **3**, 320-328.

GADEKAR, P. T., MUKKOLATH, A. V., TIWARI, K. K. 1992. Recovery of nitrophenols from aqueous solutions by a liquid emulsion membrane system. *Separation Science and Technology* **27**, 427-445.

GOSWAMI, A. N., SHARMA, S. K., SHARMA, A., GUPTA, T. C. S. M. 1992. Removal of phenol from refinery waste waters using liquid surfactant membranes in a continuous column contactor. *Indian Journal of Chemistry* **31A**, 361-365.

HALWACHS, W., FLASCHEL, E., SCHÜGERLN, K. 1980. Liquid membrane transport - a highly selective separation process for organic solutes. *Journal of Membrane Science* **6**, 33-44.

HSU, E. C., LI, N. N. 1985. Membrane recovery in liquid membrane separation processes. *Separation Science and Technology* **20**, 115-130.

KATAOKA, T., NISHIKI, T., OSAKI, K., YAN, Z. 1993. Removal of phenol with liquid membrane permeation columns, in: *Solvent Extraction in the Process Industries - Proceedings of ISEC'93 (Vol. 2)*, Ed. D. H. Logsdail and M. J. Slater, Elsevier Applied Science, Essex, pp. 825-832.

LI, N. N. 1968. US Patent 3,410,794.

TERAMOTO, M., TAKIHANA, H., SHIBUTANI, M. 1983. "Extraction of phenol and cresol by liquid surfactant membrane", *Separation Science and Technology* **18**, 397-419.

TERRY, R. R., LI, N. N., HO, W. S. 1982. Extraction of phenolic compounds and organic acids by liquid membranes, *Journal of Membrane Science* **10**, 305-323.

WANG, C. C., BUNGE, A. L. 1990. Multisolute Extraction of Organic Acids by Emulsion Liquid Membranes. I. Batch Experiments and Models. *Journal of Membrane Science* **53**, 71-103.

ZHANG, X.-J., LIU, J.-H., LU, T.-S. 1987. Industrial application of liquid membrane separation of phenolic wastewater treatment. *Water Treatment* **2**, 127-135.

CEMENTAÇÃO: TÉCNICA PARA A RECUPERAÇÃO DE MERCÚRIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A. ANACLETO[1], J. M. CARVALHO[2]

RESUMO:

A reacção de cementação é um processo heterogéneo em que iões de um metal nobre são eliminados da solução por um segundo metal menos nobre que é adicionado à solução na forma metálica. A remoção é conseguida quando o ião metálico se deposita na forma elementar, sobre a superfície do metal menos nobre que simultaneamente se dissolve. Na década de 80 esta técnica foi ensaiada com sucesso em problemas ambientais, concretamente na remoção de metais considerados tóxicos dos mais diversos efluentes. Nesta comunicação ilustra-se uma aplicação desta reacção que conduz à recuperação de mercúrio metálico com elevado grau de pureza e permite a recirculação de uma salmoura, de modo a rentabilizar o seu elevado teor em cloreto de sódio. Ensaios de cementação realizados com um efluente que continha à partida 340 ppm de Hg, revelaram que com pó de ferro ou zinco, é possível atingir teores finais inferiores a 0.1 ppm em menos de 5 minutos.

PALAVRAS CHAVE: Cementação, mercúrio, efluentes industriais

INTRODUÇÃO

A procura de processos eficazes para a recuperação de metais existentes em soluções pouco concentradas é uma realidade!

A maioria das técnicas disponíveis de que são exemplo a adsorção, permuta iónica, membranas e processos microbiológicos, recorre frequentemente a processos de enriquecimento antes da remoção dos metais propriamente dita. Processos de precipitação química como seja a precipitação por hidróxidos ou sulfuretos são também uma alternativa para remoção dos iões metálicos de soluções, mas os precipitados obtidos necessitam em geral de ser posteriormente depositados em aterros, representando esta via uma perda dos recursos metálicos.

Um *processo directo* de remoção de iões metálicos de soluções, só é possível com a troca de electrões que caracteriza as reacções de oxi-

[1] Investigadora do Instituto Superior Técnico, Dep. Eng. Química, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex; Tel. (01)8417253, Fax (01) 8499242.

[2] Prof. Associado do Instituto Superior Técnico, Dep. Eng. Química, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex; Tel. (01)8417311, Fax (01) 8499242.

redução. Os processos que utilizam estas reacções e que conduzem à obtenção do metal na sua forma elementar são essencialmente a electrólise e a cementação. Devido a condições específicas de transporte, a electrólise está limitada a concentrações elevadas. Apesar de as tendências actuais da investigação no domínio da electrólise permitirem deslocar estes limites para concentrações cada vez mais baixas, sabe-se também que isso acarreta um aumento dos custos operatórios resultantes dos custos de aparelhagem técnica adicional (Schmidt e Koschker 1989). Do ponto de vista económico, a electrólise apenas é viável no caso da recuperação de metais preciosos. Em todos os outros casos, a cementação é a forma mais vantajosa de remoção directa de metais de soluções.

Cementação é o termo geral para designar o processo electroquímico espontâneo em que um metal é precipitado a partir de uma solução do seu sal, por outro metal mais electropositivo. Trata-se de uma reacção heterogénea pois os iões metálicos existentes em solução são reduzidos à sua valência zero numa superfície metálica. O objectivo desta técnica é utilizar eficientemente processos electroquímicos de separação catódica e anódica dos metais de forma a recuperar metais presentes em soluções diluídas.

A cementação é o exemplo de uma técnica que foi aplicada com sucesso durante séculos apesar da reduzida compreensão do fenómeno. As primeiras referências à sua utilização remontam a 1500 A.C. na China Medieval (Lung 1986) altura em que se precipitava cobre de águas cuprosas por adição de ferro. Na Europa as primeiras referências à utilização deste processo são bastante mais tardias (séc. XVI), altura em que é praticado para obtenção de cobre destinado ao fabrico de moedas. Esta técnica tem sido extensivamente usada nas indústrias mineira e química, quer na purificação de correntes processuais (ex: eliminação de catiões de cádmio e cobre no electrólito de sulfato de zinco), quer na recuperação de metais valiosos (ex: obtenção de ouro e prata de lixívias cianídricas através da adição de zinco). Já na década de 80 esta técnica foi ensaiada com sucesso em problemas ambientais, concretamente na remoção de metais considerados tóxicos dos mais diversos efluentes. Um dos casos mais estudados foi sem dúvida a remoção da prata presente nos efluentes da indústria fotográfica.

O facto de se estar a assistir a uma redução significativa das reservas mineiras naturais, leva a que cada vez mais se disponha de minérios menos ricos e mais complexos de que resultam soluções pouco concentradas que não podem ser economicamente tratadas pelos métodos convencionais. Ao permitir a reciclagem dos metais a cementação surge como uma tecnologia importante, quer na prespectiva de poupança das reservas naturais, quer com o objectivo de minimizar os efluentes potencialmente poluentes.

Uma vez que esta técnica envolve dois metais quaisquer, desde que os seus potenciais redox se encontrem afastados pelo menos 0.3 Volt, o seu campo de aplicação é extremamente vasto nas indústrias mineira e química.

Sistematizando podemos dizer que esta tecnologia se pratica com dois objectivos distintos: i) recuperação do metal que se reduz à forma elementar (quando o metal é susceptível de valorização económica) ii) purificação da solução quando se eliminam os catiões metálico que existem como impureza numa corrente processual.

De entre as situações em que a cementação é aplicada com o objectivo de recuperar metais valiosos refira-se: obtenção de gálio existente em lixívias com alumínio metálico; recuperação de ouro e prata com pó de zinco em soluções cianídricas (Strickland et al. 1971, Oo e Tran 1991, Kladder et al. 1993); remoção de prata de soluções fotográficas (Schmidt e Koschker 1989). Extracção de metais preciosos (Ag, Au, Pa) em Halsbrücke (RDA) com folhas de alumínio (Schmidt e Koschker 1989). A extracção do cobre existente em lixívias sulfatadas com ferro metálico, é o sistema clássico de cementação que encontra maior implementação à escala industrial e que assegura uma significativa parcela da produção de cobre nos EUA (Annamalai e Murr 1979).

Exemplos de aplicações no domínio da purificação de correntes incluem: eliminação de catiões de cobre, cádmio e tálio presentes no electrólito de sulfato de zinco através da adição de zinco metálico (a não eliminação destes catiões comprometeria a eficiência do passo subsequente de electrólise que conduz à produção de zinco) (Agrawal e Kapoor 1982); remoção de cobalto de um electrólito de sulfato de zinco por cementação com zinco (o cobalto é conhecido como sendo uma das impurezas mais prejudiciais na electrólise do zinco) (Borve 1994); remoção de cádmio do processo de produção de ácido fosfórico por via húmida, através de uma cementação com ferro (Ukeles et al 1994).

Uma abordagem global aos trabalhos de cementação publicados, indica que a maioria dos artigos publicados até aos anos 60 debruça-se sobre os problemas práticos das unidades fabris (Spedden et al. 1966) e que a investigação científica propriamente dita começou apenas na década de 70, incidindo sobretudo nos estudos cinéticos (Forn 1972, Rickard e Brookman 1971). Os trabalhos que surgiram na década de 80 traduzem já uma necessidade de aprofundamento das bases teóricas nomeadamente as termodinâmicas. Igualmente por essa altura começou a ensaiar-se a aplicação desta técnica a problemas ambientais, nomeadamente à remoção de metais considerados tóxicos de efluentes aquosos (Genon e Prati Gaglia 1983, Agelidis et al. 1988). Nesta prespectiva existem já alguns estudos que se encontram implementados com benefícios ambientais: remoção de metais pesados (As e Cr^{6+}) de águas residuais com pó de ferro (Saito et al. 1993);

eliminação de cobre quelatado com EDTA de um efluente por cementação com ferro (Ku e Chen 1992); controle da qualidade de águas de lavagem de um circuito fechado de electrodeposição, através da remoção e recuperação de metais pesados (Cu e Ni) com metais electroquímicamente mais activos (Zn e Al) (Solov´ev 1990); recuperação de chumbo existente em efluentes resultantes da síntese de compostos quinólicos por cementação com pó de alumínio (Levchenko e Burmistrov 1986); remoção de Pb presente em efluentes aquosos resultantes da manufactura de baterias, com esferas de ferro (Agelidis et al. 1988); recuperação de mercúrio em efluentes da indústria de cloro-alcalinos utilizando desperdícios produzidos de uma fábrica de ferro (Lomba e Pandey 1992); remoção de mercúrio presente em efluentes laboratoriais com pó de ferro (Shirakaski et al. 1986).

As vantagens da cementação incluem a sua relativa simplicidade, a facilidade de controle e a possibilidade de recuperação de metais tóxicos e muitas vezes valiosos numa forma metálica reutilizável. A possibilidade de utilização de escórias de baixo preço como metal redutor, permite manter os custos operatórios baixos. A maior desvantagem a apontar é a dissolução do metal redutor, especialmente quando se trabalha com pH´s ácidos. É por esta razão que os sistemas de cementação existentes se caracterizam por utilizar como metal redutor um metal menos tóxico ou no caso de uma purificação, um metal já existente em solução.

Como é possível verificar nas aplicações citadas, o zinco e o ferro são os agentes redutores mais vulgarmente utilizados neste processo. O alumínio apesar de ser um elemento potencialmente redutor, apresenta habitualmente uma coesa camada de óxido à superfície, facto que exige que a cementação seja realizada em condições fortemente ácidas ou que se efectue um pré-tratamento térmico e químico adequado.

PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CINÉTICA DA REACÇÃO

A velocidade da reacção de cementação é determinada pelos seguintes parâmetros:

- diferença de potencial redox entre os dois metais.
- valor do pH
- grau de mistura do sistema
- superfície livre do metal redutor
- temperatura

A influência da diferença de potencial redox entre os metais do sistema é bem menor do que aquela exercida pelo grau de mistura. Se garantirmos uma mistura intensiva, estamos a provocar a diminuição das camadas limites de difusão e a contínua libertação do cemento depositado na superfície

metálica. Deste modo podemos obter tempos de reacção bastante reduzidos. O aumento da superfície livre também se consegue na prática através da quantidade e da granulometria do metal redutor utilizado. Verifica-se que a temperatura é um factor de influência secundária.

Um dos parâmetros importantes que exige uma solução de compromisso é a dosagem de metal redutor: elevadas dosagem favorecem a cinética, mas conduzem a cementos menos puros e a maiores consumos de metal.

Nesta tecnologia, o custo de metal redutor representa regra geral, a maior parcela dos custos operatórios. Este custo é em larga medida determinado pela granulometria e sobretudo pelo grau de pureza do metal. Nas unidades de cementação já implementadas é frequente o uso de escórias metálicas. Nestes casos torna-se importante conhecer, quais as impurezas presentes e qual o seu comportamento nas condições reacionais existentes.

ASPECTOS DO ESTUDO À ESCALA LABORATORIAL

Consoante a forma em que se apresenta o metal redutor, é possível reconhecer genéricamente dois tipos de ensaios à escala laboratorial: o primeiro engloba os ensaios realizados com o metal redutor fragmentado na forma de pó, grânulos ou partículas grosseiras e o segundo inclui os ensaios realizados com um disco rotativo. Este disco não é mais do que um cilíndro maciço de metal redutor embutido num suporte inerte que roda. Este tipo de montagem garante que apenas uma das faces do cilíndro contacta com a solução. Comparativamente com os pós ou granulados, o disco rotativo garante que a hidrodinâmica do sistema é reprodutível (permite trabalhar em condições laminares) além de permitir conhecer com rigor a área de metal exposta à reacção. Este último aspecto é importante no cálculo das velocidades da reacção, já que nos caso dos pós e granulados para determinar este parâmetro tem de se recorrer à área específica, valor habitualmente afectado por um certo grau de incerteza.

O processo mais simples para realizar estudos cinéticos num sistema de cementação é recolher amostras de solução em intervalos de tempo pré-estipulados separando de imediato a fase sólida (cemento) da solução. Esta abordagem inclui ainda a análise do teor em solução de perferência de ambos os metais. Enquanto que o andamento da concentração do metal nobre nos permite calcular os parâmetros cinéticos, a concentração de metal redutor em solução permite estimar a existência e a extensão de reacções paralelas.

Uma outra alternativa para estudar as reacções de cementação é encará-las como processos de corrosão e realizar medidas electroquímicas. Estas incluem o traçado de duas curvas de polarização (diagrama de Evans), que

incluem a deposição catódica do metal nobre e a dissolução anódica do metal redutor.

EQUIPAMENTO INDUSTRIAL / PILOTO

Um dos equipamentos de funcionamento contínuo, mais utilizados para o efeito é o cementador cónico, que tem a forma de um cone invertido. A alimentação da fase líquida destinada ao tratamento efectua-se na base do equipamento (no vértice do cone). O líquido sai por extravasamento numa calha concêntrica que se encontra na parte superior. As partículas de metal redutor são descontínuamente alimentadas na parte superior do equipamento. Neste aparelho, o alargamento gradual do diâmetro do cone, permite obter velocidades de circulação decrescentes da base para o topo, proporcionando diferentes graus de mistura. Na entrada podem alcançar-se velocidades em vazio de 100 m/h. A parte superior do aparelho assegura situações de correntes laminares com velocidades de cerca de 1m/h, condição óptima para a sedimentação de partículas sólidas. A reacção principal ocorre na zona com um grau de mistura mais elevado, que é a parte inferior do aparelho.

Um outro tipo equipamento consiste num recipiente cilíndrico fechado constituído por duas metades que se juntam e fixam em forma de flanges. No interior do reactor encontra-se um leito fixo de partículas metálicas redutoras que é suportado por um prato cónico invertido. A solução a tratar é alimentada no topo do reactor, dispersa através de um spray sobre o leito e sai por uma tubuladura colocada na base. Indicadores de pressão colocados na base e no topo do leito permitem monitorizar a operação. Quando a queda de pressão ao longo do leito se eleva atingindo um determinado valor, isso significa que o cemento depositado à superfície do metal redutor, se encontra a colmatar o leito. Passa-se então à segunda fase, que consiste na regeneração do leito. Após se ter esvaziado toda a solução que se encontre no interior do reactor, deverá reduzir-se a pressão no interior do reactor a valores próximos do vácuo e em simultâneo aquecer o leito. O metal que na primeira fase se reduziu e que de uma forma geral se encontra amalgamado com a escória que constitui o leito é agora vaporizado e recolhido por condensação num outro recipiente. A sua recuperação é conseguida com um grau de pureza extremamente elevado em virtude da destilação sob vácuo. Por outro lado a ausência de oxigénio decorrente das condições de vácuo, previne a oxidação do metal que forma o leito permitindo que este possa ser utilizado e regenerado inúmeras vezes. Ao fim de vários ciclos, quando os níveis de eficiência começarem a baixar, o reactor deverá ser aberto pelas flanges (a parte inferior é móvel) para proceder-se à introdução de uma nova carga de metal redutor.

O controlo de todos os processos efectua-se através da medição do potencial redox e do pH nas soluções de entrada e saída.

A concentração do metal a recuperar à saída, depende em primeira linha da concentração desse metal na solução de entrada, da concentração de metal redutor na mistura total e do tempo de permanência da fase líquida no volume de trabalho.

CASO ESTUDADO

As fábricas de cloro e soda caústica são dentro da indústria química as principais responsáveis pela poluição de mercúrio. Estas unidades ao utilizarem a sal gema como reagente e o mercúrio metálico como cátodo nas células de electrólise, produzem efluentes sólidos e líquidos contaminados com mercúrio. Apesar destas unidades industriais terem (tanto em Portugal como no resto do mundo) reduzido as descargas totais de mercúrio nos seus efluentes, devido a alterações de processo, existem acumuladas junto a essas unidades toneladas de resíduos sólidos contaminados. A Uniteca produtora de cloro e soda caústica é um caso concreto pois possui num "parque de armazenamento" cerca de 100 000 toneladas de lamas contendo entre 20 e 1800 mg Hg/Kg de sólido seco.

Desenvolveu-se nos últimos anos no Dept. Engª Química do IST, um processo integrado para o tratamento das lamas com mercúrio provenientes da Uniteca, que inclui a recuperação do cloreto de sódio e do mercúrio existente nas lamas. O processo proposto para o tratamento destes sólidos consiste numa lixiviação com hipoclorito de sódio seguida de sedimentação e filtração (com lavagem do respectivo bolo de filtração) produzindo-se um resíduo não tóxico, que de acordo com a directiva comunitária[3] é passível de ser depositado num aterro. Deste processo de lixiviação resulta uma lixívia rica em mercúrio (maioritariamente sob a forma de $HgCl_4^{2-}$) com elevado teor em cloreto de sódio. Após a eliminação dos vestígios de hipoclorito, a aplicação da cementação a esta lixívia conduz à recuperação do mercúrio na forma metálica com elevado grau de pureza e permite a recirculação da salmoura esgotada em mercúrio à unidade industrial de modo a rentabilizar o seu elevado teor em cloreto de sódio. O teor em mercúrio das lixívias resultantes da lixiviação destes sólidos pode variar entre 5 e 1000 ppm. A composição da lixívia utilizada neste estudo é apresentada na Tabela I.

[3]Jornal Oficial das Comunidades Europeias, Proposta de Directiva do Conselho relativa à deposição de resíduos em aterros controlados, Nº C 109/1-19,22/7/91.

Tabela I - Composição do efluente ensaiado.

pH	[Hg] ppm	[Cl_2 activo] g/l	[Mg^{2+}] g/l	[Ca^{2+}] g/l	[SO_4^{2-}] g/l	[NaCl] g/l
8.5	340±15	0.60±0.03	1.39±0.07	2.8±0.1	15.5±0.8	133±7

Os ensaios de cementação foram realizados num reactor com agitação utilizando pó de zinco ou ferro com elevados graus de pureza e com diâmetros médios de 12.7μm e 1.6μm respectivamente. As condições experimentais utilizadas foram previamente optimizadas utilizando soluções sintéticas. Deste modo o ensaio com o zinco foi realizado a pH=4 e o ensaio com o ferro a pH=3.0, utilizaram-se em ambos os casos 10 moles de metal redutor por cada mole de mercúrio a cementar. Os ensaios decorreram à temperatura de 20ºC e a agitação foi de 500 rpm. Na Tabela II apresenta-se a evolução da concentração de mercúrio no decorrer dos ensaios de cementação. Estudos complementares revelaram que a reacção segue uma lei cinética de 1ª ordem em relação à concentração de mercúrio em solução e apresenta controlo difusional.

Tabela II - Concentrações de mercúrio na solução quando se utiliza ferro e zinco.

Cementação com ferro			Cementação com zinco	
Tempo (min)	[Hg^{2+}] (ppm)		Tempo (min)	[Hg^{2+}] (ppm)
0	340		0	340
0.2	198		0.2	150
0.75	40		0.67	9
1	11.7		1	0.57
1.25	4.0		1.33	0.25
1.75	3.4		1.66	0.27
2	0.24		2	0.12
3.5	0.065		2.5	0.10
5	0.084		3	0.096
7	0.070		4	0.112
8	0.055		6.17	0.158
10	0.075		8	0.320

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram a possibilidade de aplicação da técnica de cementação a lixívias reais. O zinco apresenta uma cinética ligeiramente mais rápida que o ferro, apesar de os teores de mercúrio no final serem aproximadamente iguais. De realçar que em cerca de 3 a 3.5 min é possível atingir teores residuais de mercúrio na solução de 0.065 ppm para o caso do ferro e 0.096 ppm no caso do zinco.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração da Uniteca, bem como o suporte financeiro concedido pela JNICT.

BIBLIOGRAFIA

AGELIDIS, T., FYTIANOS, K., VASILIKIOTIS, G. JANNAKOUDAKIS, D. 1988. Environ. Pollut. 50(3), 243-51.

ANNAMALAI, V., MURR, L. 1979. Influence of deposit morphology onthe kinetics of cooper cementation on pure iron. Hydrometallurgy, 4, 57-82.

AGRAWAL, R. D., KAPOOR, M. L. 1982. Theoretical considerations of the cementation of cooper with iron. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, April, 106.

BORVE, K., NORZINK 1994. Removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes. Hydrometallurgy'94, Cambridge, England, July, 11-15.

FORM, A. 1972. Aportación al estudo de la hidrometalurgia del mercúrio. Tesis Doctoral, Faculdad de Ciencias, Universidad de Barcelona.

GENON, G., PRATI. GAGLIA, P., 1983. Cooper removal from wastewater by cementation. Chim. Ind., (Milan), 65, 79-82.

KLADDER, S., MATTIOLI T., GEIGER, G., CRESSMAN J. 1993. Improving the precious metal recovery from copper-containing ores. US 5215574 A, 1 Jun.

KU, Y., CHENG, C. 1992. Removal of chelated copper from wastewaters iron cementation, Ind. Eng. Chem. R. 31(4), 1111-15.

LEVCHENKO, N., BURMISTROV 1986. Purification of lead contaning wastewater from the synthesis of quinoid compounds, Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., 81, 12-13.

LOMBA, K., PANDEY, G. 1992. Removal of mercury from chloroalkali plant effluent using granulated slag of steel plant, Indian J. Environ. Prot. 12(7) 528-30.

LUNG, T. N. 1986. The history of cooper cementation on iron - The world's first hydrometallurgical process from mediaval China. Hydrometallurgy, 17, 113-129.

OO, M., TRAN, T. 1991. The effect of lead on the cementationof goald by zinc. Hydrometallurgy, 26, 61-74.
RICKARD, M., BROOKMAN, G. 1971. Removal of mercury from industrial wastewaters by metal reduction. Proceedings 26th Ind. Waste Conf. Purdue Univ., 713-721.
SAITO, T., TANAKA, A., MURAKAMI, M. 1993. Iron powder method for wastewater treatment, Int. Conf. Process. Mater. Prop., 1st, 91-4.
SCHMIDT, H., KOSCHKER, H. 1989. Extraction of metal from solutions by cementation. New Hutte 34, 10, 388-390.
SHIRAKASKI, T., NAKAYAMA, K., KAKII, K., KURIYAMA, M. 1986. Removal of mercury from laboratory wastewater by iron powder, Nippon Kagaku Kaishi, (10) 1352-6.
SOLOV´EV, F. 1990. Use of redox reactions in the control of water quality in closed electroplating rinse-water systems, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Stroit. Arkhit. (8), 93-6.
SPEDDEN, H. R., MALOUF, E. E., PRATER, D. J., 1966. Cone-type precipitators for improved copper recovery. Journal of Metals, Oct., 1137-1141.
STRICKLAND, P. H., LAWSON, F., 1971. Cementation of copper with zinc from dilute aqueous solutions. Proc. Aust. Inst. Min., Dec., 25-34.
UKELES, S., BEN-YOSEPH, E., FINKELSTEIN, N. 1994. Cadmium removal from phosphoric acid-Israeli experience, Hydrometallurgy´94, Cambridge, England 11-15 July.

PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE MINAS: CEMENTAÇÃO E MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

M. TERESA A. REIS[1], JORGE M. R. DE CARVALHO[2]

RESUMO

As águas ácidas de minas de sulfuretos complexos normalmente apresentam teores significativos em metais pesados. Tal é o caso do efluente proveniente da mina de Algares na região de Aljustrel. Este problema de poluição constitui motivo de preocupação ambiental e tem todo o interesse em ser resolvido. O presente trabalho consiste na apresentação de uma proposta de tratamento para o esgoto de Algares. Para isso são tecidas considerações gerais sobre duas das possíveis tecnologias a aplicar: cementação e membranas líquidas emulsionadas. Finalmente apresenta-se um diagrama esquemático para o processo integrado.

Palavras-chave: Remoção de metais, Tratamento de efluentes, Membranas líquidas emulsionadas, Cementação.

1- INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais do estuário do rio Sado reside na sua contaminação por metais pesados, tais como zinco, cobre, cádmio, etc.. A origem desta poluição está directamente relacionada com a produção de águas ácidas em antigas minas de sulfuretos complexas. O problema tem particular incidência na ribeira do Roxo, zona de Aljustrel, onde os agricultores necessitam de efectuar captação directa de água para a rega.

O início da actividade mineira na região de Aljustrel remonta a épocas pré-romanas. Em todas as minas foram explorados jazigos de sulfuretos complexos, com predominância de pirite cuprífera em associação com prata, ouro e sulfuretos de zinco e arsénio. Actualmente os trabalhos na mina do Moinho (a única que se encontra em laboração) implicam a bombagem de

[1] Assistente, Instituto Superior Técnico, Departamento de Eng.Química, Sec. 41, Av. Rovisco Pais - 1096 Lisboa Codex, Tel.: (01) 8417532 / 2 53, Fax: (01) 849 92 42.

[2] Professor Associado, Instituto Superior Técnico, Departamento de Eng. Química, Sec. 41, Av. Rovisco Pais - 1096 Lisboa Codex, Tel.: (01) 841 7311 / 2 53, Fax: (01) 849 92 42.

águas provenientes das velhas minas, especialmente da mina de Algares. São estas águas circulantes que conduzem à acidificação do meio e à lixiviação dos sulfuretos estando deste modo na origem da degradação da qualidade da água da ribeira do Roxo. Na Tabela I pode observar-se a caracterização da saída do esgoto subterrâneo da mina de Algares e verifica-se que quase todos os metais analisados apresentam níveis acima dos valores máximos admissíveis pela legislação ambiental (VMA).

Tabela I - Composição química do efluente (meio sulfúrico).

	Zn	Cu	Cd	Pb	Ni	Fe	Mn	pH
				(mg/l)				
efluente	500	49	1,25	1,11	1,04	891	98	2,5
VMA[3]	5	1	0,2	1	2	2	2	6---9

Perante o cenário apresentado decidiu-se definir uma estratégia de tratamento para o efluente da mina de Algares. Devido aos teores de metais (mg/l) presentes na água, a aplicação das tecnologias da cementação e das Membranas Líquidas Emulsionadas deverá ser extremamente promissora.

2- CEMENTAÇÃO

O uso da técnica da cementação perde-se nos tempos. As primeiras referências à utilização deste processo remontam a 1500 A. C. na China Medieval (Lung 1986). Na Europa, o processo surge no séc. XVI para a produção de cobre para fins comerciais. Deste modo, poderá dizer-se que é o mais antigo e um dos mais eficientes métodos de recuperação de metais de soluções diluídas. A cementação tem sido extensivamente usada na indústria mineira, quer na recuperação de metais valiosos (extracção de cobre de lixívias sulfatadas), quer na purificação de correntes processuais (recuperação de cobre, cádmio e tálio a partir do electrólito de sulfato de zinco; recuperação de ouro e prata a partir de soluções cianídricas) (Strickland et al. 1971, Agrawal et al. 1982). A cementação encontra a sua aplicação sobretudo em soluções muito diluídas, situação em que, por exemplo, a precipitação química se torna pouco eficiente e economicamente inviável.

A cementação consiste na precipitação de um metal induzida pela adição de um metal menos nobre. São vários os parâmetros que influenciam o

[3] Normas gerais de descarga de águas residuais de acordo com o decreto-lei 74/90 de 7 de Março.

processo de cementação, tais como, o potencial de célula, a velocidade de agitação, o pH, etc.. O processo será tanto mais eficaz quanto maior for a diferença entre os potenciais de redução dos metais envolvidos (Miller, 1973)(recomendável $\Delta E>0,3$ V). O aumento da velocidade de agitação também promove as reacções de cementação pois grande parte dos processos são controlados por difusão (Blaser et al. 1983, Jackson, 1986, Miller, 1973). No entanto, no caso das reacções decorrerem normalmente na presença de ar, condições vigorosas de agitação são indesejáveis devido ao aumento da concentração de oxigénio em solução. A reacção de redução do oxigénio pode contribuir para um consumo paralelo de metal cementante e eventualmente pode ocorrer a redissolução do precipitado. Finalmente, o pH das soluções tem grande influência na velocidade de cementação. A cinética do processo pode ser afectada pela reacção de redução do H^+ a H_2. Este fenómeno parasita pode também contibuir para o consumo de metal cementante. Normalmente sobe-se o pH para contornar este problema mas deve-se evitar a hidrólise do metal, a qual afecta o processo de cementação (Jackson, 1986).

3- MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS (MLE)

As Membranas Líquidas Emulsionadas têm sido aplicadas com sucesso no tratamento de alimentações complexas contendo metais pesados (Draxler et al. 1988, Draxler et al. 1992, Marr et al. 1989, Pérez de Ortiz, 1986), solutos orgânicos, como fenóis e derivados (Cahn et al. 1974, Goswami et al. 1992, Teramoto, et al. 1983, Zhang et al. 1987) etc.. Esta tecnologia foi inventada por Norman Li (Li, 1968) e foi então aplicada com êxito à separação de hidrocarbonetos (Li, 1971). Nesta técnica, as etapas extracção e re-extracção dão-se num único passo. Primeiro, prepara-se uma emulsão (ver Fig. 1) que é constituida por uma fase orgânica e uma fase aquosa interna (fase receptora). A fase orgânica contém um diluente, um extractante (no caso da separação de metais) e um emulsionante para estabilizar a emulsão. A emulsão é depois dispersa no efluente (fase externa) a ser tratado.

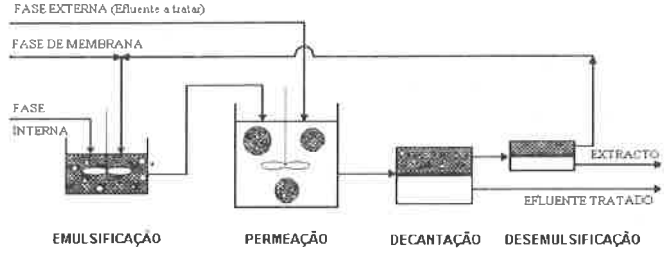


Fig. 1 - Diagrama esquemático do tratamento de efluentes com MLE

A fase orgânica que separa as duas fases aquosas actua como uma membrana líquida permitindo a permeação de solutos: na interfase externa dá-se a reacção de extracção (ver ex. para o Zn na Eq. 1),

$$Zn^{2+}_{aq} + 2\,HR_{org} \rightarrow ZnR_{2\,org} + 2\,H^{+}_{aq} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

formando-se um complexo organometálico que se difunde através da membrana; na interfase interna, dá-se a reacção inversa (regeneração) (ver Eq. 2) sendo os iões metálicos recuperados na fase aquosa interna (solução ácida).

$$ZnR_{2\,org} + 2\,H^{+}_{aq} \rightarrow Zn^{2+}_{aq} + 2\,HR_{org} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Após permeação, separam-se as fases efluente e emulsão por decantação. A emulsão é depois destruida num desemulsificador, etapa que é usualmente efectuada através da aplicação de alta voltagem.

Os extractantes mais utilizados para o caso do zinco têm sido os ácidos organofosfóricos, nomeadamente o ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico (DTP) e a forma equivalente monotio (MTP). O extractante DTP foi usado na instalação industrial de MLE de Lenzing (Áustria) para o tratamento das águas residuais ácidas (pH=0,5) da indústria de viscose verificando-se a redução da concentração inicial de zinco (500 mg/l) para 1-3 mg/l. Para este caso testaram-se vários processos clássicos tais como, a precipitação com Hg_2S e $Ca(OH)_2$ e a extracção por solventes, mas as MLE mostraram-se como o processo mais económico (Draxler et al., 1988).

Várias instalações piloto têm também processado outros efluentes contendo zinco, cobre, cádmio, chumbo e níquel (Draxler et al., 1988, Draxler et al. 1992). Por exemplo, a partir de uma alimentação com 6 g/l de Zn, 14 mg/l de Cd e 4 mg/l de Pb, consegue-se obter um refinado com 1,5 mg/l de Zn e 0,01 mg/l para os outros metais No entanto a grande afinidade do extractante (neste caso DTP) para com o cádmio e o chumbo faz com que seja necessário usar um misturador/decantador para a regeneração parcial da membrana (com H_2SO_4 10 M). A acumulação contínua de cádmio e chumbo na membrana acabaria por impedir o transporte de zinco.

Outro exemplo de aplicação das MLE a nível piloto relaciona-se com o processamento de uma alimentação complexa proveniente de um processo hidrometalúrgico. Na Tabela II pode observar-se os resultados obtidos ao longo de seis meses de ensaios, os quais foram efectuados em dois andares de MLE.

Tabela II - Resultados obtidos numa instalação piloto de MLE (Draxler et al., 1992).

metal	alimentação (mg/l)	refinado 1 (mg/l)	refinado 2 (mg/l)	fase interna (mg/l)
Zn	230	5	0,2	22000
Cd	2,7	0,1	0,02	270
Cu	1,1	0,1	0,007	90
Pb	0,5	0,02	0,01	6
Fe (II)	90	90	90	20
Fe (III)	20	15	12	700
Co	0,4	0,4	0,38	0,1
Ni	0,3	0,3	0,3	0,1
Mn	25	24	23	20
Mg	37	37	37	4
Ca	220	220	220	44
Na	60	60	60	6
pH	3,4	2,2	2,1	

Neste caso, usou-se o extractante MTP e por isso não foi necessário o andar suplementar de regeneração da membrana. Os ácidos MTP e DTP exibem eficiências de extracção semelhantes para a maioria dos metais (à excepção do Ni e parte do Fe (III), Co e Mn). As diferenças fundamentais residem na re-extracção. Nas condições de regeneração usadas (fase interna: 2,5 M H_2SO_4), não é possível re-extrair o Cd, o Cu e o Pb para a fase interna quando se utiliza o DTP como extractante.

4- APLICAÇÃO PRÁTICA AO EFLUENTE DE ALGARES

Face ao exposto e retomando a composição do esgoto de Algares, salienta-se a presença de ferro e manganês. Usualmente, a remoção de ferro e manganês de águas ácidas de minas é efectuada por arejamento. A oxidação dos metais fará precipitar estes metais na forma de hidróxidos, os quais serão removidos num filtro de areia. No entanto, é necessário uma neutralização a pH cerca de 8 para o ferro e pH 9-10 para o caso do manganês (Nordell, 1961) de modo a tornar eficiente a decantação. Estas condições drásticas fariam também precipitar todos os outros metais. A partir de pH 4-4,5 começa a hidrólise do cobre e a pH 5,5-6 precipita o hidróxido de zinco (Pourbaix, 1975). Uma possibilidade a estudar será uma eventual remoção parcial do ferro a pH 3-4. No entanto há que ter em conta o facto dos extractantes MTP e DTP terem fraca afinidade para os metais ferro e manganês. Outra possibilidade será então deixar estes metais em solução e

na etapa de MLE optar pelo ácido MTP como extractante. O manganês e o ferro ferroso praticamente não são extraídos (ver Tabela II).

Seguidamente surge o problema da concentração do cobre (49 mg/l). Os extractantes acima citados formam complexos extremamente estáveis com o cobre, tornando a regeneração da membrana ainda mais difícil do que no caso do cádmio. Para o caso do extractante DTP, é necessário recorrer a uma fase extremamente ácida (HCl 10 M) (Reis et al., 1994). Mesmo recorrendo ao uso de MTP, será sempre necessário um andar de regeneração. Dado o elevado teor de cobre e a presença dos outros contaminantes, parece ser mais razoável recorrer a uma etapa prévia de cementação para remover parte desses metais.

Exemplos de metais cementantes para o cobre são o zinco, o ferro e o alumínio. Neste caso a escolha incidirá sobre o zinco de modo a evitar mais ferro e não introduzir mais contaminantes diferentes (alumínio). Paralelamente, os outros metais (cádmio, chumbo e níquel) como são mais electropositivos que o zinco seriam praticamente eliminados na etapa de cementação. Ensaios realizados com pó de zinco mostram que a cementação de cobre a pH 3,8 é praticamente completa ao fim de 5 minutos (ver Fig. 2). Neste caso partiu-se de uma solução com 100 mg/l de cobre e 600 mg/l de cádmio. Verifica-se que ao fim de 10-15 minutos a concentração de cádmio é cerca de 1 mg/l. O cemento de cobre é bastante estável enquanto que para o cádmio há que considerar o fenómeno da redissolução.

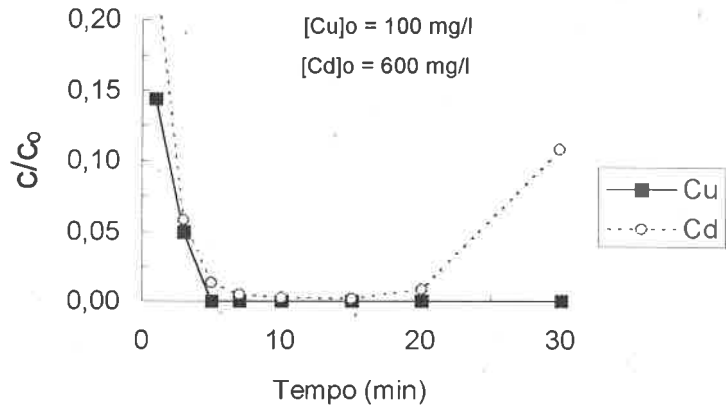


Fig. 2 - Cementação dos metais cobre e cádmio com pó de zinco (C- concentração de metal em solução, C_0 - conc. inicial); T=315 K, v=500 rpm, 0,84 g Zn/l, pH=3,8).

A presença de cobre parece favorecer a redissolução do cádmio. Sistemas análogos mas com cobalto em vez de cádmio, apresentam um comportamento semelhante (Blander et al., 1975). Deste modo, o tempo de reacção é um parâmetro a optimizar no processo. No entanto, há que salientar que o teor de cádmio no esgoto de Algares já é baixo (ver Tabela I) e não deve representar grande problema a sua redução.

Após a etapa da cementação o efluente pré-tratado deverá conter apenas zinco e estará praticamente isento de outros metais, à excepção de ferro e manganês. Com a adição de zinco na cementação, a concentração deste metal no efluente subirá cerca de 50 mg/l (de 500 passará para 550), o que não altera a aplicação subsquente das MLE. A seguir, irá finalmente eliminar-se o ferro e o manganês por arejamento. Esta etapa merece um estudo mais aprofundado e eventualmente até se poderá considerar uma permuta iónica com resinas permutadoras. O condicionamento final consistirá unicamente num ajuste de pH de modo a respeitar as normas gerais de descarga. Assim, poder-se-á estabelecer o seguinte diagrama processual para o tratamento do esgoto da mina de Algares:

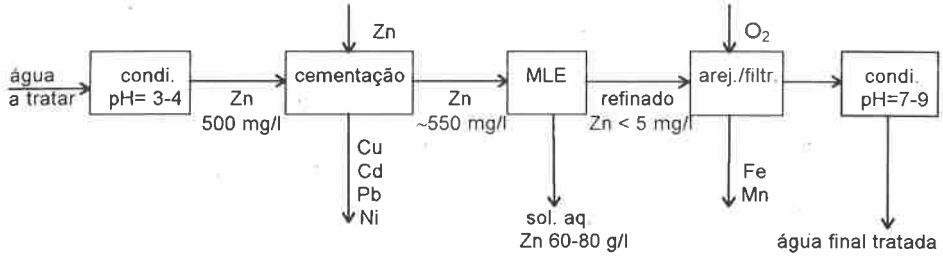


Fig. 3 - Diagrama processual de tratamento do efluente de Algares.
Legenda: condi.- condicionamento; arej./filt.- conjunto das operações arejamento, neutralização (pH 8-10) e filtração.

5- CONCLUSÕES

Como conclusão final deve referir-se que o processo proposto permite descontaminar a água ácida proveniente de Algares e poderá ser sempre readaptado a qualquer corrente com características semelhantes. Além disso, a fase receptora concentrada que se obtém na etapa das Membranas Líquidas Emulsionadas poderá ser enviada a uma unidade de electrólise e recuperar-se o zinco metálico. Contudo, este esquema de tratamento é apenas uma mera possibilidade dentro de um conjunto de várias soluções. A composição complexa do esgoto de Algares exige um estudo aprofundado das operações unitárias propostas e das variáveis envolvidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, R. D., KAPOOR, M. L. 1982. Theoretical considerations of the cementation of copper with iron. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. April. 106-111.

BLANDER, F., WINAND, R. 1975. Influence de l'antimone et du cuivre sur la cementation du cobalt par zinc. *Electrochimica Acta* **20**, 839-852.

BLASER, M., O'KEEFE, T.1983. Cementation of Cd from $ZnSO_4$ solutions using Zn and Mn powder. *112th AIME Annual meeting Atlanta Georgia*. Mar. 6-10, 587-601.

CAHN, R. P., Li, N. N. 1974. Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique, *Separation Science* **9**, 505-519.

DRAXLER, J, FÜRST, W., MARR, R. 1988. Separation of metals species by emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science* **28**, 281-293.

DRAXLER, J., MARR, R. 1992. Emulsion liquid membranes for waste water treatment. *Proc. ISEC'90* , 37-48.

GOSWAMI, A. N., SHARMA, S. K., SHARMA, A., GUPTA, T. C. S. M. 1992. Removal of phenol from refinery waste waters using liquid surfactant membranes in a continuous column contactor. *Indian Journal of Chemistry* **31A**, 361-365.

JACKSON, E. 1986. *Hydrometallurgical extraction and reclamation*, John Wiley & Sons, Chishester, England.

LI, N. N. 1968. US Patent 3,410,794.

LI, N. N.1971. Separation of hydrocarbons by LMP. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **10**, No. 2, 215 -221.

LUNG, T. N. 1986. The history of copper cementation on iron, *Hydrometallurgy* **17**, 113-129.

MARR, R., BART, H. J., DRAXLER, J. 1989. Solvent extraction and liquid membrane permeation - a critical comparison. *Proc. 2nd Int. Conf. Sep. Sci. Technol.,* **2** 403-410.

MILLER, J. D. 1973. An analysis of concentration and temperature effects in cementation reactions. *Minerals Science Engineering* **5**, 3 July, 242-254.

NORDELL, E. 1961. *Water treatment for industrial and other uses*, Van Nostrand Reinhold Company, New York.

PÉREZ DE ORTIZ, E. S. 1986. Liquid Membranes Applied to Metal Extraction and Pollution. *Control, NATO ASI Ser. E-107*, 574-575.

POURBAIX, M. 1975. *Leçons en corrosion électrochimique*. Cebelcor, Bruxelles.

REIS, M. T. A., CARVALHO, J. M. R. 1994. Recovry of heavy metals by acombination of two processes: cementation and liquid membrane permeation. *Minerals Engineering* **7**, 10, 1301-1311.

STRICKLAND, P. H., LAWSON, F. 1971. The cementation of metals from dilute aqueous solution. *Proc. Aust. Inst. Min. Met.* **237**, 71-79.

TERAMOTO, M., TAKIHANA, H., SHIBUTANI, M. 1983. Extraction of phenol and cresol by liquid surfactant membrane, *Separation Science and Technology* **18**, 397-419.

ZHANG, X.-J., LIU, J.-H., LU, T.-S. 1987. Industrial application of liquid membrane separation of phenolic wastewater treatment. *Water Treatment* **2**, 127-135.

ELIMINAÇÃO DE FERRO DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO A EXTRACÇÃO POR SOLVENTES

M. ROSINDA COSTA ISMAEL[1], REMIGIO M. MACHADO,
JORGE M. R. de CARVALHO[2]

RESUMO

Apresentam-se dados de equilíbrio e cinéticos referentes à extracção de ferro de soluções aquosas utilizando como solvente uma mistura de dois extractantes, ácido organofosfórico (ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA) ou ácido mono-(2-etilhexil)fosfórico (MEHPA), amina (Primene JMT) e álcool (2-octanol) diluídos em ShellsolT. Constatou-se que a eficiência da extracção diminui com o aumento da concentração de ácido na solução.Verificou-se, também que a presença da amina favorece o processo de regeneração do solvente e que os melhores resultados foram obtidos com a mistura DEHPA e JMT. Os estudos cinéticos efectuados com esta mistura e utilizando o método da gota ascencional revelaram que o processo é controlado pela cinética da reacção (T= 298-333K, Ea = 83 kJ/mole). Os resultados obtidos na célula vibracional (T= 313 K) mostraram que a velocidade da reacção depende directamente da concentração de ferro em solução e inversamente do pH.

PALAVRAS CHAVE: Remoção de ferro, Tratamento de efluentes, Extracção líquido-líquido

INTRODUÇÃO

A eliminação do ferro de lixívias é um dos principais problemas das indústrias de produção de zinco a partir de concentrados. Dado os elevados teores de ferro existentes nas soluções torna-se necessário eliminar este elemento antes da etapa de deposição electrolítica do zinco. Os métodos tradicionais de remoção deste elemento envolvem a respectiva precipitação sob a forma de jarosite (Dutrizac,1980, Pammenter et al. 1981), goetite (Boxal et al. 1986) ou hematite (Ropenack, 1986). A principal desvantagem destes processos está relacionada com a contaminação destes precipitados com metais tóxicos e/ou metais de alto valor que estão presentes nas lixívias

[1]Assistente, Instituto Superior Técnico, Departamento de Eng. Química, Sec. 41, Av. Rovisco Pais - 1096 lisboa codex, Tel.: (01) 841 75 32/ 2 53, Fax: (01) 849 92 42.
[2] Professor Associado, Instituto Superior Técnico, Departamento de Eng. Química, Sec. 41, Av. Rovisco Pais - 1096 lisboa codex, Tel.: (01) 841 75 32/ 2 53, Fax: (01) 849 92 42.

(Dutrizac, 1984). Estes resíduos com consideráveis teores de impurezas não têm qualquer aplicabilidade e são por isso continuamente depositados em aterros. A respectiva exposição a condições atmosféricas faz com que sofram lixiviação natural, o que se traduz numa contaminação de solos e cursos de água.
Para evitar a crescente acumulação de resíduos teria de viabilizar-se a produção de hematite com elevado grau de pureza, pois esta poderia ser utilizada como matéria prima na indústria do aço. A produção de hematite com valor comercial apenas pode ser conseguida a partir de soluções isentas de outros metais. Estas soluções podem ser obtidas utilizando a extracção por solventes.

Na decada de 80 foi patenteado um processo de remoção de ferro de soluções por extracção por solventes utilizando o ácido versático (Agatzini et al. 1986, Stefanakis et al.1987). Um dos principais problemas associados à implementação deste processo reside na dificuldade de regeneração do extractante. Foram testadas diferentes soluções regenerantes - água, soluções diluídas de ácidos - a elevadas temperaturas (T>100ºC) (Collier et al. 1986, Thorsen et al. 1980, Teixeira et al. 1983, Doyle-Garner et al.1985). No entanto nenhuma das hipóteses testadas se revelou eficiente, além de que os custos associados a este processo de eliminação do ferro duplicavam os custos envolvidos na produção de jarosite. Paralelemente surgiu na literatura diferentes trabalhos referentes ao uso dos ácidos organofosfóricos como extractantes - DEHPA (Demopoulos et al. 1984) e MEHPA (Demopoulos et al. 1989). Ambos os extractantes apresentam elevada afinidade para com o ferro. A principal vantagem em utilizar MEHPA reside no facto deste extractante extrair o ferro mesmo em soluções fortemente ácidas (20 - 100 g/l H_2SO_4) que são soluções típicas de uma hidrometalurgia do zinco. Um dos graves problemas associados ao uso deste tipo de extractantes está na dificuldade da regeneração do solvente (Demopoulos et al. 1984, 1989, Majima et al. 1985). Demopoulos et al. (1984, 1989) sugerem como possíveis regenerantes soluções concentradas de ácido clorídrico (7 M) ou sulfúrico (5M). Esta hipótese não é viável devido a problemas relacionados com a degradação do solvente, inerente aos longos períodos de contacto do extractante com soluções extremanente agressivas.

Mais recentemente Chen et al. (1992) publicaram dados referentes à extracção de ferro utilizando misturas de extractantes (Amina e DEHPA, DEHPA e Trialquil fosfina, amina e ácidos monoalquilfosfóricos). O uso destas misturas permite reduzir consideravelmente o teor de ácido nas soluções regenerantes (até 0.5 M H_2SO_4).

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Utilizou-se como extractantes os ácidos organofosfóricos, DEHPA (ácido di-(2-etilhexil)fosfórico, MEHPA (ácido mono-(2-etilhexil)fosfórico - IONQUEST 2EHAPO_4) cedidos pela Albright e Wilson e uma amina primária - Primene JMT cedida pela Rohm and Haas. Como diluente usou-se o ShellsolT fornecido pela SHELL.

Procedimento experimental

Os ensaios de equilíbrio foram realizados em frascos agitados num agitador orbital a temperatura constante. Para a análise do ferro na fase aquosa e orgânica recorreu-se a um espectrofotómetro de Absorção Atómica. A concentração de ácido em solução foi determinada utilizando NaOH como titulante e o Mg-EDTA como agente complexante para o ferro (Rolia et al.1984).
Os estudos cinéticos foram realizados recorrendo a duas técnicas distintas:
- método das gotas ascendentes "Single drop method" (Whewell et al.1975)
- célula agitada com área constante - tipo vibracional (Hancil et al.1978).

RESULTADOS

A composição do solvente foi estabelecidade recorrendo a uma programação de ensaios através do método factorial (Ismael et al.1996).

Influência da concentração de ácido

A influência da acidez da fase aquosa na extracção da ferro pode ser observada na figura 1. Verifica-se um aumento da acidez da solução se traduz numa diminuição da eficiência da extracção.

Na figura 2 apresentam-se as isotérmicas de regeneração do solvente para diferentes concentrações iniciais de ferro, 17.5 g/l e 12.25 g/l. Esta diferença de concentrações foi obtida carrengando o solvente com soluções de ferro (15 g/l) contendo respectivamente 4 g/l e 15 g/l de H_2SO_4. Verifica-se que em ambos os casos é possivel re-extrair o ferro da fase orgânica com uma solução regenerante contendo 50 g/l H_2SO_4. Pode concluir-se que nesta gama de acidez, a concentração de ácido ao qual se efectua a extracção do ferro não influência o processo de re-extracção do mesmo.

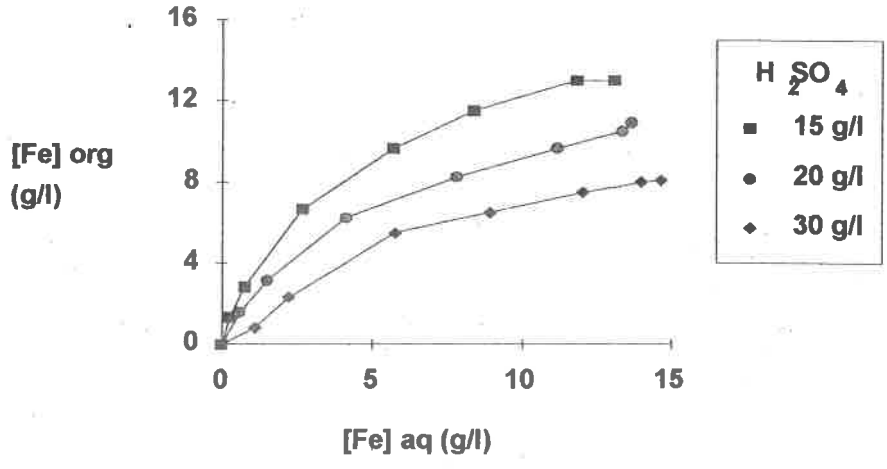


Fig. 1 - Curva de equilibrio para a extracção do ferro. Fase orgânica - 20% DEHPA, 10% JMT, 10% 2-octanol diluídos em ShellsolT. T=298 K

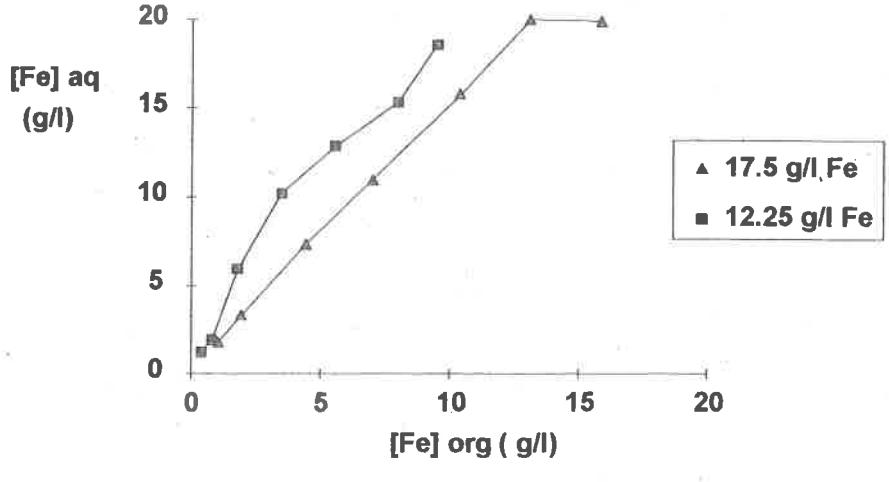


Fig. 2 - Curva de equilibrio para a re-extracção do ferro. Fase aquosa - H_2SO_4=50 g/l, Fase orgânica - 20% DEHPA, 10% JMT, 10% 2-octanol diluídos em ShellsolT (Fe =17.5 g/l e 12.25 g/l). T=298 K.

Estudo comparativo entre o uso de DEHPA e MEHPA

Analisando a figura 3 verifica-se que é possivel atingir maiores concentrações de ferro na fase orgânica quando se substitui o DEHPA pelo MEHPA. No entanto, a maior afinidade deste extractante para com o ferro traduz-se numa maior dificuldade do processo de re-extracção. Este facto pode ser observado na figura 4, enquanto a regeneração da mistura DEHPA+JMT pode ser completa a regeneração da mistura MEHPA+JMT não permite reduzir o teor de ferro da fase orgânica para valores inferiores a ~5g/l.

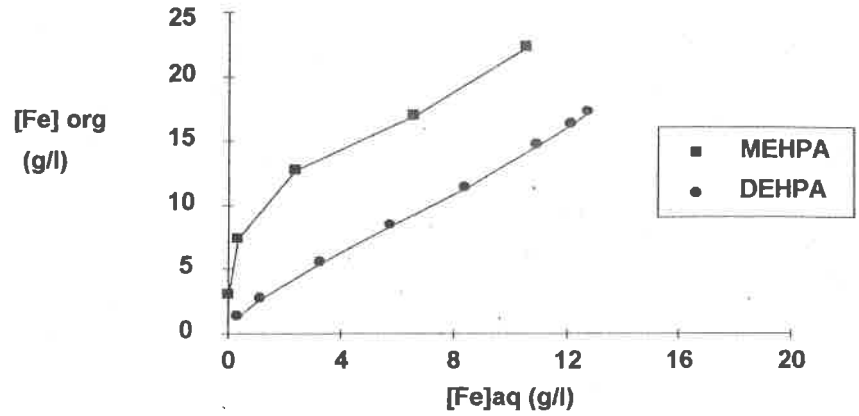


Fig. 3 - Curva de equilibrio para a extracção do ferro. Fase aquosa - Fe^{3+}=13.9 g/l, pH=1.35, Fase orgânica - 20% DEHPA ou MEHPA, 10% JMT, 20% 2-octanol diluídos em ShellsolT. T=298 K

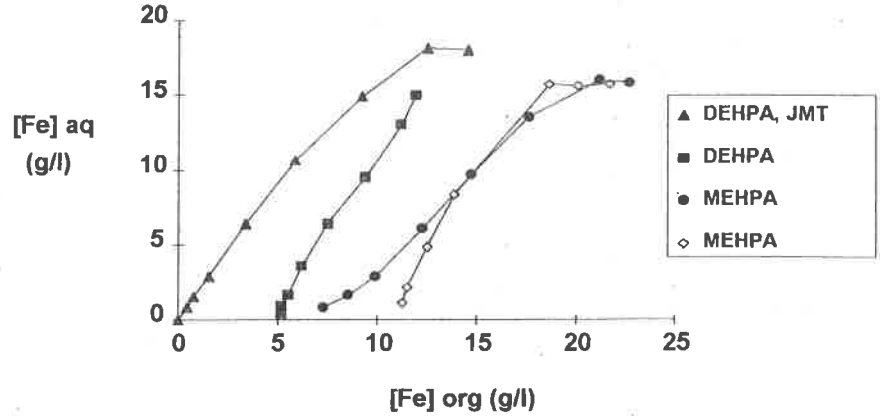


Fig. 4 - Curva de equilibrio para a re-extracção do ferro. Fase aquosa - H_2SO_4=50 g/l, Fase orgânica - 20% DEHPA ou MEHPA, 10% JMT, 10% 2-octanol diluídos em ShellsolT T=298 K.

ESTUDOS CINÉTICOS

O método da gota ascendente (Whewell et al. 1975) foi utilizado para estudar a influência da temperatura nas velocidades iniciais de transferência de massa. O ajuste dos resultados experimentais, figura 5, a uma lei tipo Arrenhius ($N=K_0e^{-Ea/RT}$) conduziu-nos a um valor de 83 kJ/mole para a energia de activação. Este valor pressupõe um controle reaccional para o processo da extracção.

A cinética da reacção foi estudado numa célula vibracional. Na figura 6, observa-se a dependência da velocidade de transferência de massa com a agitação. Verifica-se que na gama de 40 a 90 Hz, a velocidade de transferência de massa mantem-se constante, o que indica estar-se perante um controlo reaccional. Deste modo, escolheu-se uma frequência de 70 Hz para os ensaios subsequentes. Analisando a figura 7 constata-se uma dependência linear entre a velocidade de extracção de ferro e a concentração do mesmo na fase aquosa. O efeito do pH na cinética da extracção está patente na figura 8. Verifica-se que o aumento da concentração de H^+ se traduz numa diminuição da velocidade de transferência de massa.

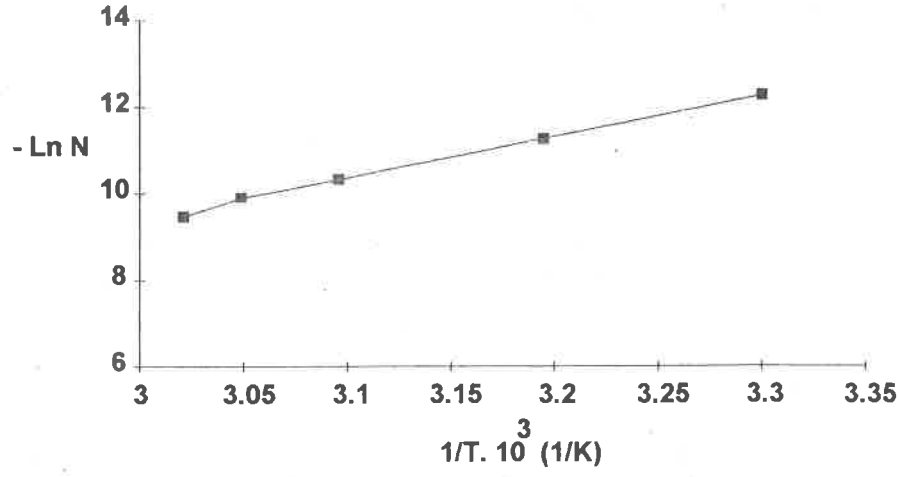


Fig. 5 - Influência da temperatura na velocidade inicial de transferência de massa. Fase aquosa - Fe^{3+}=13.9 g/l, pH=1.35, Fase orgânica - 20% DEHPA, 10% JMT, 10% 2-octanol diluídos em ShellsolT.

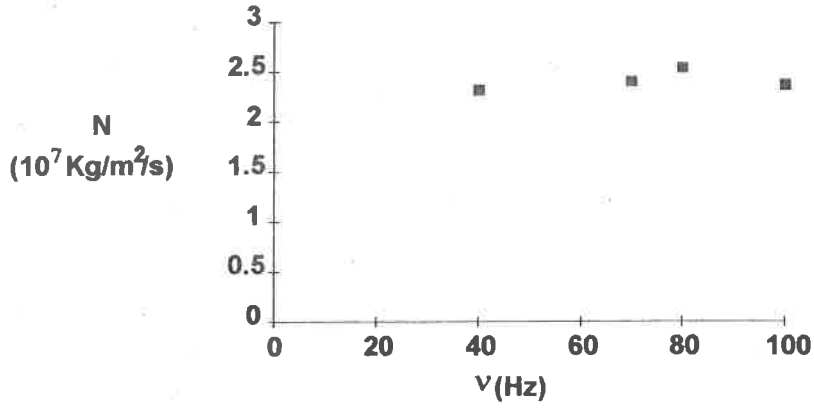


Fig. 6 - Influência da frequência de agitação na velocidade de transferência de massa. Fase aquosa - Fe^{3+}=2.12 g/l, pH=1.5, $[SO_4^{2-}]$=1 M, Fase orgânica - 20% DEHPA, 10% JMT, 10% 2-octanol diluídos em ShellsolT.

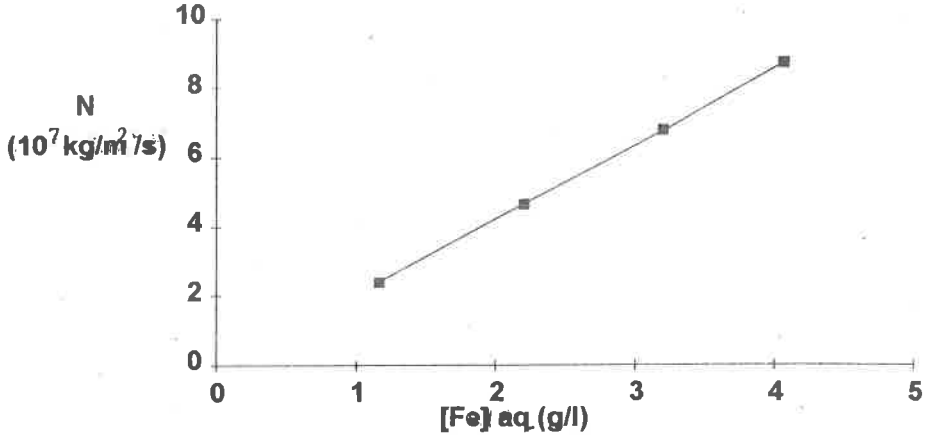


Fig. 7 - Influência da concentração de ferro na velocidade de transferência de massa. Fase aquosa - pH=1.5, $[SO_4^{2-}]$=1M, Fase orgânica - 20% DEHPA, 10% JMT, 10% 2-octanol diluídos em ShellsolT.

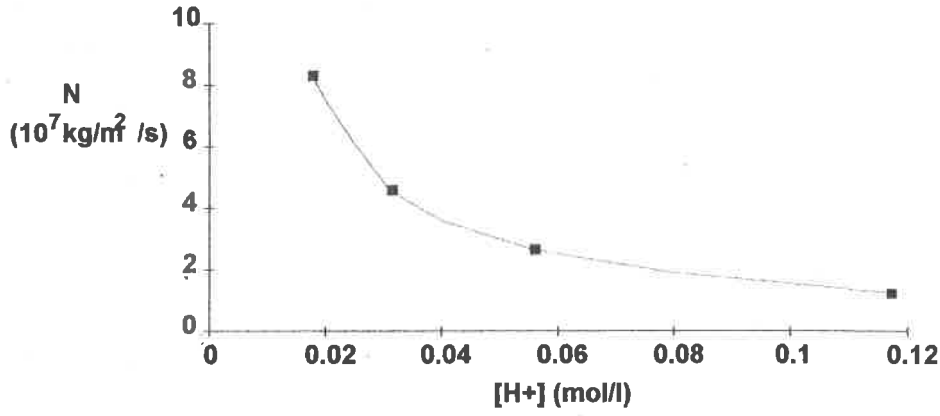


Fig. 8 - Influência da concentração de ácido na velocidade de transferência de massa. Fase aquosa - Fe^{3+}=2.2 g/l, [$SO_4$2-]=1M. Fase orgânica - 20% DEHPA, 10% JMT, 10% 2-octanol diluídos em ShellsolT.

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos com a mistura DEHPA e JMT permitem concluir que é possivel utilizar esta mistura para remover o ferro de soluções aquosas. A adição de JMT na fase orgânica favorece o processo de regeneração do solvente. Na realidade é possivel re-extrair todo o ferro existente no solvente e este processo pode ser efectuado com soluções moderadamente ácidas (50g/l H_2SO_4). Os estudos cinéticos mostraram que a velocidade de transferência de massa é fortemente dependente da temperatura, e que o processo é controlada pela cinética da reacção (Ea=83 kJ/mol).

O facto de ser possível regenerar o solvente com uma solução moderadamente ácida (50g/l H_2SO_4), abre novas prespectivas à utilização da extracção por solventes no processo de eliminação de ferro de correntes aquosas.

NOMENCLATURA

υ - frequencia (Hz)
N - velocidade de transferência da massa ($kg.m^{-2}s^{-1}$)
E - energia de activação (kJ/mol)

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às empresas Albright & Wilson, Rohm and Haas e Shell (Portuguesa) o fornecimento das amostras de reagentes.

REFERÊNCIAS

AGATZINI, S., KONTOPOULUS, A., MARABOUTIS, P., XENEDIS, A., 1986. Removal of iron from iron-nickel-cobalt solutions by precipitation and solvent extraction techniques. *Iron Control in Hydrometallurgy* (edited by J. E. Dutrizac and J. A. Monhemius), Ellis Horwood, Chichester, U.K., 353-373

BOXAL, J. M. , JAMES, S.E.,1986. Experience with the goethite process at National Zinc. *Iron Control in Hydrometallurgy*, (edited by J. E. Dutrizac and J. A. Monhemius), Ellis Horwood, Chichester, U.K., 676-686

CHEN, J., SHUQIU, Y., HUIZHOU, L., XIQUAN, M., ZHICHUN, W.,1992. New mixed solvent systems for the extraction and separation of iron in sulphate solutions. *Hydrometallurgy* **30**, 401-416

COLLIER, D., HENG, R., LEHMANN, R., PIESCHM, H. B., RATHJE, G., 1986. The Versatic acid Process - a solution to the iron problem in the zinc industry?. *Iron Control in Hydrometallurgy,* (edited by J. E. Dutrizac and J. A. Monhemius), Ellis Horwood, Chichester, U.K., 297-311

DEMOPOULOS, G. P. , GEFVERT, D. L., 1984. Removal from base metals electrolyte solutions by solvent extraction. *Hydrometallurgy* **12**, 299-315

DEMOPOULOS, G. P. , POUSKOULELI, G., 1989. Solvent extraction of iron (III) from acidic sulphate solutions by mono(2-ethylhexyl)phosphoric acid . *Can. Metall. Quart.* **28** (1), 13-18

DOYLE-GARNER, F. M., MONHEMIUS, A. J., 1985. Hydrolytic stripping of single and mixed metal - versatic solutions. *Met. Trans. B*, 16B, 671-677

DUTRIZAC, J. E., 1980. The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry. *Lead-Zinc-Tin'80,* (edited by J. M. Cigan, T. S. Mackey and T. J. O'Keefe), Plenum Press, New York, 125-169

DUTRIZAC, J. E., 1984. The behaviour of impurities during jarosite precipitation. *Hydrometallurgical Process Fundamentals* (Ed. Renato G. Bautista), TMS-AIME, New-York, 532-563

HANCIL, V., ROD, V., REHAKOVA, M., 1978. Mass transfer with vibrational mixing. *The Chem. Eng. Journal* **16**, 51-56.

ISMAEL, M. R. C., CARVALHO, J. M. R., 1996. Synergistic extraction of iron (III) from aqueous sulphuric acid solutions, a viable alternative to jarosite production. To be published in *Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC'96*

MAJIMA, H., IZAKI, T. , SANUKI, S., 1985. Reductive stripping of fe(III)-loaded with the aqueous solutions containing sulfur dioxide. *Met. Trans. B.* **16B**, 187-194

MONHEMIUS, A. J., TEIXEIRA, L. A. C. , THORSEN, G., 1984. The precipitation of hematite from iron loaded versatic acid solutions by hydrolytic

stripping. *Hydrometallurgical Process Fundamentals* (Ed. Renato G. Bautista), Plenum Press, New York, 647-661
PAMMENTER, R. V. , HAIGH, C.J., 1981. Improved metal recovery with the low-contaminant jarosite process. *Extraction Mettallurgy'81*, Inst. Min. and Met., London, 379-392
ROLIA, E., DUTRIZAC, J. E., 1984. The determination of free acid in zinc processing solutions. *Can. Metall. Quart.* **23,** 159-167
ROPENACK, A., 1986. Hematite - the solution to a disposal problem - an example from the zinc industry. *Iron Control in Hydrometallurgy*, (edited by J. E. Dutrizac and J. A. Monhemius), Ellis Horwood, Chichester, U.K., 730-741
STEFANAKIS, M. I., MONHEMIUS, A. J., 1987. Computer modelling of the solvent extraction of iron by versatic acid from aluminium nitrate solutions. *Hydrometallurgy* **19**, 187-198
TEIXEIRA, L. A. C. , MONHEMIUS, A. J., 1983. Kinetics of hydrolytic stripping of iron from versatic acid solutions. *Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC'83,* 246-247, Denver
THORSEN, G. , MONHEMIUS, A.J.,1980. The application of hydrolytic stripping to the iron problem in hydrometallurgy. *Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC'80* **3**, paper 80-91, Belgium
WHEWELL, R. J., HUGHES, M. A., HANSON, C., 1975. The kinetics of the solvent extraction of copper(II) with LIX reagents - I - single drops experiments. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**,2303

ESTUDO DA REMOÇÃO DE NITRATO DA ÁGUA POR OSMOSE INVERSA

Isabel Branco Martins*
M T Pessoa de Amorim**
* D. E.Q., ISEP, Rua de S Tomé, P-4200 PORTO
** D.E.T., Universidade do Minho, P-4800 GUIMARÃES

RESUMO

O estudo da remoção do ião nitrato por osmose inversa com uma membrana FT 30, num módulo em espiral, foi feito com soluções de KNO_3 em água destilada. Para exprimir os efeitos da variação das condições operatórias (pressão transmembranar, temperatura e concentração de nitrato) sobre a "performance" da membrana usaram-se o caudal volumétrico de permeado e o factor de rejeição. Em bom acordo com as predições teóricas o aumento quer da queda de pressão quer da temperatura induziram ao aumento do caudal de permeado. Apresentando a membrana um elevado factor de rejeição teve, consequentemente, baixa sensibilidade à variação de pressão na gama testada. A membrana apresentou praticamente o mesmo comportamento no tratamento de uma água natural com uma condutibilidade próxima da das soluções previamente alimentadas, não tendo a presença de substâncias húmicas afectado significativamente, nem o caudal nem a concentração de permeado.

PALAVRAS CHAVES

Remoção de nitrato (nitrate removal); Osmose inversa (reverse osmosis); Água natural (natural water, freshwater).

INTRODUÇÃO

O nitrato é um nutriente essencial aos sistemas existentes nas águas naturais, fazendo parte do ciclo biogeoquímico do azoto. No entanto, em grande parte devido à actividade humana os teores de nitrato têm vindo a subir gradualmente nos últimos trinta anos [1].

As contribuições de nitrato para as águas naturais tanto podem ter origem natural como antropogénica, dependendo geralmente a importância de cada uma dessas contribuições da localização geográfica do aquífero em questão. Em regiões não afectadas pela poluição directa a principal fonte de nitrato e amoníaco é a precipitação atmosférica, incluindo a fixação eléctrica do azoto atmosférico (com a formação inicial de compostos NO_X e a subsequente oxidação destes a nitrato) e a queima de vegetação ou de combustíveis

fósseis. Uma outra fonte natural, muito importante, de nitrato para as águas é a nitrificação sendo as bactérias nitrificantes mais comuns as *Nitrosomonas* e os *Nitrosococcos*, oxidantes de amónia, e as *Nitrobacter*, oxidantes de nitrito.

Como fontes antropogénicas, além das actividades agrícola e industrial, ter-se-á que considerar a contribuição do próprio homem. Nas regiões menos desenvolvidas os elevados teores de nitrato nas águas naturais são relacionados com as rudimentares instalações sanitárias. Noutras regiões a principal causa da tendência de subida dos níveis de nitrato em águas superficiais e subterrâneas parece ser o aumento generalizado de fertilizantes sintéticos e ou de adubos, não podendo no entanto ser esquecida a participação das águas residuais no aumento da quantidade de nitratos nas águas.

A maior contribuição do ecossistema terrestre para o aquático deve-se à acção das águas pluviais que por erosão, lexiviação e ou percolação veículam os nitratos, ou as substâncias que os vão gerar, até aos aquíferos. As águas pluviais têm ainda um efeito sinergético sobre a participação de outras fontes de nitratos, em particular, sobre a agricultura que aumenta a quantidade de nitrato lexiviável. Na época de chuvas verificam-se pois picos nas concentrações de nitratos nas águas dos rios. Nos lagos e nos reservatórios de água essas flutuações sazonais são menos significativas devido ao efeito amortecedor do grande volume de água. Neste tipo de águas as variações sazonais, na primavera e no verão, mais acentuadas são geralmente devidas à contribuição do fitoplancton. O efeito de um particular enriquecimento em nitrato das águas superficiais pode levar anos ou décadas a revelar-se em águas subterrâneas.

Por todo o mundo em grande parte dos rios e das águas subterrâneas, usados como abastecedores de água para consumo os teores de nitrato são suficientemente elevados para apresentarem um potencial risco para a saúde, especialmente para os bebés recem nascidos. Por sua vez em vários lagos e reservatórios os níveis de nitratos contribuem para a eutroficação que origina transformações indesejáveis no ecossistema tais como formação de algas e desoxigenação das águas dos lagos. Portugal não é uma excepção e os teores de nitrato em muitas das habituais fontes de fornecimento de água potável constituem já uma ameça para a qualidade de vida [2].

A tendência de aumento assustador do nível de nitrato nos aquíferos usados para abastecedores de água potável impõe o desenvolvimento de metodologias adequadas capazes de reduzir os teores de nitrato sem esquecer que muitas das medidas de controlo que limitam ou reduzem o nitrato numa das partes do ciclo de azoto aumentam-no noutra.

2. OSMOSE INVERSA COMO PROCESSO DE SEPARAÇÃO

A osmose inversa (OI ou RO de reverse osmosis) é um processo que emprega uma membrana para separar os componentes de uma solução, soluto e solvente, usando a pressão como força directriz. O já conhecido fenómeno de inversão de fluxo ocorre quando a diferença de pressão transmebranar é superior à corréspondente diferença de pressão osmótica das soluções. Idealmente, neste processo de separação comandado pela pressão, por acção da membrana a corrente líquida da alimentação (mistura de solvente e soluto) divide-se em duas correntes líquidas o permeado e o retentado (ou concentrado), i.é, respectivamente o solvente puro que flui através da membrana, e o soluto que é por ela retido. A eficiência de uma membrana é geralmente medida pelo caudal volumétrico e pela concentração do permeado usando-se para tal a permeabilidade e o factor de rejeição.

A água é, em quase todos os processos de OI, o solvente retirado mas, não o é necessariamente. Os poros à superfície da membrana são inferiores a um nanómetro (1 nm = 10^{-9}m) e como o raio das moléculas de água é da ordem dos décimos de nanómetro, no caso mais geral, o solvente água passa com facilidade através da membrana enquanto que os electrólitos usados como solutos não conseguem atravessá-la. A "performance" da membrana é também afectada pelas forças de interacção entre as moléculas do permeado e as moléculas do material que constitui a membrana.

Presentemente na osmose inversa utilizam-se membranas assimétricas compósitas, que consistem numa película superficial de poros muito pequenos suportada numa ou mais camadas de estrutura mecanicamente mais resistente. Comercialmente este tipo de membranas está disponível para uso na OI em módulos de fibras ôcas ou em espiral.

Para descrever o modelo de transferência de massa em sistemas de OI a maioria da comunidade das membranas emprega o modelo de difusão [3]. Este modelo explica a migração do solvente e do soluto considerando os seguintes pressupostos:

- a permeabilidade da membrana para cada um dos componentes da solução depende da difusão desse componente através da membrana,
- as permeabilidades de solvente e soluto são independentes uma da outra, e
- aplicabilidade da lei de Fick.

Sendo, em estado estacionário, a equação que descreve o transporte do solvente saindo da alimentação e atravessando a membrana:

$$J_W = k_W (\Delta P - \Delta \pi) \cong \frac{v_P}{A} \quad (1)$$

e a que descreve o transporte do soluto no mesmo percurso:

$$J_s = k_s \Delta C \cong \frac{v_P C_P}{A} \quad (2)$$

onde:

J_W - fluxo de solvente através da membrana
J_S - fluxo de soluto através da membrana
k_W - coeficiente de transferência de massa do solvente
k_S - coeficiente de transferência de massa do soluto
ΔP - diferença de pressão hidrostática através da membrana
$\Delta \pi$ - diferença de pressão osmótica através da membrana
v_P - caudal volumétrico de permeado através da membrana
ΔC - gradiente de concentração de soluto através da membrana
A - área da membrana
C_P - concentração de soluto no permeado.

Estando a concentração de soluto no permeado relacionada com o factor de rejeição por:

$$f = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100 \quad (3)$$

onde:

C_F - concentração de soluto na solução de alimentação e
f - factor de rejeição

3. EQUIPAMENTO E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As experiências foram feitas numa instalação piloto, empregando uma membrana FT 30 fabricada pela FILM TEC USA. A figure 1 representa esquematicamente a instalação laboratorial.

Estudou-se a influência na "performance" da membrana das variáveis operatórias: gradiente de pressão, temperatura e concentração da alimentação. Neste estudo a membrana foi inicialmente alimentada com água destilada e depois, separadamente, com soluções de nitratos e de cloretos em água destilada e finalmente com uma água natural.

As concentrações da alimentação e do permeado em nitrato, cloreto e sulfato (presente na água natural e na solução em que a membrana deveria

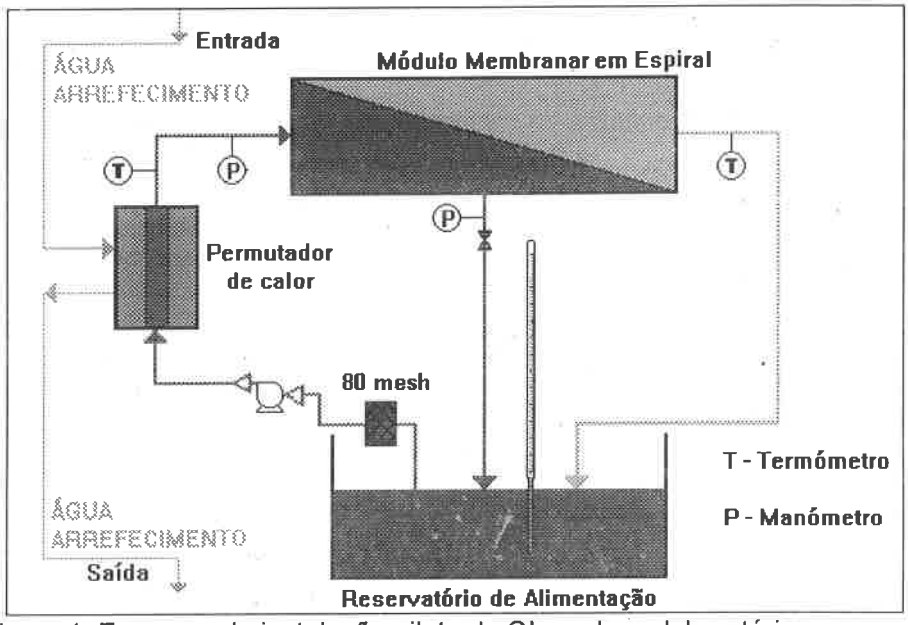


Figura 1: Esquema da instalação piloto de OI usada no laboratório

contactar quando a instalação de OI estava em repouso) foram determinadas por cromatografia iónica usando uma célula de condutividade.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para determinar a eficiência da membrana avaliaram-se os caudais volumétricos de permeado ao longo do tempo para cada uma das pressões transmembranares da gama em estudo. A figura 2 apresenta os resultados obtidos para a água destilada.

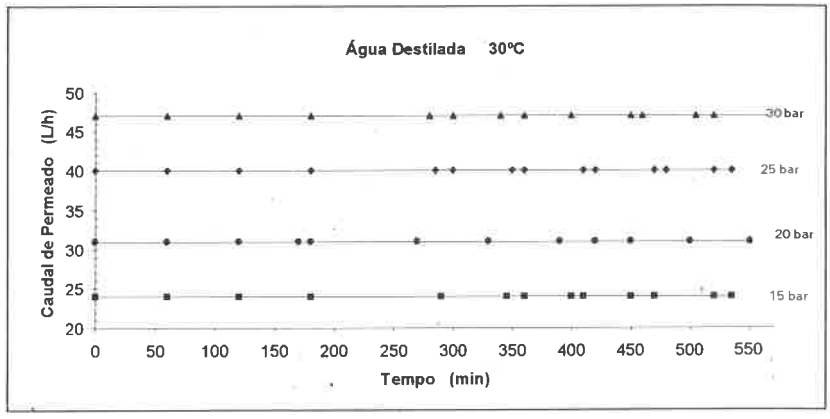


Figure 2: Variação no tempo do caudal de permeado para as pressões estudadas.

Quando se usou a solução de nitrato de potássio, a 200 ppm como nitrato, como alimentação o comportamento da membrana, em termos de caudal de permeado, foi semelhante ao que apresentou para a água destilada, se bem que com valores ligeiramente inferiores como se pode ver na figura 3.

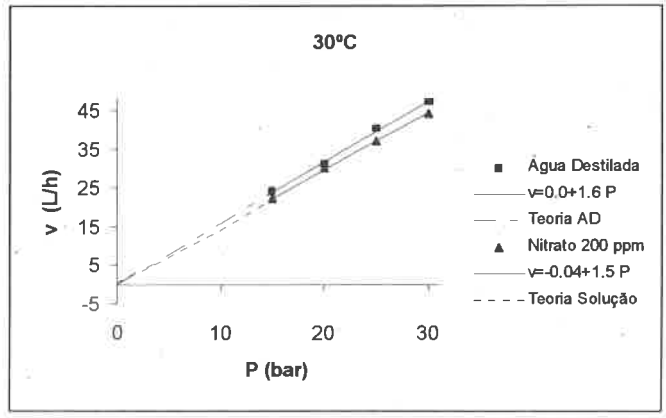


Figure 3: Variação do caudal de permeado com a pressão.

As concentrações do permeado obtidas para as diferentes pressões de trabalho estão registadas na figura 4.

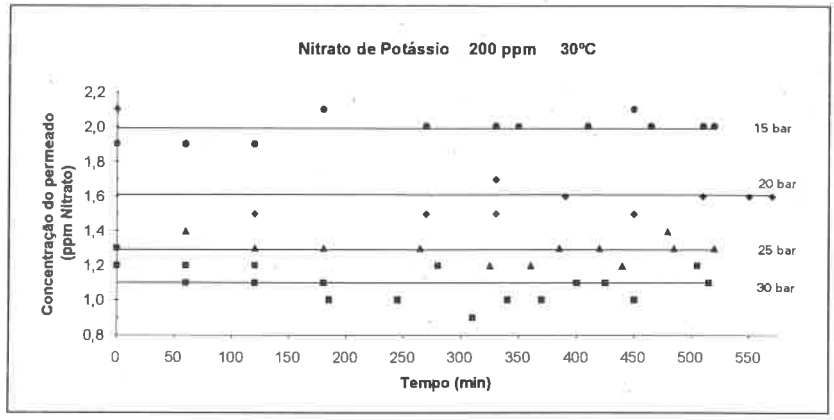


Figure 4: Variação no tempo da concentração de permeado com a pressão.

A tabela 1 regista os resultados das análises aos paramêtros de qualidade da água feitas à alimentação e ao permeado quando se fez o tratamento da água natural por osmose inversa.

Tabela 1: Caracteristicas da água natural (alimentação) e permeado.

Paramêtros	Alimentação	Permeado
pH	6.1	5.7
Condutibilidade (μS/cm)	273	2.4
Cloreto (mg Cl^-/L)	39	0
Sulfato (mg SO_4^{2-} /L)	30	0
Dureza total (mg $CaCO_3$/L)	64	0
Sólidos Totais Dissolvidos (mg /L)	222	24
Nitrato (mg NO_3^- /L)	75	0.4
Oxidabilidade (mg O_2/L)	1.1	0.7
Alcalinidade (mg $CaCO_3$/L)	12.7	3.0

Os factores de rejeição apresentados na tabela 2 foram determinados a partir da equação (3) e dos resultados da figura 4 para a solução de nitrato, e dos que figuram na tabela 1para a água natural em estudo.

Tabela 2: Factores de rejeição (%) para o ião nitrato às pressões estudadas.

	Pressão (bar)			
Alimentação	15	20	25	30
Solução de nitrato	99.0	99.2	99.3	99.5
Água natural	99.4	-	-	99.7

5.CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a membrana FilmTec FT 30, quer para a solução de nitrato de potássio quer para a água natural, demonstraram que é possível a redução de 99% do ião nitrato no permeados, sem redução do caudal volumétrico. A água natural.em estudo, era uma água que apresentava o teor em nitratos e a contaminação microbiológica superiores aos valores máximos admitidos pela legislação em vigor para as águas de consumo. O tratamento por osmose inversa permite obter uma água não contaminada bacteriologicamente e com um teor de nitratos muito baixo.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Centro de Tecnologias Limpas e Tratamento de Efluentes do IDITE MINHO todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] MEYBECK, M., CHAPMAN, D.V., ET HELMER, R. 1989. *Global Freshwater Quality*, Ed World Health Organization and the United Nations Environment Programme by Blackwell Reference.

[2] FERREIRA, J.P.C.L. 1994. *Recursos Hídricos Subterrâneos de Portugal Introdução à sua caracterização Quantitativa e Qualitativa*, Comunicação apresentada na 4ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa, Volume 1, I151-I160.

[3] MATSUURA, T. 1994. *Synthetic Membranes and Membranes Separation Processes*, CRC Press, Boca Raton Florida. USA.

BIOSSOLUBILIZAÇÃO DE METAIS PESADOS EM LAMAS RESIDUAIS

M. TERESA TAVARES[1)], CARLA TAXA[2)]

RESUMO

O objectivo deste trabalho consiste na definição e desenvolvimento de um sistema de biossolubilização selectiva de metais pesados presentes nas lamas residuais dos tratamentos primários de efluentes industriais, de forma a aumentar a tratabilidade das mesmas. Recorreu-se a suspensões de *Pseudomonas fluorescens* e de *Escherichia coli* e iniciaram-se ensaios com um microorganismo autotrófico, *Thiobacillus ferrooxidans*, que promove a acidificação do meio e consequente solubilização dos metais. Este processo consiste numa lixiviação biológica. Conseguiram-se solubilizações do crómio, elemento especialmente complexo, em sistemas batch ao fim de 2-3 dias de contacto. O efeito do pH e do potencial oxidação-redução está a ser avaliado, assim como a adição de sulfato de ferro heptahidratado no crescimento do *Thiobacillus*.

PALAVRAS-CHAVE: Biossolubilização; Crómio Hexavalente; Metais Pesados; Lamas Residuais; *Thiobacillus ferrooxidans*.

INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos industriais produzidos na região onde se encontra sediada a nossa instituição são vulgarmente caracterizados por um elevado teor em metais pesados, cujo tratamento consiste na redução seguida de precipitação dos iões metálicos, em condições de relativo controlo de pH. Pequenas e médias unidades industriais da área da galvanoplastia e na área de tratamento de curtumes produzem, assim, enormes quantidades de lamas que, após filtração, prensagem e desidratação, têm vindo a ser acumuladas em recipientes de estanquicidade duvidosa, à espera de melhor solução

[1)] Prof. Auxiliar, Dep. de Engenharia Biológica, Univ. do Minho
Tel: 053-604410; Fax: 053-604413; Email: ttavares@ci.uminho.pt
[2)] Estudante de Mestrado em Engenharia Biológica, Univ. do Minho
Tel: 053-604400; Fax: 053-604413

ambiental. Estas lamas, devido exactamente ao seu teor em metais pesados, não podem ser espalhadas no solo. A incineração e o aterro sanitário têm as desvantagens conhecidas. Estes resíduos sólidos não só constituem problema nacional, mas refira-se que só os Estados Unidos produzem 56 mil toneladas por ano e à escala mundial produzem-se 10 vezes mais essa quantidade.

O objectivo deste trabalho consiste na definição e desenvolvimento de um sistema de biossolubilização selectiva de metais pesados presentes nessa lamas de forma a aumentar a sua tratabilidade e viabilizar o espalhamento no solo. A recuperação e reciclagem de metais pesados presentes em lamas industriais têm sido avaliadas segundo processos físico-químicos diversos (Rivoallan *et al.*, 1994) e a viabilidade económica destes depende de vários factores entre os quais o valor comercial dos metais em questão. A lixiviação biológica de metais em lamas aeróbias e em lamas anaeróbias foi considerada por um grupo de investigadores do Quebec (Couillard e Mercier, 1993; Couillard e Chartier, 1991). Os estudos com lamas aeróbias foram realizados em sistemas batch de 30 litros, com *Thiobacillus ferrooxidans* e verificarm solubilizações elevadas: 47% a 80% para o Cu, 81% a 89% para o Mn e 42% a 60% para o Ni. Não se verificou solubilização do crómio mas os autores consideram que os ensaios não avaliaram todos os parâmetros determinantes. As lamas aneróbias foram tratadas em reactores contínuos, com tempos de residência entre 0.5 e 0.75 dia. Os resultados preliminares destes estudos indicam a viabilidade de uma instalação à escala industrial considerando a maior tratabilidade das lamas resultantes do processo de depuração (Couillard e Mercier, 1991), a possibilidade de precipitar e recuperar selectivamente os iões solubilizados (Couillard e Mercier, 1992).

A optimização deste processo foi feita em termos de pH e de potencial de oxidação-redução (Couillard *et al.*, 1991). A adição de sulfato de ferro heptahidratado implementou notoriamente o processo (Couillard e Mercier, 1993), sendo conhecida a cinética de oxidação daquele composto por parte do *Thiobacillus ferrooxidans* (Lacey e Lawson, 1970). A possível adaptação daquela bactéria à presença de iões específicos foi sugerida por alguns autores (Kai *et al.*, 1995). A cinética do seu crescimento também já foi devidamente explanada (Konishi *et al.*, 1994). O caso particular da solubilização do crómio foi considerado por investigadores americanos que recorreram a um consórcio bacteriano isolado de águas subterrâneas (Kong *et al.*, 1993).

Finalmente importa dizer que um estudo económico sobre a solubilização biológica, comparada com outros métodos de processamento das lamas permitiu concluir que a lixiviação bacteriana das lamas, com neutralização e espalhamento, é competitiva com os outros processos para o tratamento de 400 000 $m^3.dia^{-1}$ de efluentes líquidos. Para instalações de tratamento

menores, com uma capacidade da ordem dos 20 000 $m^3.dia^{-1}$, a lixiviação biológica pode tornar-se mais dispendiosa mas tem, sem dúvida, um impacte ambiental menor que qualquer outro método de processamento de lamas residuais (Couillard e Mercier, 1994).

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em sistemas batch, colocando-se quantidades fixas de lamas residuais industriais em erlenmeyers com 90 ml de: 1) água ultra-pura ; 2) meios de crescimento e 3) suspensões bacterianas, de forma a se obter concentrações iniciais de lamas de 22, 56, 111 e 167 $g.l^{-1}$.Os erlenmeyers foram colocados em incubadoras orbitais a 150 rpm e à temperatura indicada para o desenvolvimento do microorganismo em questão. Os ensaios com água ultra-pura e com os meios de crescimento servirão de base comparativa ao efeito solubilizante da bactéria.

Amostras da fase líquida foram retiradas desde o instante inicial e em intervalos de tempo regulares. A concentração de Cr (VI) no sobrenadante das amostras centrifugadas foi determinada, esporadicamente, pelo método colorimétrico da difenilcarbazida e com um espectrofotómetro JASCO 7850 a 540 nm. A concentração de Cr total foi determinada por Espectrometria de Absorção Atómica, VARIAN SPECTRA AA-250 PLUS.

As lamas utilizadas são as lamas sólidas residuais do tratamento primário do efluente líquido de uma unidade industrial local dedicada a tratamentos metálicos de superfícies. A análise elementar dessas lamas indica que, para além de concentrações traço de outros metais, predominam o Cr (18.8%), Fe (8.2%), Ni (6.7%), Cu (17.3%) e Zn (24%).

As culturas bacterianas consideradas foram a *Pseudomonas fluorescens*, a *Escherichia coli* e o *Thiobacillus ferrooxidans* de Spanish Type Culture Collection. As duas primeiras bactérias foram inoculadas em meios de crescimento compostos por extracto de levedura (0.5%w/v), glucose (1% w/v) e peptona (1% w/v) a 27°C para a *Pseudomonas* e 37°C para a *Escherichia*. O *Thiobacillus* foi inoculado no meio 9K de composição: $(NH_4)_2SO_4$, 3 $g.l^{-1}$; KCL, 0.1 $g.l^{-1}$; K_2HPO_4, 0.5 $g.l^{-1}$; $MgSO_4.7H_2O$, 0.5 $g.l^{-1}$; $Ca(NO_3)_2$, 0.01 $g.l^{-1}$; $FeSO_4.7H_2O$, 30 $g.l^{-1}$ e H_2SO_4 até pH 2.0-2.3. O crescimento foi induzido a 30°C, com arejamento. As lamas foram introduzidas naquelas culturas já na fase estacionária do seu crescimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de solubilização biológica iniciaram-se com a *Pseudomonas fluorescens* , considerando a facilidade de promoção do seu crescimento. A Fig.1 descreve os resultados obtidos com esta cultura e com quantidades iniciais de lamas de 2, 5, 10 e 15 g adicionados a 90 ml de fase líquida. Para cada um destes valores fez-se um ensaio só com o meio de cultura (denominado branco) e outro inoculado, com a bactéria já na fase estacionária do seu crescimento.

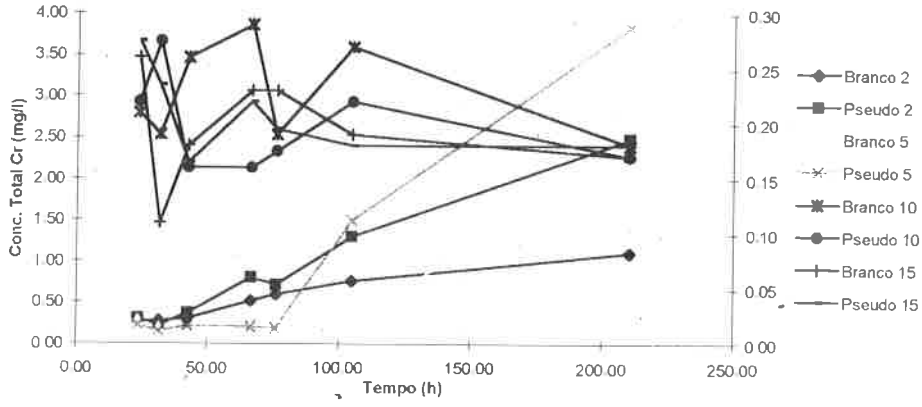


Fig. 1 - Solubilização de Cr com suspensão de *Pseudomonas fluorescens*, com quantidades iniciais de lamas distintas (2, 5, 10 e 15 g) em 90 ml de suspensão. Curvas superiores lidas à direita.

Para as quantidades iniciais de lamas mais baixas e a partir do terceiro dia de contacto, verifica-se a solubilização constante do ião crómio, sendo a cultura bacteriana mais eficaz que o meio de crescimento por si só. A valores mais elevados de quantidade de lamas a suspender no meio líquido, se bem que a cultura de *Pseudomonas* solubilize mais que o meio de crescimento, não há variação do teor de metal na fase líquida ao longo do tempo. Aliás esse efeito da quantidade inicial de lamas sobre a capacidade de solubilização biológica dos metais é evidenciado na Fig. 2. Nesta compara-se a solubilização máxima obtida com a suspensão bacteriana e o meio de crescimento, em função da quantidade inicial de lamas. O efeito do microorganismo está realçado para 5g de lamas suspensos em 90 ml, mas deixa de se fazer sentir para quantidades maiores. Tal será consequencia do efeito xenobiótico que as lamas exercem sobre as bactérias. A possível contaminação dos meio de crescimento, não inoculados com *Pseudomonas*, contaminação essa eventualmente a partir das próprias lamas a serem tratadas, justificará a outra curva de solubilização.

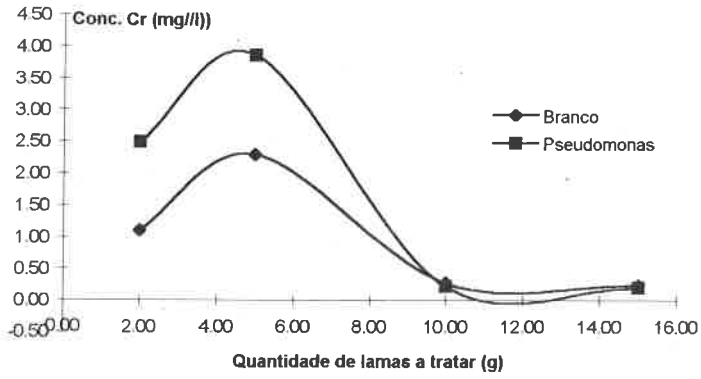


Fig. 2 - Crómio em solução em função da quantidade inicial de lamas em meio de crescimento e em meio inoculado com *Pseudomonas fluorescens*.

O efeito da contaminação do meio na solubilização de crómio é evidenciado na Fig. 3 onde se comparam dois meios de crescimento com cuidados diferentes de assepsia. Havendo contaminação, verifica-se sistematicamente aumento de crómio em solução ao fim de cerca de seis dias. De notar que

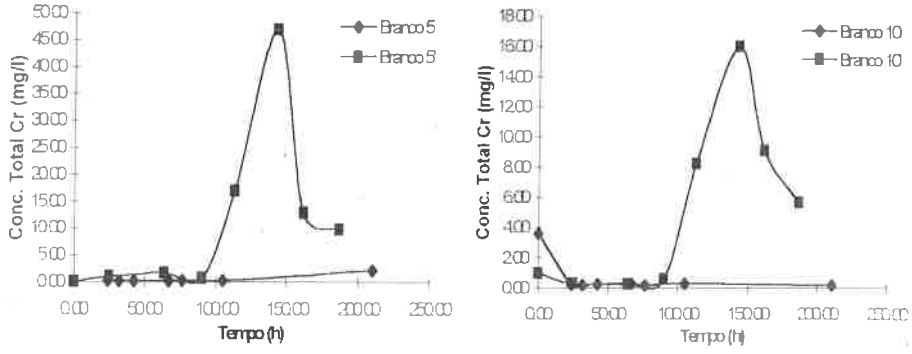


Fig. 3 - Comparação da capacidade de solubilização de crómio entre meios de cultura contaminados (curvas superiores) e não contaminados, partindo de quantidades diferentes de lamas (5g e 10g).

também aqui se faz sentir o efeito xenobiótico da crescente quantidade de lamas pois a concentração máxima de crómio em solução é superior quando se parte de 5g que quando se parte de 10g, isto num volume líquido de 90 ml.

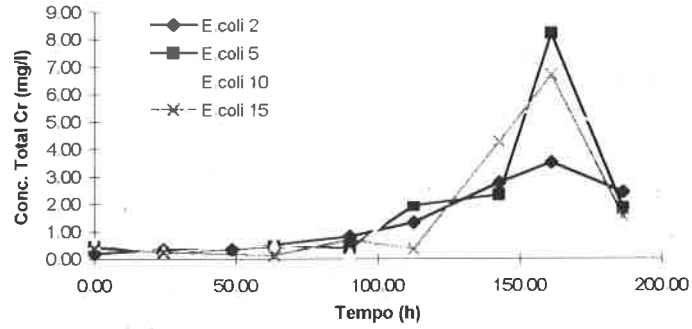


Fig. 4 - Solubilização de Cr a partir de quantidades distintas de lamas residuais (2, 5, 10 e 15 g) com 90 ml de suspensão de *Escherichia coli*.

Na Fig. 4 descreve-se o efeito de outra bactéria, a *Escherichia coli*, na solubilização do crómio. Neste caso, a solubilização faz-se sentir ao fim do quarto dia de contacto e parece existir um óptimo em torno das 160 horas de contacto ao fim das quais alguma precipitação pode ocorrer por inactivação da biomassa. Também para esta bactéria se obtem melhores resultados de solubilização quando se parte de 5 g de lamas residuais. Comparando os resultados obtidos com os correspondentes à *Pseudomonas fluorescens* conclui-se que a concentração máxima atingida da fase líquida é de 9 $mg.l^{-1}$ com a *Escherichia* e de 4 $mg.l^{-1}$ com a *Pseudomonas*. Esta demora cerca de 8 dias para atingir a solubilização máxima contra os 4 dias necessários à *Escherichia*.

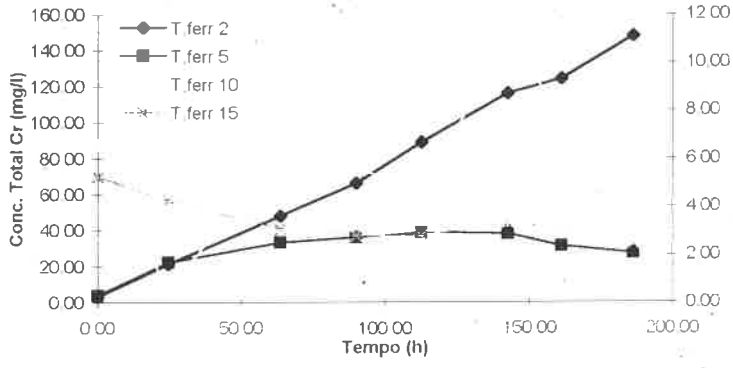


Fig. 5 - Solubilização de crómio a partir de quantidades distintas de lamas residuais em meio de crescimento de *Thiobacillus ferrooxidans*, não inoculado. As curvas de 10 g e 15 g são lidas à direita.

Ensaios com o *Thiobacillus ferrooxidans* são bem mais morosos que os anteriores devido à sua baixa taxa de crescimento. A sua capacidade de solubilização é aceite como bastante elevada, da ordem dos 90% para outros metais que não o crómio. Optamos por iniciar exactamente os nossos ensaios por este elemento devido à falta de conhecimentos acumulados em relação a este sistema e, também, devido ao facto da composição das lamas residuais revelar a importância daquele metal. Considerando que o meio propício ao desenvolvimento daquela bactéria é um meio muito ácido, ele próprio promoverá a solubilização dos metais.

A Fig. 4 indica o efeito do meio de crescimento na concentração de crómio quando se parte de quantidades distintas de lamas. Verifica-se que, quanto menor fôr essa quantidade maior é a concentração final de crómio na fase líquida: ao fim de sete dias de contacto atingiu-se 160 $mg.l^{-1}$ partindo de 2 g de lamas e 140 $mg.l^{-1}$ partindo de 5 g. Quantidades superiores de lamas não sofreram solubilização visível. Se bem que seja conhecida a composição elementar das lamas, não é conhecida a sua composição química e tal permite-nos especular sobre a presença de alguma substância inibidora da solubilização do crómio, ou de outra forma dito promotora da sua precipitação, cujo efeito só se torna evidente a partir de uma quantidade mínima de lama.

CONCLUSÕES

As lamas residuais do tratamento primário de efluentes líquidos de algumas industrias são especialmente ricas em metais pesados o que inibe o seu espalhamento no solo. O processamento que geralmente sofrem estas lamas tem um impacte ambiental bastante negativo donde a necessidade de se desenvolver um processo de tratamento, que passe pela retirada específica dos metais pesados e permita não só a reciclagem destes como o espalhamento dos resíduos sólidos.

Ensaiaram-se sistemas batch de biossolubilização por recurso a lamas residuais de uma industria local. Usaram-se suspensões de três bactérias distintas e doseou-se o crómio em solução, elemento particularmente difícil de se solubilizar. Verificou-se que a *Escherichia coli* tem vantagens relativamente à *Pseudomonas fluorescens*. Verificou-se também que os meios de crescimento permitem o desenvolvimento de outros microorganismos que por si permitem a solubilização do metal. Concluiu-se que existe uma quantidade máxima a ser tratada por unidade de volume dde suspensão pois, por uma lado, a partir desse valor faz-se sentir o efeito xenobiótico das lamas no sistema biológico em estudo e, por outro lado, é possivel que algum composto presente nas lamas e inibidor da solubilização

metálica, faça sentir a sua acção a partir de uma dada quantidade de lamas. O meio de crescimento do *Thiobacillus ferroxidans*, porque particularmente àcido induz por si só a mobilização do Cr. Os parâmetros determinantes do comportamento daquele microorganismo autotrófico estão de momento sob avaliação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é financiado pela JNICT, projecto: PEAM/TAI/261/93, e pelo Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Couillard, D., Chartier, M., 1991, "Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactores", *Journal of Biotechnology*, 20, 163-180.

Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G., 1991, "Importance du pH et du potentiel d'oxydo-réduction sur la solubilisation biologique des métaux dans des boues digérées en aérobiose", *Environmental Technology*, 12, 1095-1105.

Couillard, D., Mercier, G., 1991, "Procédé de solubilisation Biologique des Métaux dans les Boues Anaérobies d'Épuration: Filtrabilité, Neutralisation et Teneurs en *N* et *P* des Boues Traitées", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 779-787.

Couillard, D., Mercier, G., 1992, "Précipitations Sélectives des Métaux Solubilisés Biologiquement de Boues Aérobies d'Épuration", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, 1021-1029.

Couillard, D., Mercier, G., 1993, " Removal of Metals and Fate of *N* and *P* in the Bacterial Leaching of Aerobically Digested Sewage Sludge", *Wat. Res.*, 27, 7, 1227-1235.

Couillard, D., Mercier, G., 1994, "An economic evaluation of biological removal of heavy metals from wastewater sludge", *Water Environment Research*, 66, 32-39.

Kai, T., Nishi, M., Takahashi, T., 1995, "Adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* to Nickel Ion and Bacterial Oxidation of Nickel Sulfide", *Biotechnology Letters*, 17, 2, 229-232.

Konishi, Y., Takasaka, Y., Asai, S., 1994, "Kinetics of Growth and Elemental Sulfur Oxidation in Batch Culture of *Thiobacillus ferrooxidans*", *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 667-673.

Kong, S., Johnstone, D., Yonge, D., Petersen, J., Brouns, T., 1993, "Remobilization of Chromium from Starved and Fresh Subsurface Bacterial Consortium", *Biotechnology Letters*, 15, 10, 1081-1084.

Lacey, D., Lawson, F., 1970, "Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Acid Ferrous Sulfate by the Bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*", *Biotechnology and Bioengineering*, 12, 29-50.

CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DA BIOMASSA EM REACTORES ANAERÓBIOS DE FLUXO ASCENDENTE (U.A.S.B.): INTERACÇÕES ELÉCTRICAS, POLISSACARÍDEOS E PROTEINAS

A.G. BRITO, A.C. RODRIGUES, L.F. MELO[1]

RESUMO

Esta comunicação apresenta algumas propriedades da biomassa determinadas durante o período de arranque de um reactor anaeróbio de fluxo ascendente, tipo UASB, alimentado com um efluente sintético possuindo uma concentração de substrato relativamente baixa, inferior a 1500 mgCQO/l. Entre o inicio e o fim de operação do reactor, a mobilidade electroforética e o potencial zeta da biomassa reduziram os seus valores de -38 mV e -2.77 μ/s.V.cm para -34 mV e -2.09 μ/s.V.cm. No que concerne ao teor em polissacarídeos, após um aumento inicial, o seu valor diminuiu, aparentemente em consonânica com o aumento de ácidos voláteis e a redução de carbohidratos na alimentação. O valor final foi cerca de 50% inferior ao do inóculo, 85.1 mg/gSVT. O teor de proteinas no final do período experimental também foi inferior ao valor do inóculo de biomassa. Os mesmos parâmetros foram determinados em grânulos de um UASB industrial, por forma a servirem de valores de referência. Este conjunto de dados permitiu observar nas propriedades determinadas um padrão de evolução no sentido da formação de grânulos a partir de biomassa difusa.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão anaeróbia; tratamento de efluentes líquidos; agregação; reactores UASB; interacções eléctricas; biopolímeros.

1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

No conjunto das tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes líquidos, os processos anaeróbios possuem, em determinados casos, vantagens competitivas. Em particular, os reactores de fluxo ascendente do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) tem demonstrado ser um sistema com uma elevada potencialidade de aplicação à escala real (Lettinga e Hulshoff Pol, 1992). A sua instalação é bastante representativa em

[1] Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho
Largo do Paço, P-4709 Braga Codex
Email: agbrito @ci.uminho.pt; lmelo@ci.uminho.pt

indústrias com efluentes concentrados (valores de CQO superiores a 2000 mg/l), porquanto em efluentes com teores inferiores de CQO a sua implantação é ainda relativamente incipiente. Em geral, as condições de operação do UASB tendem a induzir a formação de agregados microbianos, correntemente designadas por "grânulos", sem necessidade de meio de suporte auxiliar (Hulshoff Pol *et al*, 1988).

O arranque de reactores UASB pode ser efectuado a partir de um inóculo não estruturado em grânulos ou, preferencialmente, com base num granular. Esta última possibilidade é recomendada em substratos pouco concentrados, inferiores a 1500-2000 mgCQO/l. Esta recomendação deve-se, presumivelmente, ao facto da actividade da biomassa ser menor a essas concentrações, de acordo com uma cinética típica de Monod. Contudo, a aquisição de um inóculo de grânulos pode ser bastante onerosa, sobretudo se não existir nenhum sistema próximo apto a fornecer grânulos. Os estudos efectuados por Hulshoff Pol *et al.*, 1983, e Hulshoff Pol *et al.*, 1988, demonstraram que um protocolo adequado para a granulação consiste na aplicação de uma pressão selectiva, a ser exercida pelo conjunto da velocidade ascencional do liquido e do gás. Esta pressão, coadjuvada pela manutenção de concentrações de acetato inferiores a 250 mg/l, tende a lixiviar a biomassa dispersa e a favorecer o crescimento de agregados de bactérias, em particular *Methanotrix sp.*

O objectivo do presente trabalho foi o de contribuir para o estudo da formação de grânulos, admitindo que as alterações de estrutura de biomassa associam modificações nas interacções líquido-sólido, a exemplo de processos de agregação comuns em sistemas de coagulação-floculação, Weber, 1972. Neste sentido, a presente comunicação apresenta os dados monitorizados referentes a mobilidade electroforética e potencial zeta, polissacarídeos e proteínas. Estes dados foram obtidos durante a operação de um reactor UASB, inoculado com biomassa proveniente de um digestor anaeróbio e alimentado com substrato sintético pouco concentrado, inferior a 1500 mgCQO/l. Por forma a obter valores de referência, estas propriedades foram igualmente avaliadas em grânulos metanogénicos, provenientes de um reactor UASB operando à escala real.

2. MATERIAL E MÉTODOS

INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

O reactor foi construido em vidro acrilico com um volume de 2.06 l. O reactor operou a 35ªC, sendo a temperatura mantida por uma bomba de recirculação Lauda T. A alimentação foi efectuada por uma bomba peristáltica Watson-Marlow 101 e a recirculação por uma bomba Watson Marlow S302.

INÓCULO DE BIOMASSA

O inóculo de biomassa proveio de um digestor anaeróbio convencional, de mistura completa, utilizado no tratamento das lamas purgadas de um processo de lamas activadas (Câmara Municipal da Maia). A teor de sólidos voláteis mas lamas era de 8.6 kgSV/m^3. O volume inicial de lamas foi relativamente baixo, aproximadamente 1/5 do volume do reactor. Os grânulos que foram também objecto de caracterização provieram de um UASB operando em Eerbeck, Países Baixos, em que efluente é maioritariamente constituido por ácidos gordos voláteis, tendo sido gentilmente cedido pelos Profs. G. Lettinga e Hulshoff Pol, Universidade de Wageningen. Esta biomassa foi mantida refrigerada a 6ºC, durante cerca de um ano.

SUBSTRATO

Na primeira fase (cerca de três meses) o reactor foi alimentado com uma mistura constituída por glucose, acetato e propionato, numa proporção de 95% de glucose-COD e 5% de ácidos voláteis-COD (75% de acetato e 25% de propionato), adicionando-se 2 ml de macronutrientes e 0,03 ml de micronutrientes por litro. Na segunda fase posterior, procurou-se seleccionar as bactérias metanogénicas, em detrimento das bacterias acidogénicas, sendo a alimentação constituida por de 50% de glucose-COD e 50% de ácidos voláteis-COD (75% de acetato e 25% de propionato). Ainda nesta fase, a adição da solução de micronutrientes foi reforçada para 0,1 ml/l. A solução de macronutrientes possuiu a seguinte composição: 174 g*l^{-1}de NH_4Cl, 28.3 g*l^{-1} de KH_2PO_4, 28.3 g*l^{-1} de $(NH_4)_2SO_4$, 25 g*l^{-1} de $MgCl_2$, 45 g*l^{-1} de KCl, 3 g*l^{-1}de extracto de levedura. A solução de micronutrientes foi a seguinte: 2 g*l^{-1} de $FeCl_2.6H_2O$, 0.05 g*l^{-1} de H_3BO_3, 0.05 g*l^{-1} de $ZnCl_2$, 0.038 g*l^{-1} de $CuCl_2.2H_2O$, 0.5 g*l^{-1} de $MnCl_2.4H_2O$, 0.05 g*l^{-1} de $(NH_4)_6Mo7O_2.4H_2O$, 0.09 g*l^{-1} de $AlCl_3$, 2 g*l^{-1} de $CoCl_2.6H_2O$, 0.092 g*l^{-1} de $NiCl_2.6H_2O$, 0.164 g*l^{-1} de $Na_2SeO_3.5H_2O$, 1 g*l^{-1} de EDTA, 0.2 g*l^{-1} de resazurina e 1 ml*l^{-1} de HCL 37%. A alimentação foi previamente neutralizada a pH=7.

MÉTODOS ANALÍTICOS

i) Carência Química de Oxigénio (CQO) e Sólidos.

A análise de CQO e sólidos foi realizada segundo o Standard Methods, 1989.

ii) Polissacarídeos.

A determinação de polissacarídeos foi efectuada pelo método do fenol-ácido sulfúrico, Dubois *et al.*, 1956. O estágio preliminar de extracção foi efectuada num almofariz.

iii) Proteínas.

A determinação de proteínas foi efectuada pelo método do reagente de Folin, Lowry *et al.*, 1951.

iv) Mobilidade electroforética e potencial zeta.

A mobilidade electroforética e o potencial zeta foram medidas numa célula de micro-electroforese, Zetameter Inc. 3.0+. Efecturam-se 20 medições por conjunto de análise, a pH 7.0 e a 300 V.

PROCEDIMENTO OPERACIONAL

A alimentação foi preparada de modo a possuir uma concentração inicial de 1000-1500 mg de CQO/l, procedendo-se ao aumento da carga orgânica de 0.2 kgCOD/m^3.dia até 3.1 kgCOD/m^3.dia, por diminuição do tempo de retenção hidráulico. O protocolo de operação seguiu no essencial o modo operacional devido a Hulshoff Pol *et al*, 1983, e já referido na Introdução. Numa primeira fase da experiência procurou-se criar as condições ambientais e ecológicas necessárias para o desenvolvimento do conjunto da comunidade trófica anaeróbia. Numa segunda fase procurou-se promover o enriquecimento em bactérias metanogénicas, aumentando a proporção de ácidos voláteis em detrimento do teor em glucose. O reactor foi operado com recirculação do efluente, por forma a aproximar a velocidade ascensional de valores entre 0.5-1m/h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aspectos gerais

Durante a fase inicial de operação, cerca de três meses de operação, verificou-se uma lixiviação parcial de biomassa e sólidos difusos. A evolução da estrutura da biomassa no interior do reactor foi, neste período, lenta mas gradual. Ocorreu uma progressiva modificação no aspecto do leito de lamas, observando-se a formação de agregados, ainda que com uma estrutura pouco consistente. A composição da alimentação parece ter desempenhado um papel no processo de agregação. Com efeito, após a fase inicial, a alteração na proporção relativas das fonte de carbono na alimentação (glucose e ácidos voláteis), bem como o reforço da concentração de micronutrientes, parecem ter potenciado uma aceleração do processo de granulação. As dimensões e a densidade aparente dos agregados foram progressivamente aumentando, durante o mês referente à segunda fase da experiência. Este comportamento pode ser explicado considerando que nesta fase se procedeu a um enriquecimento de bactérias acetotróficas do tipo filamentoso, como *Methanotrix sp.,* bactérias que marcam decisivamente as estruturas granulares, Hulshoff Pol *et al.*, 1983, Hulshoff Pol *et al.*, 1988, Fang *et al.*, 1994. Esta evolução foi igualmente comprovada por observações efectuadas durante o presente estudo através de microscopia electrónica de varrimento.

Mobilidade electroforética e potencial zeta

O valor mais elevado de mobilidade electroforética correspondeu aos microorganismos presentes no inóculo, -2.77μ/s.V.cm. Os microorganismos

existentes nos agregados do reactor e do UASB industrial apresentam valores inferiores, -2.09 e -1.95 μ/s.V.cm, respectivamente. O desvio padrão das medições foi inferior a 0.158 μ/s.V.cm

As Figura 1 apresenta os valores de potencial zeta, sendo os valores medidos no inóculo inicial e no fim do periodo de operação, bem como nos grânulos provenientes do UASB industrial.

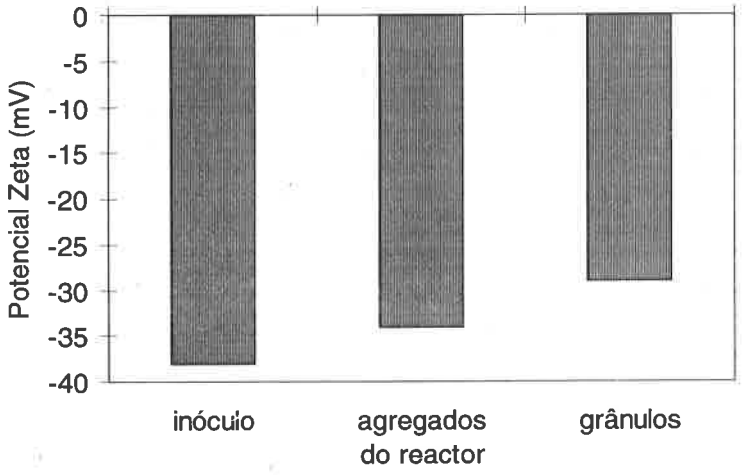


Fig. 1 - Valores do potencial zeta.

Os resultados apresentados nas Figuras 1 ilustram uma alteração nos valores obtidos para o potencial zeta, comparando os valores iniciais do inóculo, -38 mV com os valores finais dos agregados no UASB, -34 mV. Estes valores indiciam uma tendência de evolução, em que os valores dos grânulos do UASB industrial podem ser genericamente considerados os valores objectivo, -28 mV. Esta tendência está de acordo com os dados determinados por Alibhai e Forster, 1986. Estes autores indicam valores de potencial zeta em grânulos numa gama entre -14.2 e e -24.2 mV e, para um outro tipo de biomassa, -30 mV.

A redução do potencial electrostático superficial indicia um aumento da possibilidade de agregação entre colóides, Weber, 1972. Em consequência, sendo o potencial zeta uma medida da potencial eléctrico na camada interior da camada difusa, pode entender-se que os microorganismos presentes no reactor, aquando das medições, possuiam uma carga superficial superior à das células que constituiam o inóculo. Em consequência, "*per si*", estes dados sugerem que com o decorrer do período experimental a repulsão inter-particulas diminuiu e, portanto, haverá uma maior facilidade de agregação.

Biopolímeros

A Figura 3 apresenta os valores obtidos na determinação de proteinas e polissacarídeos das diversas estruturas de biomassa.

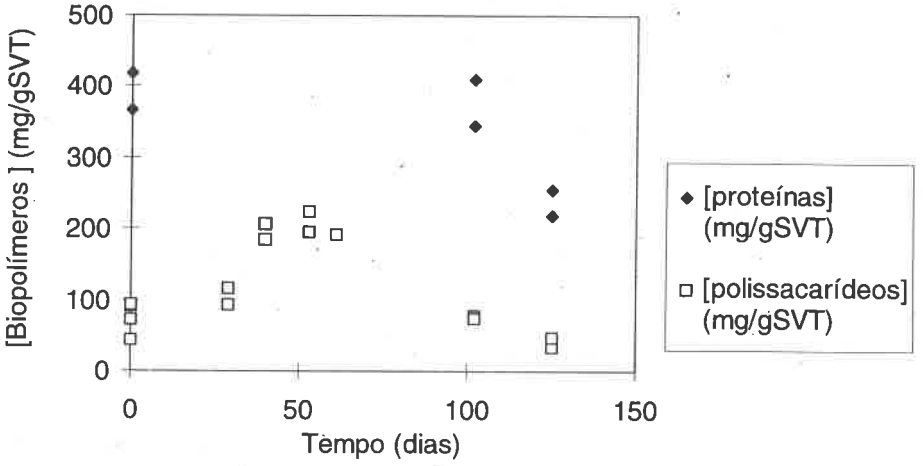


Fig 2 - Teor em proteinas e em polissacarídeos *versus* tempo.

A análise dos valores indicados na Figura 2, sugere a existência de uma resposta do teor em polissacarideos face à variação na composição da alimentação. Efectivamente, o valor inicial em polissacarideos aumenta de 85.1 mg/gSVT até um valor máximo de 211.0 mg/gSVT. No entanto, com a diminuição de carbohidratos na alimentação e o aumento de ácidos voláteis, o teor em polissacarideos reduz-se, atingindo-se no final da experiência valores significativamente inferiores aos do inóculo inicial, 41.5 mg/gSVT. Com diferentes processos de extracção do material polimérico de grânulos em efluentes de açucareiras das células, Dolfing *et al.*, 1985, determinaram um teor de pollisacarideos de 11-26 mg/gSVT e Grotenhuis *et al.*, 1991, 2.6 mg/gSVT. Os grânulos do UASB industrial analisados no presente estudo apresentavam valores de 4.6 mg/gSVT. Estes variação nos dados indicia a importância dos método de extracção utilizados nos valores absolutos obtidos (contabilização de polissacarídeos extra e intra-celulares) mas, muito provavelmente, também poderá reflectir caracteristicas individuais próprias dos grânulos, resultantes do tipo de substrato e composição microbiológica.

No que concerne ao teor em proteinas, os dados obtidos demonstram a existência de um teor proteico menor no final da experiência. A um valor inicial médio de 391 mg/mgSVT correspondeu uma diminuição para 238 mg/mgSVT, embora longe ainda do valor determinado nos grânulos metanogénicos do reactor industrial, 18 mg/SVT. Dolfing *et al.*, 1985, determinou nos grânulos provenientes de efluentes de açucareiras um valor de proteinas de 50-58 mg/gSVT e Grotenhuis *et al.*, 1991, de 5.5 mg/gSVT.

As proteinas e polissacarídeos possuem superficies hidratadadas que geram efeitos adicionais de repulsão, Weber, 1972. A redução do teor de proteinas à superficie poderá ser favorável à agregação, através de uma diminuição do efeitos de solvatação, eventualmente acompanhado por outros efeitos positivos, còmo a diminuição de interacções estéricas ou a formação de pontes poliméricas. No entanto, os dados obtidos são insuficientes para se retirarem conclusões sobre a magnitude das interacções potencialmente actuantes.

Outros aspectos complementares poderão certamente existir, tornando ainda mais complexa esta questão. De Beer, 1995, determinou a composição em ácido urónico em diferentes agregados e refere que existe uma relação positiva entre a qualidade dos grânulos e a quantidade de polimeros extracelulares indicando, no entanto, a existência de um gradiente na distribuição de polimeros. Grânulos de boa qualidade possuiriam a maior parte dos polímeros à superficie, ao contrário de flocos pouco consistentes, onde se concentrariam no interior. Ainda segundo o mesmo autor, a existência de polímeros superficiais, hidrofilicos, tenderia a impedir a adsorpção do gás e, portanto, a minimizar uma eventual flotação dos grânulos.

4. CONCLUSÕES

O conjunto de resultados obtidos neste estudo permitem concluir que a monitorização de potencial zeta, mobilidade electroforética, proteinas e polissacarídeos, podem contribuir para auxiliar o acompanhamento do processo de granulação. Os valores da mobilidade elecroforética e do potencial zeta traduziram uma diminuição do potencial eléctrico dos grânulos relativamente ao medido na biomassa dispersa. O teor de proteinas e polissacarídeos determinado nos grânulos foi menor do que o determinado em biomassa não-agregada, redução essa que poderá associar a diminuição de efeitos de solvatação ou estéricos, bem como a formação de pontes poliméricas, factores positivos nas interacções intra-particulas e tendentes a favorecer a agregação.

Em consequência, a estratégia de granulação baseada numa selecção e enriquecimento de bactérias metanogénicas filamentosas, promoveu a formação de agregados com propriedades diferentes das iniciais. Comprovou-se ainda a importância da composição da alimentação e que o processo de granulação se revela mais moroso no caso de efluentes diluidos,. Efectivamente, apesar de alterações na estrutura da biomassa e da formação de agregados consistentes, o conjunto de informações obtidas revela que o processo de granulação não pode ser dado por terminado ao fim de cerca de 150 dias de operação do reactor.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Programa Operacional PRAXIS XXI, Projecto 2/201/BIO/37/94. Os autores desejam agradecer a colaboração de M. Santos, Universidade do Minho, fundamental para a execução da instalação experimental.

REFERÊNCIAS

ALIBHAI, K.R.K., FORSTER, C.F., 1986. Physicochemical and biological characteristics of sludges. *Enzyme Microb. Technolology*, 8, 601-606.

DeBEER, 1995 Granulation in UASB reactors. In: *Proceedings of the 3rd meeting of the HCMP network on Improved Application of Anaerobic Digestion Technology*, Ed. M. Bellouti and M. Mota, Braga.

DOLFING J., GRIFFIOEN, A., NEERVEN, A.R.W., ZEVENHUIZEN, L.P., 1985. Chemical and bacteriological composition of granular methanogenic sludge. *Can. Journal of Microbiology.* 31, 744-750.

DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F., 1956. Colorimetric method for determining sugars and related substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350-356.

FANG, H.H.P., CHUI, H.K., LI, Y.Y., 1992. Microbial structure and activity of UASB granules treating different wastewaters. *Water Science and Technology, **25**, 7.*

GROOTENHUIS, J.T.C., SMIT, M., VAN LAMMEREN, A.A.M., STAMS, A.J.M., ZEHNDER, A.J.B., 1991. Localization and quantification of extracellular polymers in methanogenic granular sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **36**, 115-119.

HULSHOFF POL, L.W., ZEEW, W., VELZEBOER, C.T., LETTINGA, G., 1983. Granulation in UASB reactors. *Water Science and Technology*, **15**, 8, 291-304.

HULSHOFF POL, L.W., HEIJNEKAMP, K., LETTINGA, G., 1988. The selection pressure as a driving force behind the granulation of anaerobic sludge, In.: *Granular anaerobic sludge; microbiology and technology, Proceedings of the GASMAT-workshop*, Lunteren, Netherland, 25-27 October, 1987. Puduc Wageningen.

LETTINGA, G., HULSHOFF POL, L.W., 1992. UASB-process design for various types of wastewaters. *Water Science and Technology*, **24**, 8, 87-108.

LOWRY, O.H., ROSEBOURG, N.J., FARR, A.L., RANDALL, R.J. 1951. Protein measurments with the folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, **193**, 265-275.

WEBER W.J., 1972. *Physicochemical processes for water quality control.* Wiley-Interscience, New York. 621 pp.

VALORIZAÇÃO BIOTECNOLÓGICA DOS RESÍDUOS DAS INDUSTRIAS AGRO - ALIMENTARES.ASPECTOS ENZIMÁTICOS

[1]M. H. MORAIS *; J.S. OLIVEIRA**; B. MENDES**; A.C. RAMOS*

RESUMO

No contexto de uma gestão racional e integrada dos recursos naturais deve dar-se uma especial atenção às estratégias de reutilização/reciclagem e valorização de subprodutos e resíduos. A aplicação de processos biotecnológicos na conversão e valorização de resíduos agro-florestais poderá ter efeitos positivos na qualidade do ambiente, reduzindo a poluição provocada pela acumulação desses resíduos. Os maiores constituintes desses resíduos são a celulose e a lenhina. A utilização biológica da celulose depende da sua conversão a glucose, a qual pode ser conseguida por três vias: acção do ácido concentrado;acção do ácido diluído ou utilização de enzimas celulolíticas. Este último processo tem a vantagem de não provocar a degradação dos açúcares podendo ser convertidos em proteínas ou outros produtos por acção de microrganismos. A degradação da lenhina poderá ser conseguida por acção de microrganismos produtores de enzimas extracelulares capazes de promover a sua despolimerização oxidativa. De entre esses organismos os cogumelos são capazes de produzir enzimas que actuando sinergéticamente degradam um ou mais constituintes do material lenhocelulósico, provocando assim a biodegradação da biomassa utilizada como substrato de cultura. Neste trabalho apresentam-se, sumariamente, alguns dos resultados obtidos em dois ensaios diferentes, cujos objectivos foram os seguintes:

a) Produção de enzimas celulolíticas pelo *Trichoderma reesei*, utilizando agulhas de pinheiro (*Pinus pinaster*) como substrato de crescimento, com consequente produção de açúcares redutores e posterior crescimento de uma levedura (*Cândida utilis*).

b) Estudo das actividades da ß-glucosidase e Lacase produzidas por *Lentinus edodes* (Berk.) Sing., em meio de cultura contendo extracto de serradura de castanheiro.

Palavras chave : residuos;enzimas;valorização biotecnológica

1 - INTRODUÇÃO

Embora a molécula da celulose seja composta apenas por um monómero e um único tipo de ligação ß-1,4-glucosídica, as grandes diferenças nas

[1]* ex- ENTPA/INIA. Quinta do Marquês 2780 Oeiras

** FCT/UNL. Quinta da Torre 2825 Monte da Caparica

relações físicas entre as cadeias, o seu grau de interacção e a existência do complexo lenhina-celulose, transforma-a num substrato difícil de utilizar.

Na hidrólise enzimática ou microbiológica a penetrabilidade do substrato é um factor significativo. A lenhina impede o acesso das enzimas e dos microrganismos à celulose enquanto que a cristalinidade dificulta os diferentes modos da sua hidrólise.

Na Tabela I, apresenta-se de um modo sucinto a acção das diferentes enzimas celulolíticas sobre a celulose e na Tabela II a acção sinergética das diferentes enzimas do complexo multienzimático sobre a celulose.

Tabela I - Acção das diferentes enzimas celulolíticas sobre a celulose

Algodão (celulose de elevado GP)	Endoglucanase	Celulose (com maior nº de terminais disponíveis)	Celobiohidrolase	Celobiose

(1) Celulose de elevado GP (C_X) ——— G - G - G - G ↓ G - G - G - G
Endo - ß -(1→4)-glucanase

(2) Celulose modificada (C_1) ——— G - G ↓ G - G - G
celobiohidrolase

(3) Celobiose ——— G ↓ G
ß -glucosidase

G ↓ G - G
ß -glucosidase

(1) Regiões de baixa cristalinidade são hidrolisadas pelas endoglucanases produzindo cadeias terminais
(2) As exoglucanases hidrolisam as cadeias terminais removendo unidades de celobiose
(3) A celobiose é hidrolisada a glucose pela acção da ß - glucosidase

Tabela II - Actividades relativas de celulases C_1,C_X e ß - glucosidase do *Fusarium solani* actuando sobre algodão

Enzima	Actividade enzimática (%)
C_1	3
C_X	6
ß - glucosidase	1
$C_1 + C_X$	50
C_1 + ß - glucosidase	13
C_X + ß - glucosidase	14
$C_1 + C_X$ + ß - glucosidase	81
Filtrado original	100

A lenhina é o mais abundante polímero aromático natural e que faz parte da constituição de todas as plantas superiores. Este composto, ao mesmo tempo que imprime resistência aos tecidos, serve como barreira à acção dos microrganismos, actuando, ainda, como impermeabilizante, impedindo a perda de água pelo sistema vascular da planta .

A biossíntese da lenhina inicia-se, provavelmente, por reacção em cadeia do ácido p-cumarílico catalizada por uma fenoloxidase .

As características estruturais deste polímero heterógeneo impõem restrições pouco usuais à sua biodegradação. As enzimas que a iniciam devem ser extracelulares, ter uma acção não específica e não hidrolítica. De salientar que os fungos ditos da podridão branca (white-rot), pertencentes ao grupo dos basidiomicetas, são responsáveis pela degradação mais rápida e mais extensa da lenhina .

De facto os basidiomicetas, que provocam a podridão branca da madeira são, de entre os organismos conhecidos , os mais eficientes na degradação da lenhina. Durante as duas últimas décadas, vários autores têm-se dedicado ao estudo da biodegradação da lenhina. Na década de 70 o principal objectivo foi a definição das condições laboratoriais necessárias para que os fungos da podridão branca (white-rot) e, especialmente, o *Phanerochaete chrysosporium,* maximizassem a mineralização da lenhina.Na década de 80 os estudos basearam-se, fundamentalmente, na bioquímica das enzimas capazes de modificar a lenhina. Na década de 90, além de

estudos àcerca das propriedades catalíticas das peroxidases que modificam a lenhina, tem-se procurado desenvolver linhas de investigação no sentido de estudar as aplicações industriais das celulases, das lenhinases e xilanases na produção de pasta de papel (biopulping), no branqueamento da pasta de papel (biobleaching) e em processos de bioremediação.

Os fungos ditos "white-rot" produzem, como se disse anteriormente, enzimas extracelulares que modificam a lenhina. Dessas enzimas as mais estudadas têm sido: lacase, lenhina peroxidases (LiPs) e manganésio peroxidases (MnPs). De acordo com os seus padrões típicos de produção de enzimas lenhinolíticas extracelulares estes fungos podem ser divididos em quatro grupos:

1 - Produtores de LiP e MnP
2 - Produtores de MnP e lacase
3 - Produtores de LiP e lacase
4 - Produtores de lacase - AAO (aril alcool oxidase)

2 - MATERIAL E MÉTODOS

a)1-Microrganismos
Trichoderma reesei MG 9414, mantido em "Potato Dextrose Agar".O inóculo para a multiplicação celular foi obtido fazendo crescer o fungo em meio de Mandels (Mandels et al, 1975).

Cândida utilis 2577 mantida em meio de glucose, extracto de levedura, peptona e agar. O inóculo foi obtido fazendo crescer a levedura em "Bacto Yeast Nitrogen Base".

2-Determinações analíticas
2.1-O teor em azoto foi determinado pelo método de Kjeldahl.
2.2-A celulose foi determinada pelo método de Kürschner-Hoffer (Kratzl et Billek, 1953).
2.3-A lenhina foi determinada pelo método T 22205-74 da TAPPI
2.4-O teor em pentosanas foi determinado pelo método TAPPI 223 ts.
2.5- A actividade enzimática do complexo celulolítico foi determinada em papel de filtro (FPA/ml)

b)1-Microrganismo
A espécie *L. edodes*, desenvolveu-se em meio líquido (Leatham, 1983) num período de 62 dias. O crescimento vegetativo do micélio fez-se a 26ºC em

estufa de incubação e a fase de frutificação numa câmara climatizada com controlo de temperatura (20ºC) e luz (12h/dia).

2-Determinações analíticas
Foram recolhidas assepticamente amostras do meio de cultura, em intervalos regulares para determinação das actividades da ß-glucosidase e Lacase.

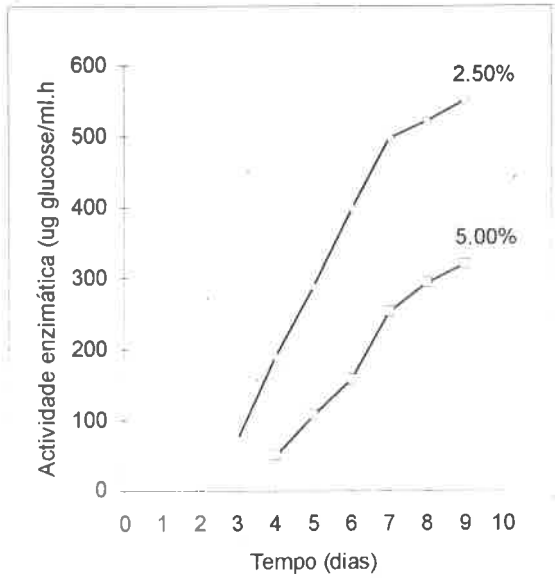
2.1-Para a determinação da actividade da ß-glucosidase usou-se como substrato o p-nitrofenil-D-glucopiranósido (Wood, 1968).

2.2-A actividade da Lacase foi determinada, usando como substrato o guaiacol (Schmidt et Dittberner, 1989; Schmidt et Kebernik, 1991).

3 - CONCLUSÕES

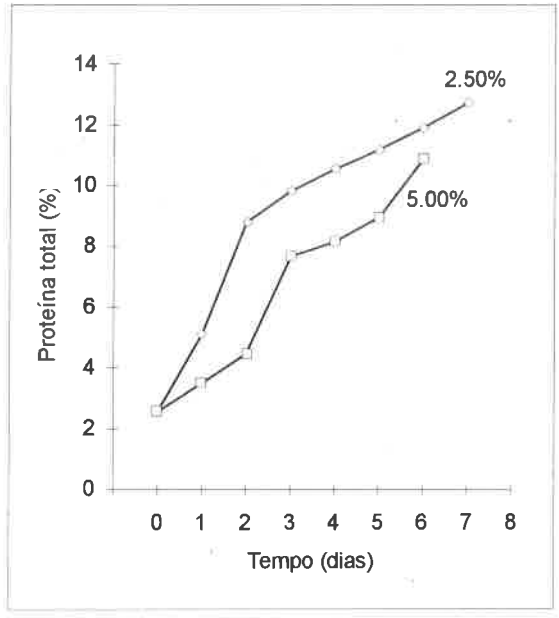
a)-Da Fig.1 verifica-se que há um grande aumento da actividade enzimática (FPA) entre o 3º e o 7º dia , para uma concentração de 2,5% de agulhas de pinheiro no meio de crescimento . Para uma concentração de 5% esse aumento verifica-se entre o 4º e o 9º dia de incubação.

Fig.1 - Evolução da actividade enzimática (FPA) ao longo do tempo



Na Fig.2 representa-se a variação da proteína bruta no produto final obtido (biomassa microbiana produzida + folhas de pinheiro) após centrifugação e secagem.

Fig.2 - Evolução do teor em proteína total no produto final



De realçar que partindo de folhas de pinheiro com um conteúdo em proteína de cerca de 2,5%, se obtem um produto final com um teor em proteína de cerca de 12,5%, quando a concentração de agulhas de pinheiro no meio de crescimento é de 2,5%.

Partindo de um material lenhocelulósico muito complexo do ponto de vista bioquímico conseguiu-se, utilizando uma cultura mista (*Trichoderma reesei* e *Cândida utilis*) , hidrolizar uma parte considerável de celulose (Tabela III) e obter um produto com um teor muito mais elevado de proteína.

Tabela III Composição química do substrato inicial e do substrato após crescimento microbiano (% m.s.)

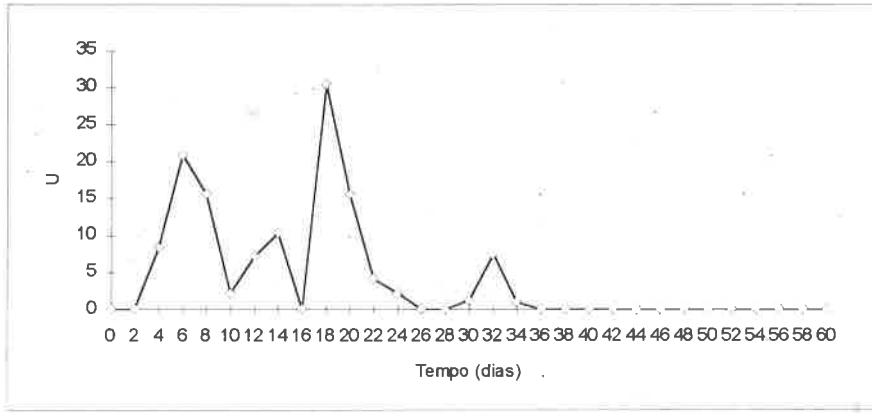
	Celulose	Lenhina	Pentosanas	Proteína
Substrato inicial	56,31	27,97	7,52	2,5
Subs. 5% + biomassa	47,82	28,42	7,74	10,7
Subs. 2,5% +biomassa	37,30	35,18	6,29	12,5

Este material que poderá ser utilizado em ruminantes como "balastro" fornece tambem a estes animais um acréscimo de proteínas na sua dieta e pode contribuir de modo muito positivo para a redução da poluição ambiental ocasionada pela acumulação dos resíduos florestais.

b)-A espécie *L. edodes* produziu cogumelos de morfologia representativa e característica da espécie, embora de tamnho reduzido.

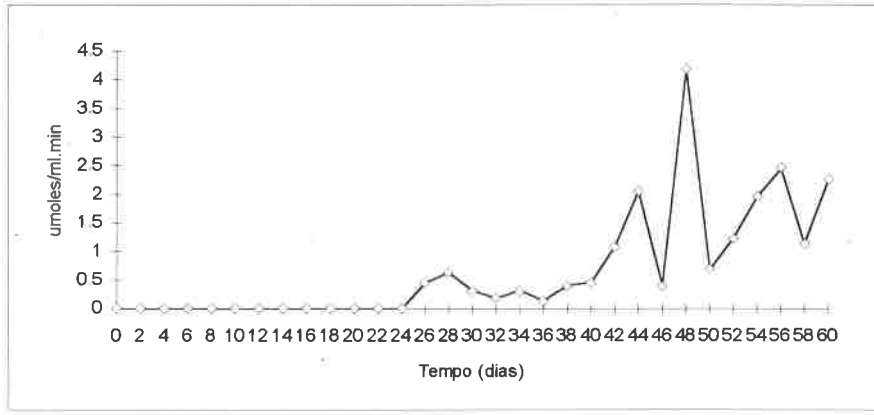
-A actividade enzimática da lacase (Fig.3) está ligada à fase de crescimento vegetativo. A partir do aparecimento dos primeiros primórdios, a actividade da lacase é nula.

Fig.3 -Actividade da Lacase produzida pelo *L. edodes*



-A actividade enzimática da ß-glucosidase (Fig.4) é crescente a partir do fim do crescimento vegetativo.

Fig.4 -Actividade da ß- glucosidase produzida pelo *L .edodes*



4 - BIBLIOGRAFIA

Kratzl, K. & Billek,G. 1953-*Holzforsch*,**7**,66.

Leatham, G. F. 1983 - A chemically defined medium for the fruiting of *Lentinus edodes* . *Mycologia*,75 (5):905-908.

Mandels,M. ; Sternberg,D. Andreotti,R. E. 1975 - Growth and cellulase production by *Trichoderma viride*. *Biotechnol. and Bioeng. Symp.* nº **5**, 81-109.

Schmidt,O. & Dittberner,D. 1989 -Biological and enzymatic variation in strains of the cultivated mushroom shiitake *Lentinus edodes*. *Angew Botanik*,**63**:55-65.

Schmidt,O. & Kebernik,U. 1991 - Growth conditions enzymes and wood decay of a parental strain and some monokaryons and dikaryons of the mushroom shiitake *Lentinus edodes.Plant Research and development*,**33**:60-72.

Wood, T. M. 1968 - *Biochem. J.*:109-217.

DETERMINAÇÃO DE MASSAS MOLECULARES MÉDIAS E SUAS DISTRIBUIÇÕES PARA POLIHIDROXIALCANOATOS OBTIDOS NUM PROCESSO BIOLÓGICO DE REMOÇÃO DE FOSFATOS

A. M. RAMOS[1], P.C. LEMOS[1], C. VIANA[1], M.J.T. CARRONDO [1,2] ,J.P.S.G. CRESPO[1],M.A.M. REIS[1]

RESUMO: No processo biológico de remoção de fosfatos os polihidroxialcanoatos formam-se durante a fase anaeróbia. Realizaram-se estudos utilizando diversas fontes de carbono (acetato, propionato e butirato) em reactores descontínuos, com controlo de pH (7.0) e temperatura (25°C). Neste trabalho obtiveram-se copolímeros de hidroxibutirato/hidroxivalerato em diferentes proporções, de acordo com a fonte de carbono utilizada. A formação dos copolímeros foi acompanhada ao longo do tempo, efectuando-se a determinação das massas moleculares médias e suas distribuições através de cromatografia líquida de exclusão molecular (GPC/SEC). Os copolímeros obtidos apresentam graus de polidispersão bastante baixos, o que indica serem polímeros lineares bastante homogéneos, e massas moleculares médias até $2x10^6$ g/mol. Embora o rendimento em polímero não seja muito elevado, esta parece ser uma forma económica de obtenção de PHAs com características bastante interessantes.

PALAVRAS CHAVE: Polihidroxialcanoatos, GPC/SEC, remoção biológica de fosfato

1 - INTRODUÇÃO

A contaminação de águas com elevados teores em fosfatos e nitratos, resultantes de actividades industriais e agrícolas, tem dado origem a um grave problema ambiental: a eutrofização. Este problema pode ser

1 Faculdade de Ciências e Tecnologia/UNL, Dep. de Química, 2825 Monte de Caparica. Tel: (01) 2954464 ext. 0921, 0919, 0917. Fax: (01) 2941517
2 ITQB/IBET, Ap. 12, 2780 Oeiras. Tel.: (01) 4427787. Fax: (01) 4421161
P. C. Lemos (E-mail: pac@laminaria.fct.unl.pt), C. Viana - Dr.
A. M. Ramos (E-mail: mr@helium.fct.unl.pt), J.P.S.G. Crespo (E-mail:jgc@helium.fct.unl.pt),
M.A.M. Reis (E-mail: amr@helium.fct.unl.pt) - Professor Auxiliar
M.J.T. Carrondo - Professor Catedrático

resolvido preventivamente se for controlado o teor de emissão de fosfatos. Em águas residuais submetidas a ciclos alternados de aero-biose/anaerobiose desenvolvem-se microrganismos capazes de acumular, sob a forma de polifosfatos, quantidades de fósforo superiores às exigidas pelos seus requisitos metabólicos. Estes microrganismos acumulam, para além dos polifosfatos já referidos, também polihidroxialcanoatos (PHA) e glicogénio como reservas carbonatadas.

Os polihidroxialcanoatos são biopolímeros que podem ser obtidos, com elevado rendimento, a partir de diversos microrganismos, tais como *Alcaligenes eutrophus* e *Pseudomonas oleovorans*. Estes polímeros apresentam um elevado valor acrescentado devido a serem termoplásticos, biocompatíveis e biodegradáveis, tendo inúmeras aplicações em medicina e farmácia. Entre essas aplicações destacam-se os implantes e o revestimento de fármacos. Sob a forma de homopolímeros ou de copolímeros, os PHAs apresentam cadeias moleculares constituídas por um número de unidades repetitivas que pode variar de 600 a cerca de 35 000. Em relação a determinadas propriedades físicas e químicas específicas os copolímeros apresentam melhores características que os respectivos homopolímeros, derivando daí o seu crescente interesse.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Reactor

O reactor descontínuo sequencial foi inoculado com lamas activadas provenientes da estação de tratamento de águas residuais de Beirolas. O reactor utilizado corresponde a um reactor de 2 l com um volume útil de 1,5 l, foi operado a 25°C, com pH controlado, 7.0. Neste reactor as lamas foram expostas a três ciclos consecutivos: decantação (1h), anaerobiose (2h) e aerobiose (4h), num total de 8h . Após decantação um terço do volume do reactor foi substituído por meio fresco. A taxa de adição de gás correspondeu a 0.2 vvm, sendo utilizado Argon para a anaerobiose e ar comprimido para a aerobiose. O tempo de residência de lamas (10 dias), foi mantido tendo-se efectuado diariamente purga de lamas, no fim da fase aeróbia

O meio mineral utilizado, salvo indicação em contrário, possuía a seguinte composição (g/l): NH_4Cl 0.32, $MgSO_4$ 0.6, $CaCl_2.2H_2O$ 0.07, EDTA 0.1, K_2HPO_4 0.1846, KH_2PO_4 0.0898, $CH_3COONa.3H_20$ 2.0398, Solução mineral 2 ml ($FeCl_3.6H_2O$ 1.5, H_3BO_3 0.15, $CuSO_4.5H_2O$ 0.03, KI 0.03, $MnCl_2.4H_2O$ 0.12, $Na_2MoO_4.2H_2O$ 0.06, $ZnSO_4.7H_2O$ 0.12, $CoCl_2.6H_2O$ 0.15).

Do reactor descontínuo sequencial retirou-se um volume de lamas no fim da fase aeróbia para estudos em reactor descontínuo. As lamas são centrifugadas e ressuspensas em igual volume de meio mineral contendo um terço das concentrações de fosfatos e de fonte de carbono em termos de carência química de oxigénio (CQO), presentes no meio mineral. Em anaerobiose, acompanhou-se o processo de libertação de fosfato utilizando acetato, propionato e butirato como fontes de carbono.

2.2 - Métodos Analíticos

2.2.1- Preparação da amostra

Dois mililitros de amostra retirada de cada um dos reactores descontínuos, foram liofilizados. A amostra foi extraída com igual volume de clorofórmio com agitação vigorosa durante 20h. Procedeu-se à secagem da mesma sob corrente de gás inerte, à qual se seguiu secagem em estufa de vácuo até massa constante. O polímero obtido foi dissolvido em clorofórmio na concentração de 0.2 % (p/v).Antes da injecção procedeu-se a uma filtração prévia da solução de polímero por filtro de membrana de porosidade 0.2μm.

2.2.2 - GPC/SEC

Foi utilizado um equipamento HPLC (Waters) de baixa temperatura, com detector de índice de refracção diferencial, com termostatização externa. Usaram-se três colunas em série, (Waters Ultrastyragel), de porosidades 10^3Å, 10^4 Å e 10^6 Å. As colunas encontravam-se instaladas num forno termostatizado a 30ºC. Utilizou-se como fase móvel clorofórmio, com BHT (Butilhidroxiltolueno) como estabilizante e simultaneamente padrão interno, na concentração de 1,6g/l.

Foi utilizada calibração universal, a qual foi realizada com padrões monodispersos de poliestireno na gama de valores de $\overline{M}w$ $2x10^3$ a $4x10^6$ ($\overline{M}w$ - peso molecular médio em peso). A curva de calibração do poliestireno foi corrigida para o polihidroxibutirato através das contantes de Mark-HouwinK para os pares clorofórmio/estireno (K=0,0049 ml/g, a=0.78) e clorofórmio/polihidroxibutirato (K=0,0118 ml/g, a=0,78) [1].

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objectivo de se estudar o efeito da fonte de carbono no processo de libertação de fosfato em anaerobiose, foi alimentado um reactor descontínuo sequencial com uma mistura de acetato, propionato e butirato, em iguais concentrações em termos de CQO, a mesma que a empregue

para o reactor descontínuo sequencial. Deste reactor foram retiradas lamas para ensaios em descontínuo, e estudado o processo de libertação para cada um dos substratos independentemente. O melhor substrato para o processo de libertação de fosfato é o acetato, seguindo-se o propionato e butirato com valores muito próximos. O acetato conduz à formação de um polímero rico em hidroxibutirato e hidroxivalerato, o propionato produz preferencialmente hidroxivalerato e por ultímo o butirato forma quantidade neglegíveis de ambos. A quantidade total de polímero formado decresce no sentido acetato-propionato-butirato

Representou-se de forma gráfica a evolução da formação de polímero ao longo do tempo no processo biológico de remoção de fosfatos, em termos do valor de $\overline{M}w$ da fracção mais representativa (a que existe em maior quantidade no polímero formado).Na figura 1 apresentam-se estes valores quando se utilizaram três fontes de carbono separadamente, acetato, propionato e butirato.

Em relação aos ensaios em descontínuo na presença de quaisquer das três fontes de carbono, observou-se para além das cadeias de massa molecular média indicada no gráfico, a presença de cadeias de alto peso molecular que variavam de $1x10^6$ a $4x10^6$. Também em todos os ensaios com o decorrer do tempo constatou-se: a) a diminuição do tamanho médio das cadeias mais representativas. b) o aparecimento de diversas fracções de polímero de valor decrescente de peso molecular. Esta situação parece apontar para a ocorrência de fracionamento das cadeias de maior dimensão, as quais na ausência de fonte de carbono poderão ser degradadas para manter os microrganismos.

Na tabela I estão indicados os graus de polidispersão α ($\alpha = \overline{M}w / \overline{M}n$, em que $\overline{M}n$ é o peso molecular médio em peso) das amostras de polímero analisadas por GPC/SEC, para cada um dos ensaios considerados.

Como se conclui da análise da tabela estes valores traduzem a existência de cadeias lineares de polímero, bastante monodispersas. A baixa polidispersão observada significa que o polímero é bastante homogéneo, o que se reflecte na boa reprodutibilidade das suas propriedades físicas e consequentemente num maior interesse comercial para estes biopolímeros.

A ordem de grandeza dos pesos moleculares médios dos polímeros obtidos neste trabalho, a partir de lamas activadas é semelhante aos dos polímeros comerciais obtidos a partir de culturas puras, nomeadamente de *Alcaligenes* e *Pseudomonas oleovorans* [2]. Em relação aos polihidroxialcanoatos descritos na literatura não se encontra qualquer referência a estudos da evolução do tamanho de cadeia ao longo do processo de síntese microbiológica.

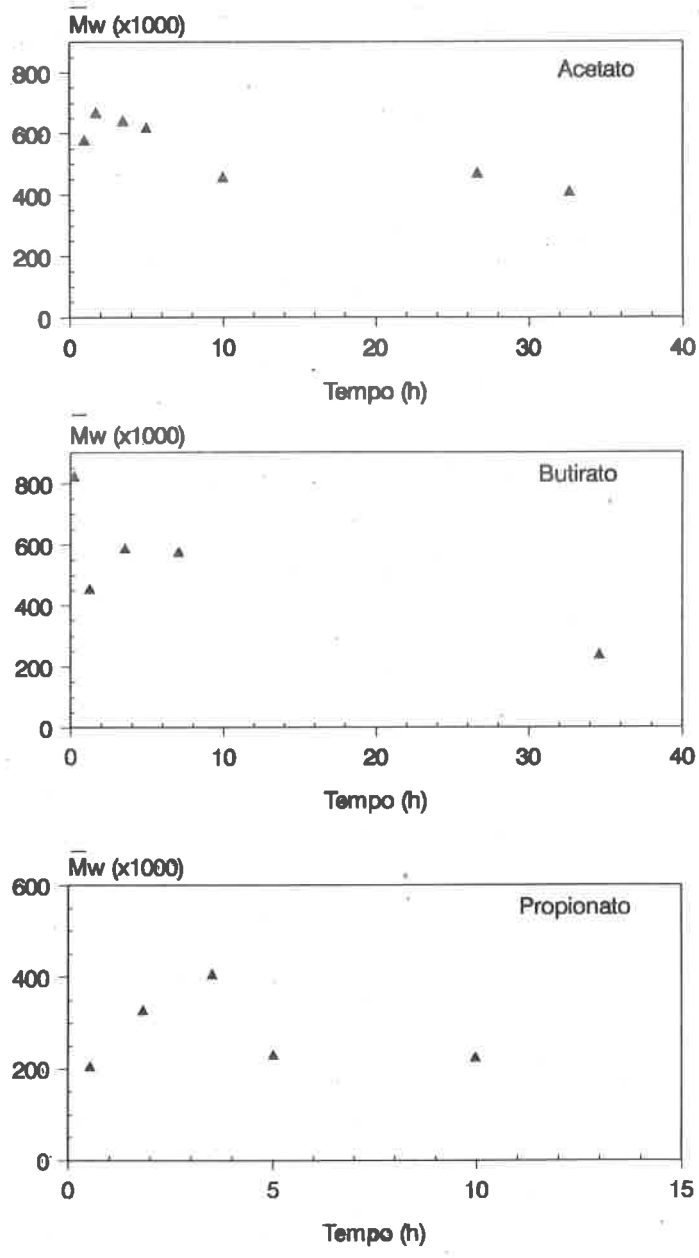


Fig. 1 - Variação de $\overline{Mw}$ ao longo do processo biológico de remoção de fosfatos, para ensaios realizados com diferentes fontes de carbono

Tab. I - Grau de polidispersão do polímero ao longo do tempo de ensaio, para várias fontes de carbono.

Ensaio	Tempo (h)	α
Acetato	1.0	2.8
	1.75	1.4
	3.5	1.7
	5.0	1.0
	10.0	1.7
	26.67	3.4
	32.67	1.5
Butirato	0.75	1.4
	1.75	1.8
	3.5	1.7
	10.1	12.6
	33.7	3.1
Propionato	0.55	1.1
	1.83	2.0
	3.52	1.3
	5.02	1.6
	9.98	2.0

Este estudo surge como consequência de um trabalho cujo objectivo estava centralizado na optimização de remoção de fósforo num processo de lamas activadas, tendo surguido a produção de polímero como fenómeno secundário. De facto, as condições experimentais utilizadas não foram optimizadas para a obtenção de elevadas eficiências de produção de polímero.

É expectavel que a eficiência de produção de polímero, bem como as características do mesmo, possam ser implementadas através de modificação das condições experimentais.

4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Kurata,M., Tsunashima, Y.1989. Viscosity-molecular weigh relationships and unperturbed dimensions of linear chains molecules, in *Polymer Handbook*, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Jhon Wiley & Sons, New York, pp VII/15, VII/24.

[2] Lafferty, R. M.; Korsatko, B. & Korsatko, W. 1988 Microbial production of poly-β-hydroxybutyric acid, in *Biotechnology*, Vol 6B, Special Microbial Processes, Ed. H. J. Rehm and G. Reed, Weinheim, UCH, pp.136-176.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UMA ETAR (ALBERGARIA-A-VELHA) COM UM SISTEMA DE LAGUNAGEM, ATRAVÉS DA ANÁLISE DAS COMUNIDADES DE MACROINVERTEBRADOS BENTÓNICOS - RESULTADOS PRELIMINARES

JESUS, T.[1], VIEIRA, N.[2]

Está-se a proceder à análise da qualidade da água nas várias fases de tratamento da E.T.A.R. de Albergaria-a-Velha, bem como do meio receptor (ribeira de Albergaria), com o objectivo de verificar a eficiência do sistema, e o impacte do efluente no meio receptor. O trabalho teve início em Julho de 1995 e são apresentados os resultados referentes aos meses de Julho e Outubro. São apresentados dados preliminares acerca da comunidade de macroinvertebrados bentónicos (principais unidades sistemáticas, índices de riqueza específica, diversidade e equitabilidade, variação espacio-temporal). É feita uma análise da variação da qualidade da água nos diferentes locais prospectados, definida com base nos valores obtidos para dois índices bióticos (Índice Biótico Extendido e Índice Biótico Global).

Palavras-chave: Macroinvertebrados bentónicos, ETAR, lagunagem, qualidade da água

INTRODUÇÃO

A ETAR de Albergaria-a-Velha, utiliza um sistema de lagoas de arejamento, tipo OMS-AEROLAK, com 4 lagoas: 2 lagoas arejadas, uma lagoa de sedimentação e uma lagoa de maturação, que também possui arejamento, precedidas por um sistema de gradagem para eliminação dos resíduos sólidos superiores a 20 mm de diâmetro. O esgoto tratado na ETAR provém da vila de Albergaria-a-Velha, sendo essencialmente de origem doméstica, embora com infiltrações de águas pluviais e de algumas águas residuais industriais, o que provoca variações sazonais acentuadas no seu caudal e na quantidade de matéria orgânica presente. Após o tratamento, é libertado na ribeira de Albergaria, que nasce na zona industrial de Albergaria-

[1] Aluna do Mestrado em Ecologia Aplicada da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
[2] Professora Auxiliar do Grupo de Zoologia-Antropologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - Praça Gomes Teixeira, 4050 Porto

a-Velha e desagua na Ribeira de Frias de Cima, afluente do rio Vouga, tratando-se de uma ribeira de pequeno caudal e sazonal.

Uma metodologia alternativa para o controle do funcionamento da ETAR, bem como do impacte ambiental do seu efluente no meio receptor, é o recurso a indicadores biológicos, através do cálculo de índices que se baseiam na diferente sensibilidade dos seres vivos face às condições ambientais. Uma das comunidades mais utilizadas para o cálculo destes índices, são os macroinvertebrados bentónicos, nomeadamente devido:

- a uma maior facilidade de amostragem e identificação
- ao longo período de vida aquático, que permite a detecção de situações de poluição, não só pontuais, mas também crónicas
- à sua fraca mobilidade, sendo assim bons indicadores do seu habitat
- à grande variedade de nichos ecológicos que ocupam

No intuito de se obter informação adicional, que permita interpretar melhor os resultados obtidos com os índices biológicos, procede-se igualmente à determinação de alguns parâmetros físico-químicos da água da ribeira de Albergaria.

Figura 1 - Bacia hidrográfica da Ribeira de Albergaria

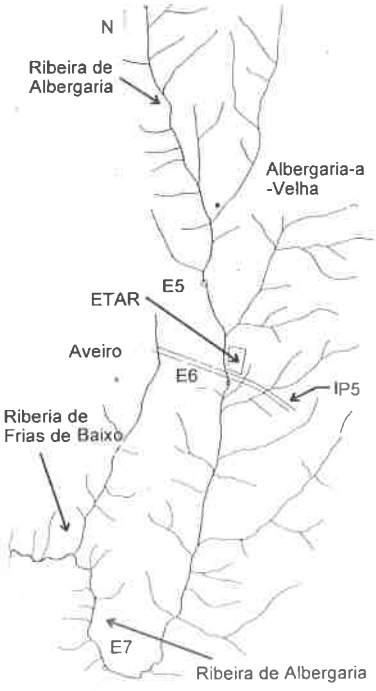


Figura 2 - Planta da ETAR de Albergaria-a-Velha

MATERIAL E MÉTODOS

A recolha das amostras utlizadas no presente trabalho foi efectuada nos meses de Julho e Outubro de 1995, nas quatro lagoas da ETAR (E1, E2, E3, E4) e em 3 locais da ribeira de Albergaria: um a montante da saída do efluente (E5), um alguns metros após a saída do efluente (E6), e outro alguns quilómetros a jusante (E7) (Figura 1 e 2). É de salientar que a não existência de quaisquer dados referentes ao ponto E7, em Julho, se deve ao carácter sazonal da ribeira e à ocorrência de um Verão extremamente seco, que provocou a quebra da continuidade do curso de água entre E6 e E7.

Para a amostragem dos macroinvertebrados bentónicos utiliza-se a rede de mão (De Pauw & Vanhooren,1983; Fontoura, 1985), com posterior lavagem, triagem e identificação dos indivíduos (cf. Standard Methods, 1992; Fontoura, 1985; Tachet,1980; Campaioli et al., 1994). Seguidamente, procede-se ao cálculo dos índices bióticos Global (AFNOR, 1985) e Extendido (Ghetti, 1986); dos índices de diversidade específica de Simpson e de Shannon & Weaver; dos índices de riqueza específica de Margaleff e de Menhinick; e do índice de equitabilidade de Pielou. (Reynolds, 1988)

Nem todos os indivíduos foram identificados até ao mesmo nível taxonómico, pois a sua identificação tem como finalidade, não tanto a caracterização das comunidades residentes, mas sobretudo a caracterização da qualidade biológica da água de cada um dos locais prospectados, por recurso ao cálculo de índices bióticos, em que os indivíduos são agrupados segundo unidades funcionais, isto é, grupos de seres vivos com valências ecológicas idênticas.

Procedeu-se à determinação dos seguintes parâmetros físico-químicos:

-pH, pelo método electrométrico, utilizando um aparelho pH Meter E 488 da Metrohm Herisau ou um pH Meter E 604 da mesma marca

-temperatura do ar e da água, com um termómetro de mercúrio, escala 1/10 de ºC

-condutividade da água, pelo método electrométrico, utilizando um aparelho portátil YSI Model 33 S-C-T-Meter

-nitratos, nitritos e fosfatos determinados segundo a técnica descrita por StricKland & Parsons, 1968,

-alcalinidade, determinada segundo a técnica descrita por Welch, 1948

-CBO_5, oxigénio e salinidade, pelas técnicas descritas de cf. Standard Methods, 1992·

-amónia pelo método de Koroleff,1970

RESULTADOS

Tabela I - Composição da comunidade de macroinvertebrados bentónicos nos vários pontos de amostragem em Julho de 1995 (número de indivíduos)

Unidades sistemáticas	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Nematoda	0	0	0	0	0	0
Glossiphonia sp.	0	0	0	0	1	0
Limnatis sp.	0	0	0	0	0	0
Oligochaeta	239	727	28	0	4	31
Ancylus sp.	0	0	0	0	14	0
Bithynia sp.	0	0	0	0	14	0
Lymnaea sp.	0	0	0	0	211	2
Physa sp.	109	73	6	0	192	20
Pisidium sp.	0	0	0	0	5	0
Planorbis sp.	0	0	0	0	0	0
Asellus sp.	0	0	0	0	0	0
Baetis sp.	0	0	0	0	0	0
Boyeria sp.	0	0	0	0	2	0
Cordulegaster sp.	0	0	0	0	0	0
Hemianax sp.	0	0	0	0	0	0
Lestes sp.	0	0	0	0	0	0
Anisops sp.	0	0	0	1	0	0
Gerris sp.	0	0	0	0	7	0
Hebrus sp.	623	1062	1098	71	0	0
Hydrometra sp.	0	0	0	0	1	1
Nepa sp.	0	0	0	0	1	0
Notonecta sp.	0	0	0	0	11	0
Sialis sp.	0	0	0	0	0	0
DYTISCIDAE	33	0	0	0	0	0
ELMIDAE	3	0	0	0	0	0
GYRINIDAE	0	0	0	1	0	0
HYDROCHIDAE	0	0	0	0	0	0
HYDROPHILIIDAE	41	50	33	0	0	1
HELICOPSYCHIDAE	0	0	0	0	0	0
LETOCERIDAE	0	0	0	0	0	0
ATHERICIDAE	0	0	0	0	0	0
CHIRONOMIDAE	733	156	17	1130	49	858
CULICIDAE	897	3	0	0	0	944
PSYCHODIDAE	14	7	0	0	0	0
PTYCHOPTERIDAE	8	0	0	0	0	0
SIMULIIDAE	0	0	0	0	0	0
SYRPHIDAE	2	47	47	0	0	0
Total	**2702**	**2125**	**1229**	**1203**	**512**	**1857**

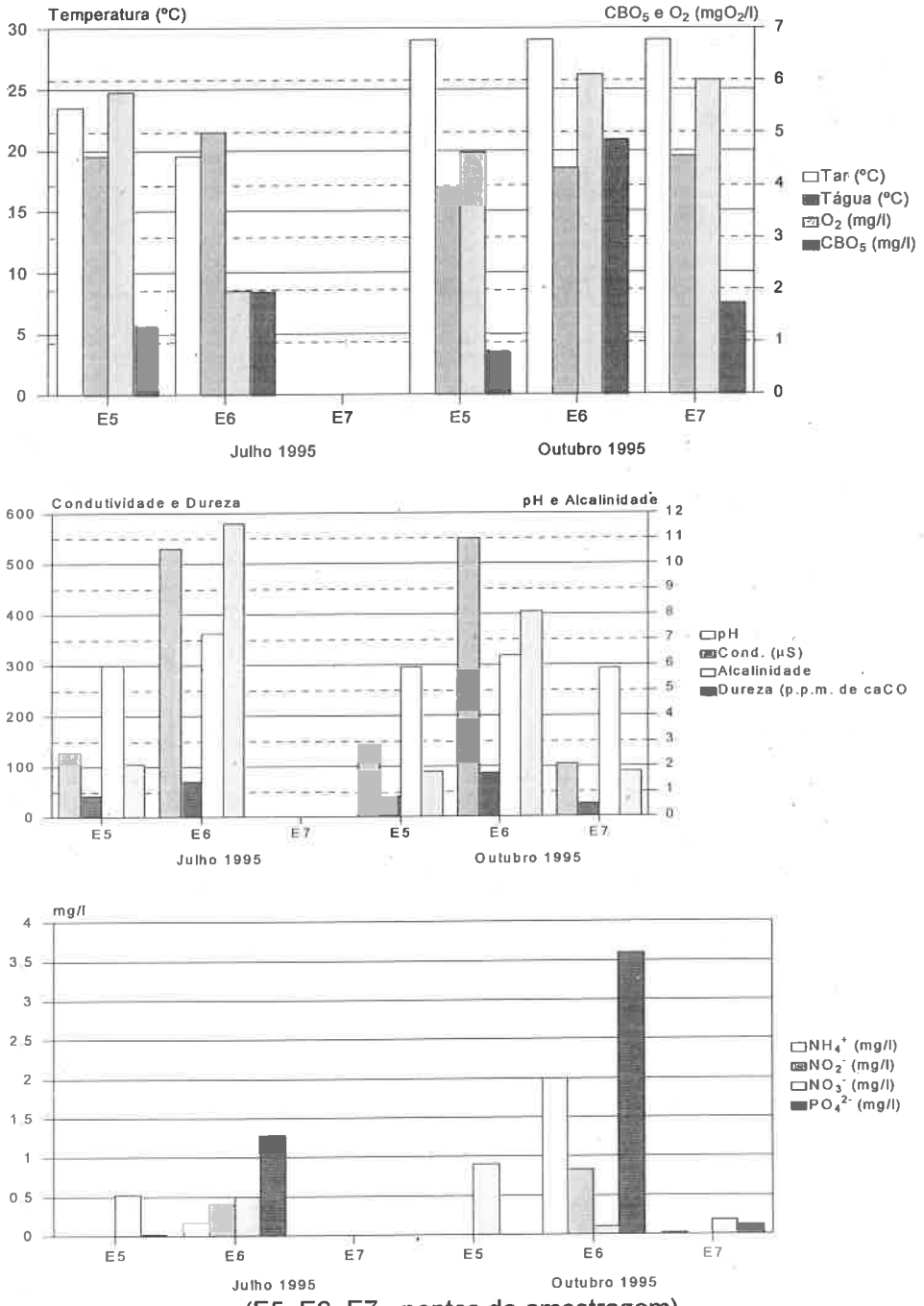
(E1, E2, E3, E4, E5, E6 - pontos de amostragem)

Tabela II - Composição da comunidade de macroinvertebrados bentónicos nos vários pontos de amostragem em Outubro de 1995 (número de indivíduos)

Unidades sistemáticas	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Nematoda	0	0	0	0	0	201	0
Glossiphonia sp.	0	0	0	0	0	2	19
Limnatis sp.	0	0	0	0	0	0	1
Oligochaeta	12	91	361	0	156	607	14
Ancylus sp.	0	0	0	0	0	0	0
Bythinia sp.	0	0	0	0	2	0	0
Lymnaea sp.	0	0	0	0	134	1	2
Physa sp.	11	42	4	0	15	124	12
Pisidium sp.	0	0	0	0	4	0	277
Planorbis sp.	0	0	0	0	0	0	1
Asellus sp.	0	0	0	0	0	0	4
Baetis sp.	0	0	0	0	0	1	0
Boyeria sp.	0	0	0	0	0	0	0
Cordulegaster sp.	0	0	0	0	1	0	0
Hemianax sp.	0	0	0	3	0	0	0
Lestes sp.	0	0	0	0	5	5	4
Anisops sp.	0	0	0	11	0	0	0
Gerris sp.	0	0	0	0	0	0	0
Hebrus sp.	0	440	232	0	0	0	0
Hydrometra sp.	0	0	0	0	0	0	0
Nepa sp.	0	0	0	0	0	0	0
Notonecta sp.	0	0	0	0	0	0	0
Sialis sp.	0	0	0	0	0	0	6
DYTISCIDAE	0	0	0	0	0	0	2
ELMIDAE	0	0	0	0	0	0	0
HYDRAENIDAE	0	0	0	0	0	0	0
HYDROCHIDAE	0	1	1	0	0	0	0
HYDROPHILIIDAE	0	1	0	0	0	0	0
HELYCOPSYCHIDAE	0	0	0	0	0	0	1
LEPTOCERIDAE	0	0	0	0	0	0	3
ATHERICIDAE	0	0	0	0	1	0	5
CHIRONOMIDAE	13	367	129	1897	42	1001	226
CULICIDAE	14	0	0	0	0	528	0
PSYCHODIDAE	3	2	2	0	0	0	0
PTYCHOPTERIDAE	0	0	1	0	0	0	0
SIMULIDAE	0	0	0	0	0	1	0
SYRPHIDAE	1	2	81	0	0	0	0
Total	**54**	**946**	**811**	**1911**	**360**	**2471**	**577**

(E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 - pontos de amostragem)

Fig. 3 - Variação dos parâmetros físico-químicos ao longo da ribeira de Albergaria-a-Velha em Julho e Outubro de 1995



(E5, E6, E7 - pontos de amostragem)

Tabela III - Índices biológicos calculados para avaliação da qualidade da água em Julho de 1995

		E1	E2	E3	E4	E5	E6
Riqueza	N	11	8	6	4	13	7
	Margalef	1.27	0.91	0.70	0.42	1.92	0.80
	Menhinick	0.21	0.17	0.17	0.12	0.57	0.16
Diversidade	Simpson	0.25	0.37	0.80	0.89	0.32	0.47
	Shannon & Weaver	1.58	1.22	0.49	0.24	1.44	0.83
Equitabilidade	Pielou	0.66	0.59	0.28	0.17	0.56	0.43
Índices bióticos	I.B.Global	5	4	3	2	5	4
	I.B.Extendido	6	5	5	4	6	5

(E1, E2, E3, E4, E5, E6 - pontos de amostragem)

Tabela IV - Índices biológicos calculados para avaliação da qualidade da água em Outubro de 1995

		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Riqueza	N	6	8	8	3	9	11	16
	Margalef	1.25	1.02	1.05	0.26	1.36	1.28	2.36
	Menhinick	0.82	0.26	0.28	0.07	0.47	0.22	0.67
Diversidade	Simpson	0.20	0.38	0.31	0.99	0.34	0.28	0.38
	Shannon & Weaver	1.59	1.13	1.30	0.05	1.28	1.43	1.27
Equitabilidade	Pielou	0.88	0.54	0.62	0.04	0.58	0.59	0.46
Índices bióticos	I.B.Global	3	4	4	2	4	5	8
	I.B.Extendido	5	5	5	4	5	6	8

(E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 - pontos de amostragem)

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Da observação das Tabelas I e II, verifica-se que entre Julho e Outubro não existem grandes variações quanto à composição das comunidades de macro-invertebrados bentónicos nos vários locais analisados. Há apenas um taxon comum a todos os locais prospectados (CHIRONOMIDAE), o que pode ser explicado pela sua grande adaptabilidade a diferentes nichos ecológicos e pela grande diversidade de organismos encontrados nesta família (Tachet et al., 1980; Fitter & Manuel, 1994; Chinery, 1992).

Pela análise dos resultados dos pontos relativos à ETAR, verifica-se que tanto em Julho como em Outubro existe uma quase identidade nos grupos mais abundantes (Oligochaeta, *Physa* sp., *Hebrus* sp. e CHIRONOMIDAE), sendo praticamente os mesmos nas três primeiras lagoas (E1, E2, E3) e mais escassos na última, onde os CHIRONOMIDAE se destacam como grupo dominante.

Relativamente à variação espacial destas comunidades na ribeira de Albergaria, verifica-se um decréscimo no número de unidades sistemáticas representadas (pelo menos em Julho) quando se passa de E5 para E6, o que poderá ser explicado pela recepção do efluente da ETAR. Em E7 verifica-se um aumento no número de grupos faunísticos presentes, o que pode corresponder a uma recuperação da qualidade ecológica do curso de água.

Os resultados apresentados na tabelas III e IV, relativos aos diversos índices biológicos, podem apresentar-se como controversos, uma vez que, na ETAR, os seus valores decrescem com o tratamento sofrido pelo efluente. Este facto pode, no entanto, ser explicado tendo em atenção o significado ecológico da presença de determinados grupos faunísticos, como é o caso de PSYCHODIDAE, PTYCHOPTERIDAE e SYRPHIDAE, característicos de águas com elevado grau de poluição, como por exemplo, filtros de canos de esgoto (Tachet et al., 1980; Fitter & Manuel, 1994; Chinery, 1992). No entanto, estes grupos estão ausentes na lagoa de maturação (E4), que embora possua uma pequena diversidade, possui representantes de *Hemianax* sp. e *Anisops* sp., grupos típicos de nichos ecológicos com melhor qualidade.

Na ribeira de Albergaria é de salientar a qualidade da água atingida em E7, aparecendo representados alguns grupos que possuem uma grande sensibilidade à poluição (HELICOPSYCHIDAE e LEPTOCERIDAE). Relativamente aos pontos E5 e E6, os valores dos índices biológicos, em Outubro, remetem para uma qualidade de água, em E5, inferior a E6 (Tabela IV); no entanto, as diferenças na abundância de grupos como Oligochaeta, *Physa* sp. e CHIRONOMIDAE, bem como a ausência de CULICIDAE em E5, grupos estes que possuem menores exigências em termos de qualidade de água. (Tachet et al., 1980; Fitter & Manuel, 1994; Chinery, 1992)

Da análise ddos dados apresentados na Figura 3, é evidente a acção poluente da descarga do efluente da ETAR na ribeira de Albergaria, e também a recuperação por ela sofrida á medida que o efluente vai sendo processado no ecossistema. Isto parece indicar que o impacte da descarga não é muito elevado, tendo a ribeira capacidade para o absorver. Observa-se ainda que há um paralelismo entre os resultados obtidos por análise destes parâmetros e os referentes aos índices biológicos.

Os resultados obtidos até ao momento sugerem a necessidade de um prosseguimento do trabalho, pelo menos durante um ciclo anual, bem como de uma aferição das técnicas de amostragem e processamento dos dados, para o sistema em questão.

Sintetizando, poder-se-á dizer que embora a eficiência da ETAR possa não ser completa, esta reduz consideravelmente o impacte que teria a descarga de um esgoto em bruto, num curso de água que, numa parte do ano, é formado, quase exclusivamente, pelo seu efluente, e cuja água é de grande importância para a população local, de cariz fortemente agrário, logo com grandes necessidades de água para rega.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se aos Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento da Câmara Municipal de Albergaria-a-Velha, na pessoa do Sr. Engº. Paulo Elísio, as facilidades concedidas e a cedência de informações técnicas, de grande importância para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFNOR, 1985. Essais de Eaux. Détermination de l'Indice Biologique Global (IBG), 1ª ed. T90-350.

CAMPAIOLI, S., GHETTI, P. F., MINELLI, A., RUFFO, S., 1994. *Manuale per il Reconoscimento dei Macroinvertebrati delle Acque Dolci Italiane*, Vol. I. Provincia Autonoma di Trento.

CHINERY, M., 1992. *Insectes d'Europe*, 1ª ed., Bordas Paris.

DE PAUW, N. and VANHOOREN, G., 1983. Methods for biological quality assessmente of Watercourses in Belgium. *Hydrobiologia* **100.**

FITTER, R. & MANUEL, R., 1994. *Collins Photo Guide to Lakes, Rivers streams & Ponds of britain & North-West Europe*, 1ª ed., Harper Collins Publishers.

FONTOURA, a. P., 1985. *Manual de Vigilância da Qualidade das Águas Superficiais (Avaliação Biológica da Qualidade da Água).*

Publicações do Instituto de Zoologia "Dr. Augusto Nobre", Faculdade de Ciências do Porto, Porto.

FRANSON, M. A., 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed.. American Public Health Association, USA.

LUDWIG, J. A. and REYNOLDS, J. F., 1988. *Statistical Ecology*, A primer on methods and computing. John Wiley & Sons, Inc, New York.

TACHET, H., BOURNARD, M. et RICHOUX, Ph., 1980. *Introduction à létude des Macroinvertebrés des Eaux Douces (Systemátiques Élementaire et Aperçu Ecologique)*. Université Lyon et Association Française de Limnologie.

ESTUDO DA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO HETEROTRÓFICA POR *ALCALIGENES DENITRIFICANS*

J. AZEREDO[1], R. OLIVEIRA[2]

RESUMO

Os processos mais comuns de eliminação biológica de compostos azotados, compreendem uma 1ª fase de nitrificação aeróbia, seguida de uma fase de desnitrificação anaeróbia. O presente trabalho teve como objectivo estudar a capacidade de nitrificação e desnitrificação heterotrófica simultânea do *Alcaligenes denitrificans*. Uma das vantagens deste microrganismo é crescer em meio orgânico simples, bastando-lhe o citrato como fonte de carbono. Os ensaios efectuados permitiram concluir que o *Alcaligenes denitrificans* consegue desnitrificar em condições não anaeróbias, mas com uma concentração residual de oxigénio baixa. Relativamente à capacidade nitrificante, esta só é possível se o meio for suplementado com iões nitrito e/ou nitrato. Os rendimentos de remoção simultânea de amónia e de nitrito e nitrato foram de cerca de 53%. O rendimento de desnitrificação atinge 60 a 70%, a que corresponde uma taxa de consumo total de azoto entre 90 a 97%.

Palavras chave: nitrificação heterotrófica, desnitrificação, *Alcaligenes denitrificans*.

1 - INTRODUÇÃO

O grande aumento das emissões de compostos azotados, bem como os efeitos nefastos que estes provocam na saúde humana e nos habitat naturais, tem levado a um crescente interesse na procura de soluções tendentes à eliminação destes compostos [1,2]. Existem processos físico-químicos que se destinam à remoção de compostos azotados de efluentes líquidos. Os processos físico-químicos são pouco específicos e têm baixos rendimentos relativamente aos processos biológicos [1].

1 - Estudante de Doutoramento, Universidade do Minho, Dep. de Engenharia Biológica, 4709 Braga
2 - Prof. Auxiliar, Universidade do Minho, Dep. de Engenharia Biológica, 4709 Braga codex. Tel: 053-604409; Fax: 053-604413; e-mail: roliveira@ci.uminho.pt.

A eliminação biológica utiliza bactérias nitrificantes que actuam em condições aeróbias, oxidando azoto amoniacal, nitrito e/ou nitrato e bactérias desnitrificantes que seguem um processo anaeróbio para reduzir o azoto oxidado a compostos gasosos. Estas formas de eliminação implicam sistemas de tratamento bastante complexos. No sentido de diminuir a complexidade destes sistemas de tratamento, têm sido estudadas novas alternativas, que passam pela utilização de microrganismos nitrificantes e desnitrificantes heterotróficos. *Thiosphaera pantotropha*, *Alcaligenes faecalis* e *Pseudomonas denitrificans*, são algumas das bactérias capazes de converter o azoto amoniacal em N_2. Estes microrganismos além de utilizarem compostos azotados no seu metabolismo, degradam também a matéria orgânica, o que constitui uma grande vantagem em relação aos nitrificantes tradicionais. [1,2,4].

A grande maioria dos nitrificantes heterotróficos habita no solo, sendo os grandes responsáveis pela acumulação de nitrato em solos cujas condições (baixo pH e baixa pO_2) não permitem a existência de nitrificantes autotróficos [2]. Os nitrificantes heterotróficos mais activos são bactérias do género *Acaligenes* isoladas do solo [6]. A capacidade nitrificante é atribuída às espécies *Alcaligenes faecalis* e *Alcaligenes denitrificans*. A nitrificação desempenhada por estas duas bactérias só é possível na presença de uma fonte de azoto (p.ex. amónia) e uma fonte de carbono (p. ex. citrato) [1,2,4,6].

Os produtos resultantes da oxidação de compostos azotados são: NO_2^-, NO_3^- e N_2O que se acumulam durante a fase exponencial de crescimento. A produção de compostos gasosos azotados por *Alcaligenes denitrificans* resulta de um processo de desnitrificação em que nitrito e nitrato são utilizados como aceitadores finais de electrões [1]. As taxas relativas de nitrificação e desnitrificação dependem da pressão de O_2. O nitrito compete com o oxigénio pela remoção de electrões, pelo que a pO_2 é critica na produção dos compostos gasosos azotados [2].

Este trabalho teve por objectivo o estudo da capacidade nitrificante e desnitrificante de *Alcaligenes denitrificans*.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

Crescimento e manutenção de culturas: *Alcaligenes denitrificans* ATCC15173, foi cedida pela Colecção Espanhola de Culturas. As células foram conservadas a 4ºC em placa de agar inclinado com meio de extracto de carne.

Fermentações batch: as culturas Batch foram efectuadas em fermentadores de 2 l equipados com uma sonda de pH, uma camisa de aquecimento, um agitador magnético e uma sonda de oxigénio. O arejamento foi feito a partir de um difusor de ar mergulhado no fermentador. A temperatura foi fixada a 24ºC por uma camisa de aquecimento. O controlo de pH foi efectuado automáticamente pela adição de HCl 0.1M quando o pH excedia 7.0.

Meio de cultura: *Alcaligenes denitrificans* cresceu a 24ºC num meio de citrato mínimo, composto por 9.27 g/l K_2HPO_4, 1.82 g/l KH_2PO_4, 1.48 g/l citrato de tri-potássio di-hidratado, 0.0273 g/l de $Na_2MoO_4.2H_2O$, 0.0055 g/l $FeSO_4$, 0.000909 g/l de $MnCl_2$, 0.00545 g/l de $CaCl_2$ e 0.2 g/l de $MgSO_4$. Este meio foi ainda suplementado com uma fonte de azoto, que variou em todos os ensaios (Tabela I).

Tabela I: Condições de operação dos fermentadores:

Fermentação nº	$(NH_4)_2SO_4$ (g/l)	KNO_3 (g/l)	$NaNO_2$ (g/l)	Arejamento
1	0,96	-	-	abundante
2	0,42	-	-	nulo
3	-	0,76	-	nulo
4	-	-	0,75	nulo
5	-	0,60	0,40	nulo
6	0,45	0,37	0,16	nulo
7	0,30	0,37	0,20	abundante

Monitorização do sistema: O sistema foi monitorizado periodicamente, de modo a se obter um perfil de evolução de biomassa, amónia, nitrito e nitrato.

2.1 - Métodos analíticos

Determinação da biomassa: a determinação da biomassa, foi feita por espectrofotometria de vísivel a 660nm.

Determinação da amónia: a determinação da concentração de azoto amoniacal foi feita utilizando um eléctrodo selectivo de amónia.

Determinação de nitrato: a determinação de nitrato foi feita por espectrofotometria de UV a 220nm, com um tratamento prévio das amostras com 2 volumes de ácido amido-sulfâmico para que todo o nitrito seja removido, uma vez que este composto também absorve a 220nm.

Determinação de nitrito: a determinação de nitrito foi feita recorrendo ao método colorimétrico da sulfanilamida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaios de nitrificação

A estirpe bacteriana estudada, revelou capacidade de utilizar o citrato como fonte de carbono, o que constitui uma grande vantagem dado ser uma fonte de carbono não muito dispendiosa. Foi demonstrado por Papen e outros autores que *Alcaligenes denitrificans* (DSM 30030) é capaz de crescer em meio AC, acumulando nitrito e nitrato durante a fase exponencial de crescimento. Nos ensaios de nitrificação efectuados, não se verificou actividade nitrificante em meio sem arejamento (Fig.1), sendo a amónia degradada utilizada, somente, como fonte de azoto para o crescimento.

Quando o meio é intensamente arejado, verifica-se alguma acumulação de nitrato durante a fase exponencial (Fig.2). Como não foi detectada a presença de nitrato nos dois ensaios efectuados, o processo de nitrificação desempenhado por esta bactéria nas condições dos ensaios resulta somente na oxidação de amónia a nitrato, ao contrário de outros nitrificantes heterotróficos que oxidam amónia a óxido nitroso e nitrito [6,7,8].

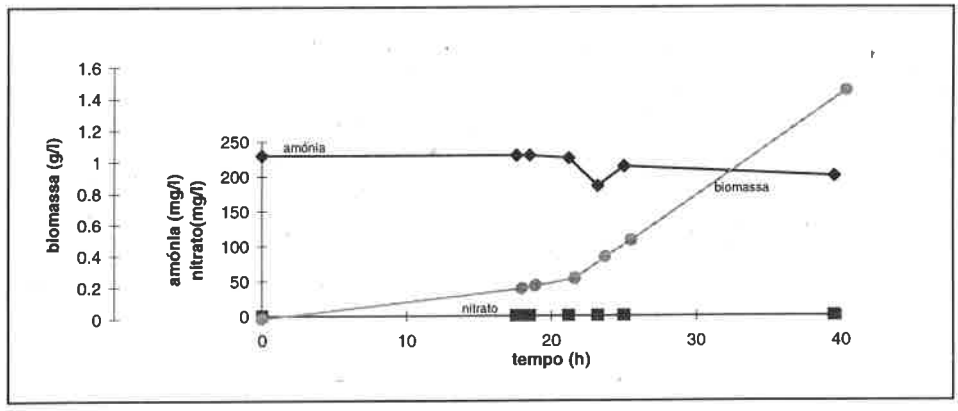


Figura1 - Perfis de biomassa, amónia, nitrito e nitrato registados em meio AC sem arejamento.

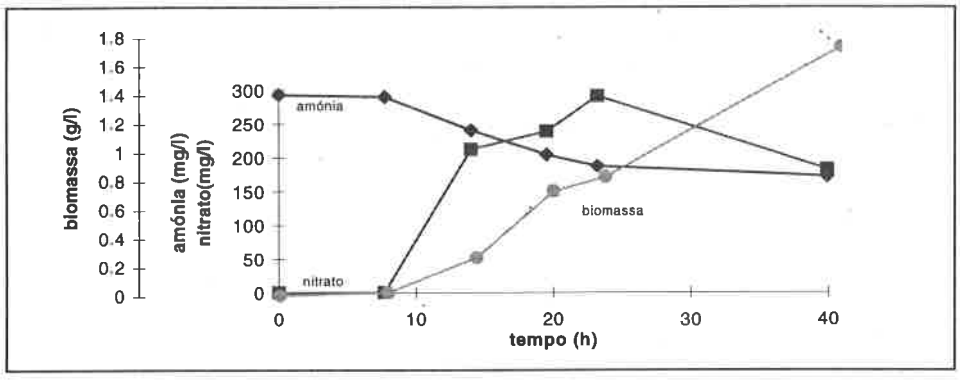


Fig 2 - Perfis de biomassa, amónia, nitrito e nitrato registados em meio AC com arejamento.

Embora tenha ocorrido oxidação da amónia a nitrato em meio AC arejado, a taxa de nitrificação nas condições do ensaio, foi muito baixa (Tabela II).

Tabela II: Tabela comparativa dos resultados obtidos nos ensaios de nitrificação.

meio fementação [NH3] (mg/l)	μmáx (h^{-1})	% azoto nitrificado	% azoto consumido
293	0,07	16,4	41,7
230	0,18	0	12,9

Ensaios de desnitrificação

A desnitrificação foi estudada em meio de citrato mínimo suplementado com compostos oxidados de azoto. Todas as fermentações foram efectuadas em vasos fechados, sem arejamento e com controlo de temperatura a 24 ºC.

Alcaligenes denitrificans foi capaz de crescer neste meio, utilizando o nitrato como fonte de azoto, apresentando uma taxa específica de crescimento ligeiramente inferior às taxas específicas de crescimento atingidas em meio AC (Tabela II). Como a quantidade de nitrato consumido foi superior às necessidades de azoto para o crescimento e se verificou a acumulação de nitrito no meio (Fig.3), pode concluir-se que a bactéria exerceu uma actividade desnitrificante. Na Figura 3 pode observar-se, uma diminuição da concentração de nitrato no final do periodo de latência, sem se registar a presença de nitrito, indicando que não ocorreu a redução do nitrato a nitrito neste período devendo-se a diminuição de nitrato, à incorporação de azoto na biomassa. Nesta fase da fermentação o oxigénio residual é suficiente para assegurar o processo respiratório. Quando a concentração de oxigénio

dissolvido se torna deficiente, o nitrato passa a ser o aceitador final, reduzindo-se a nitrito. Papen e outros autores provaram que os compostos gasosos se formam por redução do nitrito. Os meios disponíveis não permitiram determinar a origem destes compostos, contudo verificou-se uma acentuada diminuição do azoto total na presença de nitrito.

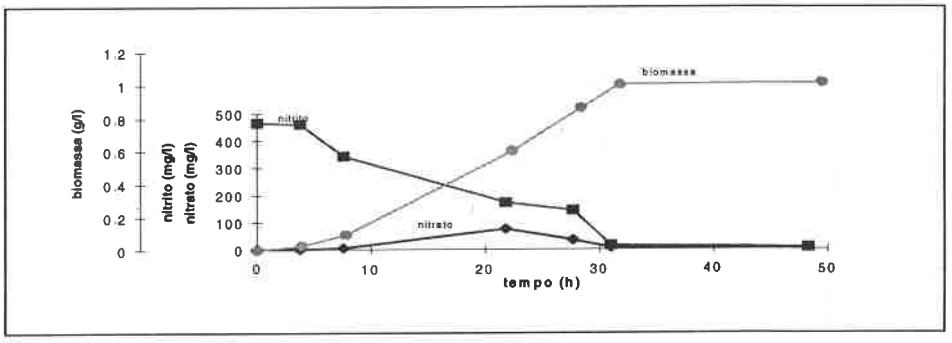


Figura 3 - Perfis de biomassa, nitrito e nitrato registados durante a fermentação em meio citrato suplementado com 0,760 g/l KNO_3.

Num meio suplementado somente com nitrito, verificou-se que a máxima diminuição de azoto total ocorre entre as 7 e as 27 horas de fermentação. Neste intervalo de tempo registou-se uma grande diminuição na concentração de nitrito (Fig.4), enquanto que a concentração de nitrato aumenta. A utilização de nitrito como aceitador final de electrões, reduzindo-se a compostos gasosos poderá estar na origem deste facto. O perfil de concentração de biomassa observada neste ensaio, apresenta dois períodos exponenciais de crescimento, intervalados por um período de biomassa estável. Durante o primeiro intervalo de crescimento a concentração de nitrito diminui e começam a aparecer nitrato no meio. O consumo de nitrato inicia-se durante o segundo período de crescimento, registando-se um ligeiro aumento da concentração de nitrito devido à utilização de nitrato como aceitador final. Quando no meio está presente apenas nitrato, a curva de crescimento exibe uma período de latência seguido de uma fase exponencial de crescimento (Fig.3). A diauxia verificada no meio suplementado com nitrito (Fig.4) pode explicar-se pela necessidade de adaptação da bactéria ao meio modificado pelo aparecimento de nitrato. Este facto sugere que o processo de redução de nitrato é sequencial, i.e. inicialmente o nitrato é reduzido a nitrito, que por sua vez é utilizado como aceitador final, convertendo-se em compostos gasosos. Se estiver presente nitrato no meio de fermentação então todo o processo é estimulado. Se somente existir nitrito apenas uma parte da via é induzida.

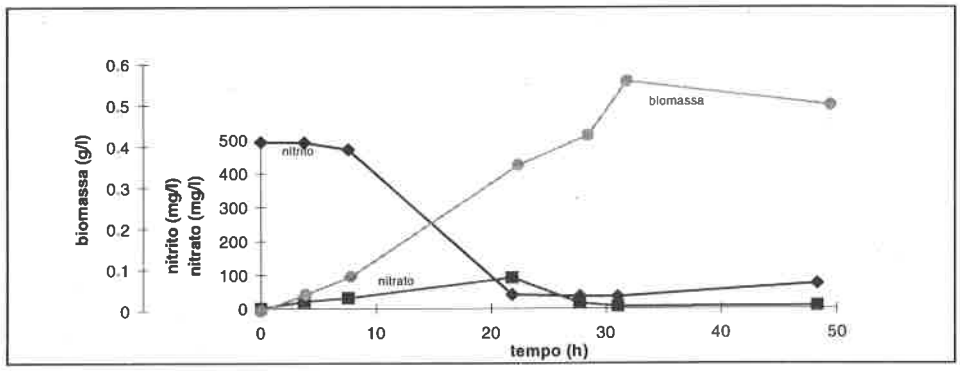


Fig 4 - Perfis de biomassa, nitrito e nitrato registados durante a fermentação em meio citrato suplementado com 0,75 g/l de $NaNO_2$.

Os ensaios até agora efectuados, permitiram verificar que *Alcaligenes denitrificans*, utiliza as duas formas oxidadas de azoto como fontes de azoto e como aceitadores finais de electrões. Se ambas as formas de azoto estiverem presentes no meio em proporções iguais (Fig.5), verifica-se um decréscimo inicial da concentração de nitrato, sugerindo que estes são preferencialmente utilizados como fonte de azoto e como aceitadores finais de electrões. A diminuição da concentração de nitrato acompanha um aumento da concentração de nitrito, provavelmente devido à redução de nitrato a nitrito, quando utilizado como aceitador final de electrões.

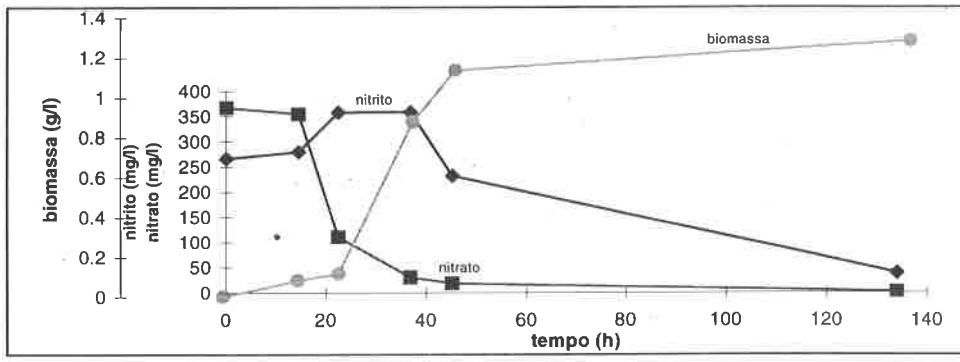


Fig 5 - Perfis de biomassa, nitrito e nitrato registados durante a fermentação em meio citrato suplementado com 0,60 g/l KNO_3 e 0,40 g/l $NaNO_2$.

A quantidade de azoto desnitrificada nos três ensaios de nitrificação foi aproximadamente a mesma (Tabela III)

Tabela III: Tabela comparativa dos resultados obtidos nos ensaios de desnitrificação.

Meio $[NO_3^-]$	fermentação $[NO_2^-]$	µmáx (h^{-1})	% Azoto desnitrificado	% Azoto consumido
466	-	0,09	63,2	96,6
	500	0,15 e 0,08	72,7	91,8
184	133	0,09	65,3	92,5

Ensaios de nitrificação e desnitrificação simultânea.

Os estudos de nitrificação e desnitrificação simultânea, efectuaram-se em meio AC suplementado com nitrato e nitrito. Estudou-se também o efeito do arejamento no processo de desnitrificação, operando um dos fermentadores sem fornecimento de ar e arejando intensamente o outro vaso de fermentação.

Na Figura 6 encontra-se representado o perfil de biomassa, nitrito, nitrato e amónia obtidos em meio AC suplementado com nitrito e nitrato, num fermentador não arejado. O comportamento do nitrito e nitrato registado, foi semelhante ao verificado nos ensaios de desnitrificação (Fig.3). A percentagem de azoto amoniacal consumida neste ensaio foi 52,5% (Tabela IV), este valor é superior ao obtido nos ensaios de nitrificação. Este facto sugere que a presença de espécies oxidadas de azoto no meio, pode estimular a processo de nitrificação.

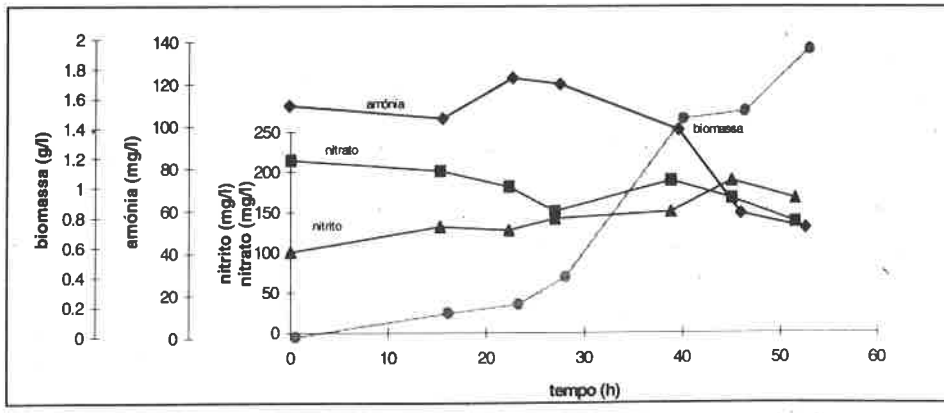


Figura 6: Perfis de biomassa, nitrito, nitrato e amónia registados durante a fermentação em meio AC (0,45 g/l $(NH_4)_2SO_4$) não arejado suplementado com 0,36 g/l KNO_3 e 0,16 g/l $NaNO_2$.

O oxigénio é um factor limitante do processo de desnitrificação [2], Anderson e outros autores, verificaram que *A. faecalis* só é capaz de desnitrificar eficientemente em pO_2 dissolvidas inferiores a 50% da saturação do ar.

Fez-se crescer *Alcaligenes denitrificans* em meio AC suplementado com nitrito e nitrato e fortemente arejado, os resultados são apresentados na Figura 7.

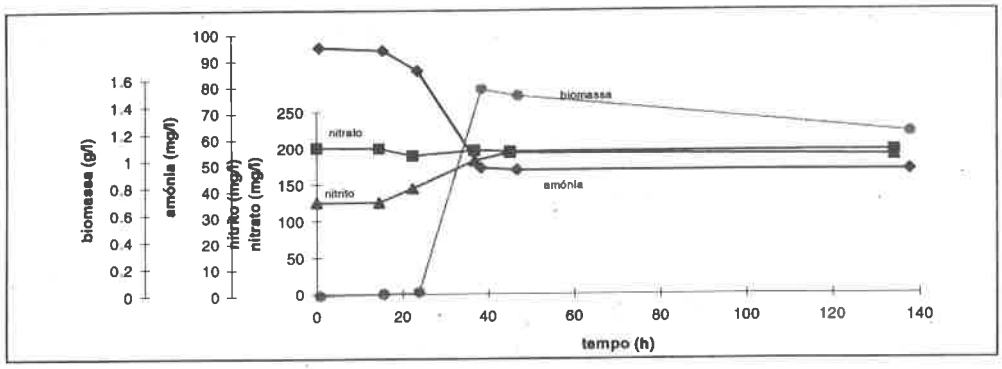


Figura 7: Perfis de biomassa, nitrito, nitrato e amónia registados durante a fermentação em meio AC (0,30 g/l $(NH_4)_2SO_4$) não arejado suplementado com 0,37 g/l KNO_3 e 0,30 g/l $NaNO_2$.

Verifica-se que a concentração de nitrito e nitrato permanece praticamente constante, o que indica que estes compostos não foram utilizados pela bactéria nem como fonte de azoto nem como aceitadores finais de electrões. O processo de desnitrificação foi portanto inibido pela presença de oxigénio.

Tabela IV: Tabela comparativa dos resultados obtidos nos ensaios de nitrificação e desnitrificação simultânea.

fermentação			μmáx	% N-NH_3	% N-NO_3^- e N-NO_2
[NH_3]	[NO_3^-]	[NO_2^-]	h^{-1}	consumido	consumido
116,0	220,8	106,7	0,11 e 0,04	52,5	52,5
95,4	184,0	133,4	0,29	49,5	0

CONCLUSÕES

Os sistemas tradicionais de eliminação biológica de compostos azotados, são bastante complexos envolvendo vários microrganismos que se desenvolvem em diferentes condições de operação. A implementação de

sistemas que operem com um só microrganismo capaz de remover a matéria orgânica, oxidar amónia e reduzir nitrato pode apresentar inúmeras vantagens.

A taxa de crescimento de *Alcaligenes denitrificans* em meio AC mostrou ser três vezes superior ao crescimento típico dos nitrificantes autotróficos, contudo as percentagens de nitrificação verificadas foram bastante inferiores às percentagens de nitrificação atingidas nos sistemas tradicionais.

Conseguiram-se percentagens de remoção de amónia superiores em meios anóxicos suplementados com nitrito e/ou nitrato. A bactéria estudada demonstrou capacidade de crescer em meios de citrato suplementados com nitrito e/ou nitrato como única fonte de azoto. Em condições anóxicas, estes compostos oxidados foram utilizados como aceitadores finais de electrões, reduzindo-se a compostos gasosos azotados por um processo de desnitrificação.

A desnitrificação afigurou-se como um processo sequencial em que primeiro o azoto amoniacal é convertido em nitrito e este é reduzido a compostos gasosos. Na presença de nitrito e ausência de nitrato, apenas é estimulada a parte da via desnitrificante responsável pela redução do nitrito.

O oxigénio revelou ser um factor inibitório da desnitrificação, competindo com as espécies oxidadas de azoto pela remoção de electrões.

A eficácia demonstrada pela bactéria estudada na remoção de amónia em ambiente anóxico utilizando o nitrato e/ou nitrito como aceitadores finais, o seu elevado crescimento em meios com amónia e a não necessidade de controlo de pH, constituem grandes vantagens em relação aos demais nitrificantes autotróficos e desnitrificantes. Seria pois interessante aproveitar estas potencialidades para implementar sistemas de tratamento que operem com este microrganismo.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] - ANDERSON, I. 1993 A comparison of NO and N_2O production by autotrophics nitrifiers *Nitrosomonas Europaea* and heterotrophic nitrifiers *Alcaligenes faecalis*, App. Env. Micro. **59** (11),.3525-3533.
[2] - ANDERSON, I. 1986 Relative rates of nitric oxide and nitrouse oxid production by nitrifiers, denitrifiers and nitrate respirers App. Env. Micro. **51** (5),.938-945.
[3] - BAILEY, J.E., OLLIS, D.F.1987 Biochemical Engineering Fundamentals, 3ª ed. McGraw Hill New York.

[4] - KRIEG, N., HOLT, J.G., 1980 Bergeys Manual of Systematic Bacteriology, Vol 1 Williams & Wilkins, London.
[5] - METCALF AND EDDY 1991 Wastewater Engineering, 3ª ed., McGraw-Hill International Editions.
[6] - PAPEN, H. 1989 Heterotrophic nitrification by *Alcaligenes faecalis*: NO_2^-, NO_3, N_2O and NO production in exponential growing cultures", App. Env. Micro. **55** (8), 2068-2072.
[7] - REIS M., ALMEIDA, J. 1994 Desnitrificação biológica de águas e efluentes, Boletim de Biotecnologia **47**, 27-32.
[8] - ROBERTSON, L. 1988 Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiosphaera Pantotropha*", Appl. Env. Micro. **54** (11), 2812-2818.
[9] - STANDBURY, P., WHITAKER, A. 1987 Principles of fermentation technology, Pergamon Press, Oxford.

SELECÇÃO DE SUPORTES PARA NITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA EM REACTORES DO TIPO "AIR-LIFT"

P. TEIXEIRA[1], R. OLIVEIRA[2]

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo a selecção do tipo de suporte que permita uma melhor imobilização dos microrganismos e uma actividade mais eficiente, para ser usado em nitrificação biológica em reactores "air-lift". Utilizou-se areia, calcário, basalto, pedra pomes e poraver (vidro expandido) com duas gamas de diâmetros das partículas: de 0.25 mm a 0.3 mm e de 0.4 mm a 0.5 mm. Foram ainda testados: pedra pomes com um diâmetro de 0.8 a 1.3 mm, poraver com um diâmetro de 1 a 2 mm e carvão activado com um diâmetro de 1.5 mm. Os suportes foram ensaiados em reactor "air-lift" com recirculação externa, com um volume útil de 0.7 l para duas cargas orgânicas em azoto: 0.5 kg/m^{3}d e 0.25 kg/m^{3}d. Para a carga orgânica mais elevada, o poraver mostrou ser o material mais eficiente, enquanto para a carga mais baixa, o calcário apresentou maior eficiência .

Palavras-chave: nitrificação, reactor "air-lift", suportes, biofilme.

1- INTRODUÇÃO

A remoção do azoto amoniacal das águas residuais tem adquirido uma importância crescente.

Durante o processo anaeróbio, o amoníaco contido na matéria orgânica é libertado como amónia que, por sua vez e em condições anaeróbias, não pode ser transformada. A amónia é tóxica para os peixes mesmo a baixas concentrações e a sua presença nas águas estimula o crescimento das algas favorecendo assim a eutrofização. Além disso, a conversão da amónia a nitrato e nitrito requer oxigénio o que provoca uma carência do mesmo nas águas. A eliminação dos compostos azotados das águas pode ser efectuada por processos físico-químicos (permuta iónica, osmose inversa ou oxidação química) ou biológicos. Os métodos biológicos são contudo preferíveis, uma vez que têm como produto final um gás não contaminante (N_2) e são ainda mais económicos.

1 - Aluna de Mestrado em Tecnologia do Ambiente, Universidade do Minho, Dep. Engenharia Biológica, 4709 Braga Codex.

2 - Prof. Auxiliar, Universidade do Minho, Dep. Engenharia Biológica, 4709 Braga Codex. Tel: 053-604409; Fax:053-604413; e-mail roliveira@ci.uminho.pt.

A remoção da amónia por nitrificação biológica é um processo vastamente utilizado no tratamento de efluentes. A nitrificação é definida como a oxidação da amónia a nitrato e nitrito e pode ser efectuada por microrganismos heterotróficos ou autotróficos. Normalmente esta oxidação é efectuada por microrganismos autotróficos do género *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* que se revelam os mais eficientes, ocorrendo em duas etapas:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$2NO_2^- + O_2 \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} 2NO_3^- \qquad \text{(Eq. 2)}$$

As *Nitrosomonas* são bactérias autotróficas estritas enquanto as *Nitrobacter* são autotróficas facultativas.

É fundamental para uma boa nitrificação nos sistemas de tratamento de efluentes que a idade das lamas no reactor seja maior que a taxa de crescimento das referidas bactérias. No entanto, os processos de tratamento convencionais, nomeadamente o de lamas activadas, apresentam várias desvantagens tais como uma elevada produção de lamas e baixa idade das mesmas, elevado consumo de energia para o arejamento e uma grande área requerida para os reactores. Assim, foi desenvolvido um bioreactor mais pequeno e mais eficiente, o bioreactor air-lift (Lefrancois, 1955). Este tipo de reactor apresenta numerosas vantagens, podendo salientar-se as seguintes: é pequeno e de construção simples; a sua orientação vertical facilita a limpeza e esterilização; uma vez que não necessita de partes mecânicas móveis para agitação, há um reduzido risco de contaminação e além disso a agitação mecânica pode causar abrasão do material imobilizado; requer um baixo consumo de energia para o arejamento e o gás injectado serve simultaneamente para arejamento e agitação; permite uma elevada concentração de biomassa devido à presença de pequenas partículas cobertas com biofilme, obtendo-se uma elevada idade das lamas (logo uma boa nitrificação) e ainda uma boa conversão volumétrica da matéria orgânica.

Os reactores "air-lift" consistem num receptáculo com líquido, dividido em duas zonas distintas, numa das quais é injectado o gás (Chisti, 1989). A zona onde é disperso o gás é denominada "riser" e tem fluxo ascendente. O "downcomer" é uma zona de fluxo descendente e, normalmente, não é arejada. No entanto, de acordo com o tipo de recirculação do líquido, os reactores "air-lift" podem classificar-se em dois tipos: os bioreactores com recirculação interna e os bioreactores com recirculação externa.

Como o crescimento das bactérias autotróficas nitrificantes é um processo lento e para evitar o "wash-out" dos reactores procede-se à sua imobilização. Assim, a escolha do suporte a utilizar é fundamental para a

obtenção de uma boa nitrificação. O suporte deve permitir a adesão dos microrganismos, ser resistente, fluidizar bem, ter um baixo custo e grande disponibilidade no mercado. Outros critérios de selecção são ainda a sua porosidade, rugosidade e diâmetro das partículas.

O diâmetro das partículas é um parâmetro muito importante a ter em consideração. Para uma mesma massa de suporte, quanto maior forem as partículas, menor é a área superficial disponível para a adesão e mais elevadas são as tensões de corte, o que condiciona o desenvolvimento do biofilme em torno da partícula. Diminuindo o diâmetro das partículas, aumenta a área superficial, contudo partículas demasiado pequenas introduzem grandes perdas de carga.

Em relação à rugosidade das partículas, partículas rugosas favorecem a adesão dos microrganismos, uma vez que as microrugosidades servem de "abrigo" contra as tensões de corte e além disso fornecem uma maior área para a adesão. No entanto, neste tipo de partículas, o destaque do biofilme é maior porque nas colisões partícula-partícula a energia transferida durante a colisão é maior que nas partículas lisas (Gjaltema *et al.*, 1995).

Outras propriedades dos suportes, fundamentais para a adesão dos microrganismos são as suas características superficiais, tais com hidrofobicidade, carga superficial e energia livre superficial. Normalmente, um microrganismo tende a adsorver-se numa superfície irreversivelmente de modo a minimizar a energia livre do sistema (Chamberlain, 1992), contudo, repulsão por cargas ou exclusão estérica podem evitar uma aproximação. Superfícies hidrofílicas podem ser estabilizadas pela presença de moléculas de água ordenadas à superfície que podem separar-se pela aproximação de uma célula bacteriana, aumentando assim a energia livre do sistema. Por outro lado, superfícies hidrofóbicas exercem uma forte atracção porque afastam as moléculas de água diminuindo assim a energia do sistema e aumentando o nível de ligações de hidrogénio. Como a maior parte das bactérias são hidrofílicas, uma aproximação a uma superfície hidrofílica é termodinamicamente desfavorável. Alternativamente, a aproximação de uma célula hidrofílica a uma superfície hidrofóbica, resultará numa forte interacção. A superfície das células microbianas possui uma carga eléctrica, normalmente negativa (James, 1991). Assim, será de esperar que adiram melhor a suportes cujas superfícies estão carregadas positivamente uma vez que, para superfícies com carga do mesmo sinal, existe uma barreira de potencial que diminui a probabilidade de uma ligação entre estas. Contudo, suportes adequados para adesão microbiana nem sempre estão disponíveis, uma vez que os materiais sólidos normalmente apresentam carga superficial negativa, criando assim uma repulsão electrostática com as células que, a pH neutro, apresentam também carga superficial negativa. A presença de iões positivos divalentes como o Ca^{2+}, à superfície do material sólido pode favorece a adesão. As superfícies sólidas apresentam normalmente carga superficial negativa porque, quando em contacto com

água ou soluções aquosas, os catiões hidratam-se mais facilmente que os aniões, pelo que permanecem (ou transferem-se) em maior quantidade para a solução, ficando os aniões adsorvidos à superfície. Do ponto de vista da energia superficial, considera-se a energia livre de adesão entre duas superfícies, admitindo-se a transformação como uma substituição de duas interfaces sólido-líquido por uma interface sólido-sólido (Mozes e Rouxhet, 1992). A energia livre de adesão é negativa, logo, a adesão é favorável quando a energia superficial dos dois sólidos é mais baixa que a do meio líquido. Assim, e como referem Alves *et al.* (1994), o melhor suporte será aquele que permite obter melhores eficiências de remoção de substrato para uma mesma carga orgânica aplicada, para o mesmo tipo de substrato e nas mesmas condições de operação.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- Suportes

Os suportes testados foram os seguintes: areia, calcário, basalto, pedra pomes, poraver (vidro expandido) e carvão activado. Estes materiais foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas mais relevantes, nomeadamente, carga superficial, energia livre de superfície, porosidade e área superficial das partículas. Os respectivos valores são apresentados posteriormente. A carga superficial dos materiais foi determinada através da mobilidade electroforética num sistema Zeta-Meter 3.0 +. Reduziram-se os suportes a partículas finíssimas num almofariz. Colocaram-se em meio de cultura e efectuaram-se leituras para uma gama de pH de 6.0 a 9.0. Para cada leitura foram efectuadas entre 15 a 35 determinações.

A porosidade e a área superficial foram determinadas por adsorção de azoto. Para a determinação da energia livre superficial utilizou-se a chamada técnica de "thin-layer-wicking", proposta recentemente por van Oss *et al* (1989) e adaptada por Chibowski e Holysz (1992).

2.2 - Inóculo e meio de cultura

Como inóculo foi usada biomassa imobilizada nos suportes. Estes suportes estiveram previamente numa incubadora orbital em matrazes de 1 litro, a 26 ºC e a 130 r.p.m., onde foi adicionado ao meio de cultura um consórcio nitrificante autotrófico proveniente de um sistema de lamas activadas de uma estação de tratamento de águas residuais. Permaneceram em descontínuo cerca de um mês, sendo o meio de cultura mudado periodicamente. Antes de se colocar meio fresco, o meio era decantado, lavando-se depois os

suportes duas vezes com água destilada, por forma a permanecer só a biomassa aderida. A composição do meio de cultura foi a seguinte: 0.85 g $(NH_4)_2 SO_4$, 0.25 g $Na_2HPO_4 12H_2O$, 0.25 g KH_2PO_4, 2.15 g $NaHCO_3$, 0.015 g $CaCL_2$, 0.15 g $MgSO_4 7H_2O$, 0.005 g $FeSO_4 7H_2O$ num litro de água destilada. Para o arranque dos reactores, os suportes eram transferidos com os 600 ml do meio de cultura contido nos matrazes, ligando-se de seguida a alimentação de modo a perfazer o volume útil dos reactores.

2.3 - Condições experimentais

As experiências foram conduzidas numa instalação com três reactores "air-lift" com recirculação externa. Cada reactor tem um volume útil de 0.7 l, 0.032 m de diâmetro interno do "riser" e 0.016 m de diâmetro interno do "downcomer". A razão da área da secção transversal do "riser" para a secção transversal do "downcomer", (A_r/A_d), é de 4 e a razão da altura sobre o diâmetro (H/D) é de 13.

O ar é fornecido por bombas de aquário e disperso através de uma placa de vidro poroso com um diâmetro dos poros de 100 a 160 μm, sendo o caudal de ar regulado por um rotâmetro com válvula de agulha previamente calibrado. A velocidade superficial do ar foi de 2 cm/s o que corresponde a um caudal de ar de 16 cm^3/s.

O pH foi mantido entre 7 e 9, adicionando-se ácido clorídrico quando necessário e os ensaios decorreram à temperatura ambiente. Aplicou-se um tempo de retenção hidraúlico de 8 horas e uma alimentação de 2.1 l/s. A concentração de material de suporte foi de 20 g. As cargas orgânicas, em azoto, aplicadas foram de 0.5 kg/m^3d e 0.25 kg/m^3d, sendo a concentração de amónia no efluente de 214.33 mg/l e de 107 mg/l, respectivamente. O efluente de saída foi analisado periodicamente em termos de concentração de amónia, nitrito e nitrato.

2.4 - Métodos analíticos

O pH foi determinado utilizando um aparelho da marca Hanna, modelo HI 8711E e a concentração de amónia através de um eléctrodo selectivo ligado a um aparelho da marca Orion, modelo 720A. A concentração em nitrito determinou-se por um método colorimétrico (sulfanilamida) e a de nitrato pela medida da absorção da radiação ultravioleta pelo ião nitrato a 220 nm (APHA, 1989).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização dos suportes

Como referido anteriormente, caracterizaram-se os suportes quanto a algumas propriedades físicas. A área superficial relativa a algumas gamas de tamanho das partículas é apresentada na Tabela I.

Tabela I - Área superficial específica BET dos vários materiais de suporte, para alguns tamanhos de partícula.

Tipo de Material de Suporte	Gama de Diâmetro das Partículas (mm)	Área Superficial Específica BET (m^2/g)
Areia	0.25-0.3	0.44
	0.3-0.4	0.40
Calcário	0.25-0.3	0.33
	0.3-0.4	0.28
Basalto	0.25-0.3	0.38
	0.4-0.5	0.19
Pedra Pomes	0.8-1.3	0.3
Poraver	1-2	0.5
Carvão Activado	1.5	944

Os valores da porosidade e energia livre de superfície são os apresentados na Tabela II.

Tabela II - Porosidade e energia livre superficial dos vários materiais de suporte.

Tipó de Material de Suporte	Porosidade (%)	Energia Livre Superficial (mJ/m^2)
Areia	29	69.0
Calcário	11	76.2
Basalto	15	73.4
Pedra Pomes	48	69.7
Poraver	79	59.4
Carvão Activado		66.9

Na Figura 1 estão representados os valores da mobilidade electroforética da areia, calcário, basalto, pedra pomes e poraver.

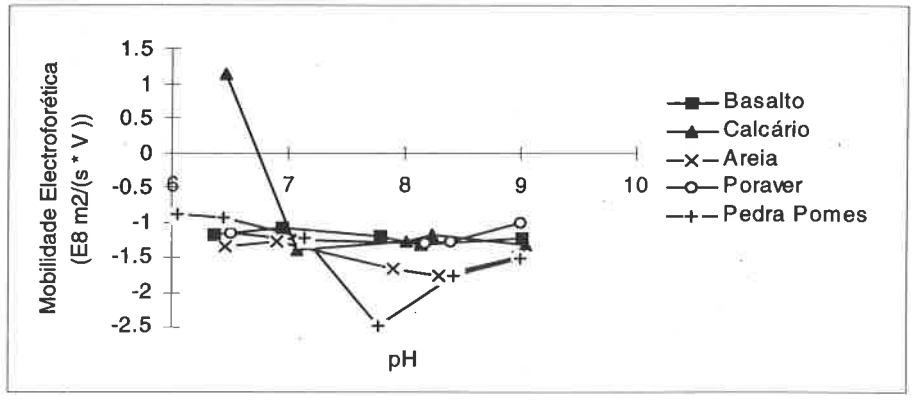


Figura1 - Mobilidade electroforética para os diferentes suportes para uma gama de pH entre 6.0 e 9.0.

3.2 - Ensaios nos reactores "air-lift"

Dos materiais ensaiados com partículas de diâmetro superior a 1 mm (carvão activado, pedra pomes e poraver), verificou-se ser o poraver o suporte mais eficiente, uma vez que após 14 dias (Figura 2) consegue a completa remoção dos substratos, atingindo-se uma concentração de nitrito nula, apresentando assim uma eficiência de 100%. Como o carvão activado tem uma área superficial maior que a do poraver, seria de esperar que contivesse uma maior quantidade de biomassa aderida e proporcionasse assim uma melhor actividade. No entanto, isto não se verificou, provavelmente, devido à pouca resistência mecânica presentada pelo carvão. As fracções menores das partículas desintegradas foram saíndo com o efluente, diminuíndo a biomassa no interior do reactor.

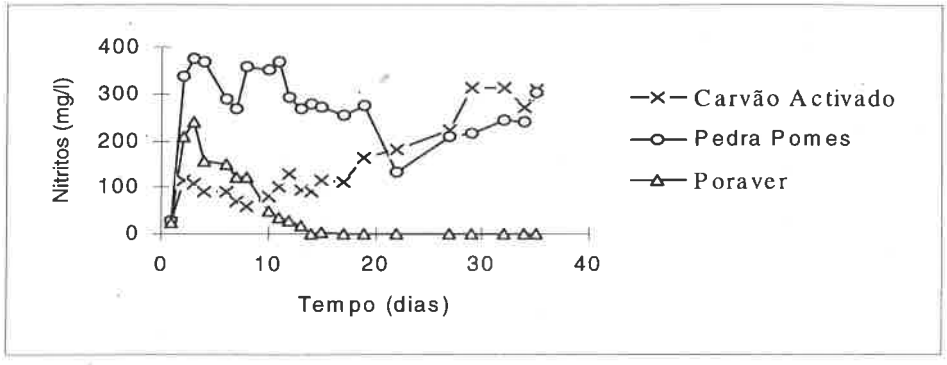


Fig. 2 - Variação da concentração de nitrito ao longo do tempo.

Como se pode observar na Figura 2, nos primeiros dias, o carvão apresentou uma actividade elevada, que foi diminuíndo com o tempo. A pedra pomes foi o suporte que se mostrou menos eficiente, tal como seria de esperar, uma vez que é o material que apresenta carga superficial mais negativa (Figura 1), o que não facilitará a adesão dos microrganismos. Por esse facto, deveria conter uma menor quantidade de biomassa aderida, logo, uma menor actividade nitrificante. Pode ainda acrescentar-se o efeito da irregularidade das suas partículas, o que foi constatado por observações microscópicas. Ao contrário dos outros materiais ensaiados, cujas partículas apresentam uma forma arredondada, as partículas de pedra pomes são alongadas e bastante irregulares, o que faz aumentar as tensões de corte e, consequentemente, o destaque do biofilme.

Quando se comparam os materiais com partículas de diâmetro entre 0.4 e 0.5 mm (Figura 3) e, para uma concentração de substrato de 107 mg/l, pode concluir-se serem o poraver e o calcário os suportes mais eficientes. Assim, o poraver, decorridos 4 dias, realizou a completa oxidação da amónia a nitrito e a completa oxidação do nitrito a nitrato após 10 dias.

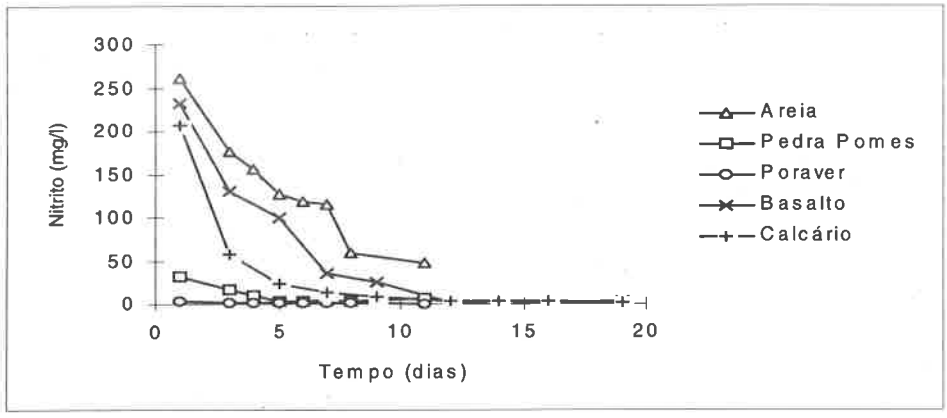


Fig. 3 - Variação da concentração de nitrito ao longo do tempo.

Relativamente ao calcário, estas oxidações decorreram em 2 e 12 dias, respectivamente. Este material revelou ser um suporte com um bom potencial para a adesão dos microrganismos e desenvolvimento do biofilme. Além da sua rugosidade e porosidade, o calcário é o único material que, para uma gama de pH entre 6.0 e 9.0 (que é a gama em que decorre a actividade nitrificante), apresenta carga positiva. Como as bactérias apresentam carga negativa, há entre estas e a superfície do calcário forças electrostáticas de atracção. Coloca-se ainda a hipótese de o ião carbonato poder ter efeito sobre o pH do meio, uma vez que os protões libertados durante a primeira

etapa da nitrificação podem reagir com os iões carbonato, sendo neutralizados, impedindo um aumento acentuado do pH. Acresce, ainda, a possibilidade de uma maior concentração em carbono inorgânico disponível para o processo metabólico dos microrganismos.

Deve-se ter também em consideração os valores da energia livre da superfície dos vários materiais, cujos valores indiciam uma adesão mais favorável ao calcário e ao basalto, porque de acordo com o modelo termodinâmico são os que conduzem a valores mais negativos de energia livre de adesão. O basalto é também um material poroso e com uma certa rugosidade, revelando-se também um bom suporte. A areia e a pedra pomes são os suportes menos eficientes, o que pode ser explicado em termos da sua carga superficial, uma vez que são os materiais com carga mais negativa, não favorecendo assim a adesão da biomassa.

4 - CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu tirar as seguintes conclusões:

- dos cinco materiais testados como suportes para nitrificação em reactores "air-lift", com partículas de diâmetro inferior a 0.5 mm, o calcário e o poraver foram os suportes que apresentaram uma maior eficiência na actividade nitrificante;
- todos os materiais, com excepção do carvão activado, apresentaram uma boa resistência mecânica;
- a areia foi o material que apresentou maiores problemas de fluidização;
- a pedra pomes é um material com partículas muito irregulares o que dificulta o desenvolvimento do biofilme;
- o basalto é um material que funciona bastante bem como suporte para a actividade nitrificante;
- dos três materiais testados, com partículas de diâmetro superior a 1 mm, o poraver foi o material que conduziu a uma melhor eficiência, tendo o calcário apresentado um comportamento muito semelhante, quando em funcionamento nos reactores.

5 - AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à JNICT, pelo apoio financeiro através do Projecto PBIC/C/BIO/1260/92 e ao Programa PRAXIS XXI pela concessão da Bolsa de Mestrado 2078/94.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. M.; MOTA, M.; NOVAIS, J. M. 1994. Estudo Comparativo de Suportes para Reactores Anaeróbios de Leito Fluidizado, *In*: *Actas da 4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa, N47-N56.

APHA, AWWA, WPCF 1989. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17 th ed. Washington.

CHAMBERLAIN, A. H. L. 1992. The Role of Adsorbed Layers in Bacterial Adhesion, *In*: *Biofilms-Science and Technology*, L. F. Melo, T. R. Bott, M. Fletcher, B. Capdeville (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 59-67.

CHIBOWSKI, E.; HOLYSZ, L. 1992. Surface Free Energy Components of α-alumina from Thin-Layer Wicking, *Langmuir* **8**, 717-721.

CHISTI, M.Y. 1989. *Airlift Bioreactors*, Elsevier Science Publishers, London.

GJALTEMA, A.; TIJHUIS, L.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. 1995 Detachment of Biomass from Suspended Nongrowing Spherical Biofilms in Airlift Reactors, *Biotechnology and Bioengineering* **46**, 258-269.

JAMES, A. M. 1991. Charge Properties of Microbial Cell Surfaces, *In*: *Microbial Cell Surface Analysis*, N. Mozes, P. S. Handley, H. J. Busscher, P. G. Rouxhet (eds.), VCH Publishers, Inc., New York, 221-262.

MOZES, N.; ROUXHET, P. G. 1992. Modification of Surfaces for Promoting Cell Immobilization, *In*: *Biofilms- Science and Technology*, L. F. Melo, T. R. Bott, M. Fletcher, B. Capdeville (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 69-85.

OLIVEIRA, D. R. V. J. T. 1990. Sujamento por Partículas em Suspensão Aquosa - Interacções Superficiais, *Tese de Doutoramento*, Universidade do Minho.

VAN OSS, C. J.; GOOD, R. J 1989. Surface Tension and the Solubility oh Polymers and Biopolymers: the Role of Polar and Apolar Interfacial Free Energy, *J. Macromole. Sci.-Chem.*, A26(8), 1183-1203.

DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE AREJAMENTO NECESSÁRIAS À PRODUÇÃO DE NEMÁTODOS EM BIOREACTOR

J. M. NEVES[1], J. A. TEIXEIRA[2], N. SIMÕES[1] e M. MOTA[2]

RESUMO

Determinou-se o consumo de oxigénio para o estado adulto e para os outros estados de desenvolvimento (L_1- L_4) de *Steinernema carpocapsae* estirpe Az 20. Verificou-se que o consumo de oxigénio pelo estado adulto é cerca de 12 vezes superior relativamente aos juvenis. A análise dos valores obtidos para o K_La em função de vários caudais de arejamento indica que o reactor de circulação induzida pelo ar utilizado não assegura as condições de transferência de massa para satisfazer as necessidades de consumo de oxigénio do nemátodo.

PALAVRAS-CHAVE: *Steinernema carpocapase* Az 20, arejamento, consumo de oxigénio.

INTRODUÇÃO

A utilização de nemátodos parasitas de insectos e particularmente dos géneros *Steinernema* e *Heterorhabditis*, em luta biológica é considerada actualmente como uma das vias alternativas à utilização de pesticidas químicos no controlo de pragas agricolas (Glazer, 1992). No entanto, a aplicação, em grande escala, destes agentes de controlo biológico de insectos praga, só será possível quando se conseguir produzi-los em elevado número e a baixo custo, isto é, quando a sua produção fôr competitiva com outros meios de controlo.

A produção *in vivo* sobre um insecto, *Galleria mellonella*, embora simples de executar porque se limita a recriar sobre um hospedeiro o ciclo de vida do parasita, é economicamente inviável devido ao peso da mão de obra

[1] J. M. Neves, N. Simões,Departamento de Biologia - Universidade dos Açores 9502 Ponta Delgada Codex

[2] J. A. Teixeira, M. Mota, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar 4709 Braga Codex

que incorpora. Por outro lado, a produção *in vitro* no qual o nemátodo cresce em monoxenia com a bactéria simbionte, *Xenorhabdus*, utilizando esponja de poliuretano como suporte (Bedding, 1981, 1984) embora diminua os custos e aumente a produção só é economicamente viável se o nível de produção fôr superior a 10^{12} nemátodos por mês na medida em que só a partir deste valor o custo da mão de obra permanece constante embora o seu peso no custo de produção continue a ser bastante significativo (Friedman, 1989).

A produção em meio líquido e em fermentador é actualmente aceite como o processo mais indicado à produção de nemátodos com vista à sua comercialização. Para tal, é fundamental determinar os factores críticos e suas interacções.

Uma vez que os nemátodos são seres estritamente aeróbios e constituem, no fermentador, uma fase sólida não homogénea, pois coexistem estados de desenvolvimento diferenciados, é fundamental determinar as necessidades em oxigénio do estado adulto e dos outros estados de desenvolvimento (L_1 - L_4), bem como o coeficiente volumétrico de transferência de oxigénio (K_La) para que desta forma, se consiga assegurar a transferência dos níveis suficientes de oxigénio, da fase gasosa para a fase líquida, necessários e fazer com que o oxigénio não seja um factor limitante na produção de *Steinernema carpocapsae* Az 20.

MATERIAL e MÉTODOS

Nemátodo

O nemátodo utilizado nos ensaios foi *Steinernema carpocapase* estirpe Az 20 que é um isolado da Ilha Terceira (Açores). A sua conservação é feita em água à temperatura de 10° C e à concentração de 50 x 10^4/ml.

Cultura monoaxénica

Inoculou-se o meio de cultura -meio soja (MS)- (farinha de soja, 1g; extracto de levedura, 1 g; gema de ovo, 2 g; óleo de milho, 1 ml; NaCl, 0,5 g e KH_2PO_4, 0,25 g; água destilada, 100 ml) com a bactéria simbionte, *Xenorhabdus nematophilus* e incubou-se durante 48 horas a 30° C. Dois dias depois, procedeu-se à inoculação dos estados infectantes de *S. carpocapase* Az 20 previamente desinfectados em superfície com água de javel (10%, 10 min.). Para a obtenção do estado adulto a incubação foi feita durante 4 dias à temperatura de 25° C. Para obter os outros estados de desenvolvimento (L_1 - L_4) o tempo de incubação foi alargado para 10 dias.

Determinação do consumo de oxigénio

A determinação do consumo de oxigénio foi medida em reactores perfeitamente agitados com 25 ml de volume útil. Foi utilizado este tipo de sistemas para que não houvesse limitações ao consumo de oxigénio. O procedimento seguido constou na determinação da variação da concentração de oxigénio dissolvido com o tempo no meio de cultura após paragem do arejamento. O oxigénio dissolvido foi medido usando um eléctrodo de oxigénio polarográfico Ingold e a aquisição de dados foi feita em computador. O número médio de juvenis utilizados foi de 4×10^5 e de adultos de 6×10^3 por ensaio num total de 8 repetições para cada ensaio.

Determinação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa (K_La)

A determinação do K_La em função de vários caudais de arejamento foi feita no meio MS por diversas vezes e utilizando o método dinâmico (Atkinson & Mavituna, 1983). A concentração do oxigénio dissolvido foi determinada assumindo que a concentração de saturação do oxigénio em meio aquoso arejado (i.e., 100% de saturação) era de 1,26 mmol/L à temperatura de 25° C (Bailey & Ollis, 1986). Estes ensaios foram efectuados na ausência de nemátodos e num reactor de circulação induzida pelo ar.

Cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa (K_La) necessário

A determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida capaz de satisfazer as necessidades de oxigénio foi feita com base na equação 1:

$$K_La\ (C^* - Cl) = qO_2X \qquad \text{(Eq. 1)}$$

que resulta da equação do balanço do oxigénio na fase líquida :

$$dCl/dt = K_La\ (C^* - Cl) - qO_2X \qquad \text{(Eq. 2)}$$

em que:

dCl /dt é a variação da concentração de oxigénio dissolvido num determinado período de tempo; K_La é o coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida; C^* é a concentração de saturação do oxigénio na fase líquida; Cl é a concentração do oxigénio dissolvido; qO_2 é a velocidade específica de consumo de oxigénio e X é o número de nemátodos.

RESULTADOS

Consumo de oxigénio

No decurso da produção de *S. carpocapsae* Az 20 a população é constituída por uma mistura de estados de desenvolvimento. Dada a impossibilidade de os distinguir e separar, excepção feita ao estado adulto que é facilmente reconhecido e separado (Neves et al., 1996) optamos por dividir a população em dois grupos: os juvenis englobando os estados de desenvolvimento L_1 a L_4 e os adultos englobando machos, fêmeas e, eventualmente, fêmeas grávidas. Foi sobre estes dois grupos que se fez a determinação das necessidades de oxigénio. Os resultados obtidos estão representados na Tabela I.

Tabela I - Oxigénio consumido pelos vários estados de desenvolvimento de *Steinernema carpocapsae* Az 20.

Estado de desenvolvimento	Número de repetições	Média do número de nemátodos	Taxa individual de consumo de oxigénio (mmol/s/individuo)
Adulto	8	6×10^3	$1{,}13 \times 10^{-4}$
Juvenis (L_1 - L_4)	8	4×10^5	$9{,}48 \times 10^{-6}$

Como se pode verificar pelos resultados apresentados e, embora não seja de excluir a hipótese de existirem variações dentro de cada grupo, os estados adultos apresentam necessidades de oxigénio cerca de 12 vezes superiores aos estados juvenis.

Caracterização do mecanismo de transferência de massa

Como anteriormente foi referido, os reactores de circulação induzida pelo ar constituem uma alternativa atraente para simultâneamente se obter um bom fornecimento de oxigénio e uma boa mistura. É, pois, importante caracterizar os mecanismos de transferência de oxigénio no reactor projectado para o crescimento dos nemátodos. Tal é efectuado determinando o coeficiente volumétrico de transferência de oxigénio e relacionando-o com o caudal de arejamento. Os valores obtidos encontram-se representados na Fig. 1.

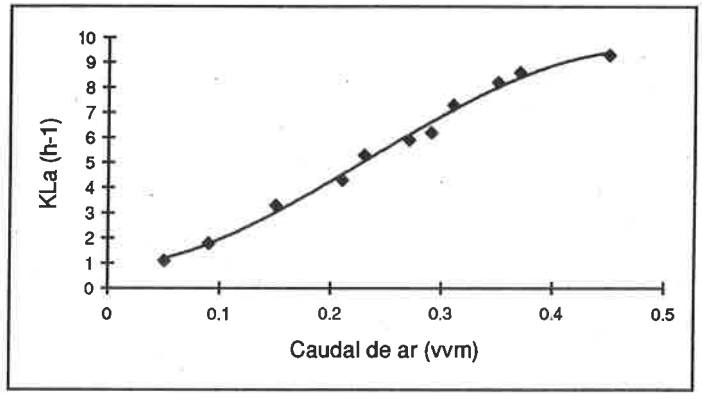


Fig. 1. Variação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigénio com o caudal de ar fornecido.

Os ensaios efectuados, até um caudal de ar de 0.45 v.v.m., indicam um aumento do K_La com o caudal de arejamento, verificando-se um ligeiro atenuar deste crescimento para os caudais mais elevados, o que está de acordo com o descrito para outros sistemas (Atkinson & Mavituna, 1983). Todavia, os valores obtidos são relativamente baixos. O valor mais elevado, 9.3 h^{-1}, é bastante inferior aos descritos na literatura para sistemas idênticos. Tal pode ser devido não só às pequenas dimensões do reactor mas também a um deficiente projecto do sistema de distribuição de ar.

Cálculo das necessidades em arejamento do nemátodo

A aplicação à equação 1 dos valores obtidos para o consumo de oxigénio, permite calcular o coeficiente de transferência de massa capaz de satisfazer as necessidades de oxigénio dos nemátodos. Para a situação menos exigente em termos de consumo de oxigénio correspondente aos estados juvenis e para uma população de 40 x 10^3/ml verifica-se que o valor de K_La exigido é de 300 h^{-1} ou seja, 30 vezes superior ao maior K_La obtic experimentalmente.

DISCUSSÃO

A produção de *Steinernema carpocapsae* Az 20 exige, como já se referiu, a introdução de processos biotecnológicos onde o fermentador desempenha um papel preponderante (Lima, 1994). A concepção correcta de um fermentador a utilizar na produção de *S. carpocapsae* Az 20 terá que ter em atenção as variáveis a que o sistema físico-biológico se revela mais sensível, nomeadamente a transferência de oxigénio. Da comparação entre os valores de K_La determinados experimentalmente e os valores calculados por aplicação da equação de balanço, no estado estacionário, resulta que é fundamental melhorar de forma substancial a transferência de massa. Essa melhoria passa pela introdução de modificações no reactor no que concerne ao volume, ao sistema de distribuição e à operação a caudais de ar mais elevados.

Segundo Friedman et *al.*, 1989 a sensibilidade dos nemátodos às tensões de corte varia ao longo do seu ciclo de vida. Assim sendo, é fundamental que no processo de fornecimento de oxigénio se tenha em atenção a susceptibilidade dos diferentes estados de desenvolvimento do nemátodo a tensões de corte mais elevadas.

A optimização do balanço entre a satisfação das necessidades de oxigénio dos vários estados de desenvolvimento de *S. carpocapsae* Az 20 e a necessidade de aumentar os seus índices de cópula constitui outro factor que deve ser considerado ao ser efectuada a selecção das condições de arejamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINSON, B. & F. Mavituna. 1983. Gas-liquid mass transfer. In *Biochemical Engineering and Biotecnology Handbook*. The Nature Press, New York. 727-802.

BAILEY, J. E. e D. F. Ollis. 1986. Transport phenomena in microbial systems. In: *Biochemical Engineering Fundamentals*. MacGrowth-Hill, New York. 411-495.

BEDDING, R. A. 1981. Low cost in vitro mass production of Neoaplectana and Heterorhabditis species (Nematoda) for field control of insect pests. *Nematologica* **27**: 109-114.

BEDDING, R. A. 1984. Large scale production, storage and transport of the insect-parasitic nematodes *Neoplectana* and *Heterorhabditis* spp. *Annals of Applied Biology* **104**: 117-120.

FRIEDMAN, M. J. ; S. L. Langston & S. Pollitt. 1989. Mass production in liquid culture of insect-killing nematodes. *International Patent WO 89/04602*.

FRIEDMAN, M. J. 1990. Commercial production and development. In: *Entomopathogenic Nematodes in Biological Control*, eds., R. Gaugler and H. K. Kaya. Boca Raton, Florida: CRC Press. 327-345.

GLAZER, I. 1992. Invasion rate as a measure of infectivity of Steinernematid and Heterorhabditid nematodes to insects. *Journal of Invertebrate Pathology* **59**: 90-94.

LIMA, N. 1993. Rastreio e melhoramento genético de características fúngicas com interesse industrial. *Dissertação de Doutoramento em Engenharia. Universidade do Minho*. 2-23.

NEVES, J. M.; J. A. Teixeira, N. Simões & M. Mota. 1996. A rapid method for separation of adults in a mixed population of *Steinernema carpocapsae* (Nematoda: Steinernematidae). *Fundamental and Applied Nematology* **19** (1): 95-102.

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE *AZOLLA* NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DOMÉSTICAS.

M.Lourdes Costa[1], M.Conceição R.Santos[2], Francisco Carrapiço[3]

RESUMO

As águas residuais domésticas, mesmo as tratadas, apresentam valores elevados de fósforo total (aproximadamente 10 mg/l). Como o crescimento do pteridófito do género *Azolla* depende essencialmente do teor de fósforo do meio, esta planta poderá promover uma melhoria da qualidade dos efluentes a descarregar. Neste contexto, o objectivo deste trabalho, realizado com *Azolla filiculoides* Lam., foi o de estudar a eficiência da remoção de fósforo em efluentes de um sistema de lagunagem de estabilização aplicado ao tratamento de águas residuais domésticas. A planta apresentou uma taxa de crescimento máxima de 0,161 dia^{-1}, valor inferior ao observado em meio sintético, no entanto a eficiência de remoção de fósforo total observada foi de aproximadamente 36%. Os resultados observados permitiram ainda concluir que quando se pretende simultaneamente uma elevada remoção de fósforo e uma boa produção de biomassa, deverá optar-se por uma densidade inicial de planta de cerca de 22,73 g m.s. m^{-2}. O sistema *Azolla-Anabaena* apresenta pois boas potencialidades na afinação da qualidade final das águas residuais domésticas tratadas.

Palavras chave: *Azolla-Anabaena*, fósforo, águas residuais domésticas.

1. INTRODUÇÃO

A presença de compostos de fósforo numa água residual pode conduzir a uma deterioração da qualidade das massas de água receptoras, estimulando a ocorrência de fenómenos de eutrofização. Por este motivo, a sua remoção é uma exigênci generalizada em países desenvolvidos, a qual se traduz pela fixação de limites para concentração de fósforo nas descargas, situados entre 0,5 e 1,0 mg/l, quand efectuadas em meios receptores mais sensíveis.

[1]Prof. Adjunto, Escola Superior Agrária de Coimbra, I.P.C., Bencanta, 3000 Coimbra,Portugal.

[2] Prof. Auxiliar, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2825 Monte da Caparica, Portugal

[3]Prof. Auxiliar,Departamento de Biologia Vegetal, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (Centro de Biologia Ambiental) Bloco C2, Campo Grande,1700 Lisboa, Portugal.

Para promover uma maior remoção de fósforo torna-se necessário complementar os tratamentos biológicos, que apresentam eficiência de remoção deste nutriente inferiores a 50-60 %, com processos físico-químicos (eficiência de remoção média situada entre 70 a 95 %). No entanto, estes processos além de extremamente onerosos, podem dar origem a efluentes com elevada concentração da sais inorgânicos dissolvidos, e produzem lamas cujo destino final levanta problemas ambientais de difícil resolução.

No sentido de melhorar a qualidade final de efluentes tratados, têm vindo a ser realizados nos últimos anos diversos estudos com plantas aquáticas, entre as quais podemos citar *Eichhornia*. (DebusK *et al.*, 1989; Tchobanoglou *et al.*,1989), *Spirodela* e *Ipomea* (Shiomi *et al.*, 1993), *Elodea nuttallii* (Bishop *et al.*, 1989) e *Lemna minor* (Bishop *et al.*, 1989; Oron, 1990). Estes estudos têm demonstrado boas perspectivas na remoção de nutrientes, associadas a baixos custos de capital e de manutenção. No entanto, a remoção de fósforo pela maioria das macrófitas utilizadas tem-se demonstrado incompleta em resultado de o azoto disponível se tornar limitante ao seu crescimento. Além disso a recolha de biomassa a partir do meio aquático de desenvolvimento tem-se revelado difícil de efectuar. Neste contexto, o pteridófito aquático do género *Azolla*, que se encontra largamente distribuido em diversas bacias hidrográficas portuguesas, apresenta maiores capacidades de remoção de fósforo, pois o seu crescimento não depende da existência de azoto combinado no meio. Com efeito, na cavidade do lobo dorsal das folhas estabelece-se uma simbiose entre aquela planta e cianobactérias do género *Anabaena* e igualmente bactérias ainda não totalmente identificadas (Carrapiço, 1991). Deste modo, a planta pode desenvolver-se mesmo em concentrações limitantes de azoto no meio, promovendo assim uma mais acentuada remoção de fósforo.

Com o objectivo de implementar um processo de tratamento utilizando o sistema simbiótico *Azolla-Anabaena* têm sido estudadas as condições de crescimento deste pteridófito em meios naturais no nosso país. Simultâneamente, através de ensaios realizados em descontínuo e em condições controladas, tem sido estudada a influência da intensidade luminosa e do teor de fósforo presente no meio, sobre o crescimento de *Azolla*.. Com efeito, a taxa de crescimento e de assimilação de fósforo apresentam um acréscimo quando a intensidade luminosa aumenta até valores próximos de 33 Klux (Costa *et al.*, 1994). Por outro lado, a taxa de crescimento e a quantidade de biomassa produzida em condições descontínuas diminuem significativamente quando a quantidade de fósforo presente no meio é inferior a 5 mg/l. A taxa de crescimento da planta apresentou um valor óptimo quando o teor de fósforo é de aproximadamente 10 mg/l. Por isso, os teores de fósforo de aproximadamente 10 mg/l, existentes nas águas residuais a tratar, poderão influenciar também o seu crescimento.

A biomassa de *Azolla* tem sido tradicionalmente utilizada em países do Extremo Oriente, como biofertilizante (Lumpkin *et al.*, 1980) e como complemento de alimentação de alguns animais (Van Hove, 1989). No caso de este pteridófito vir a ser utilizado para melhorar a qualidade de águas residuais tratadas, a biomassa produzida poderá vir a ter as mesmas utilizações.

Neste contexto, o objectivo do trabalho realizado com *Azolla filiculoides* Lam. recolhida na bacia hidrográfica do Tejo, foi o de estudar a eficiência da remoção de fósforo em efluentes resultantes de um sistema de lagunagem de estabilização aplicado ao tratamento de águas residuais domésticas. Para tal, foram realizados ensaios em regime contínuo e em condições controladas, utilizando como meio de crescimento o efluente de uma lagoa de maturação. Os resultados de remoção de fósforo e as taxas de crescimento de *Azolla* correspondentes foram comparados com os parâmetros equivalentes obtidos quando a mesma planta cresceu em meio sintético Hoagland-H40

(5 mg P/l), nas mesmas condições de ensaio. Nos mesmos ensaios foi ainda avaliada a influência da densidade de *Azolla* na sua taxa de crescimento e na eficiência de remoção de fósforo.

A taxa de crescimento de *Azolla* em efluente doméstico apresentou valores inferiores aos observados nas mesmas condições quando a planta cresce em meio sintético. Apesar disso a remoção de fósforo foi significativa, pelo que o sistema *Azolla-Anabaena* poderá apresentar potencialidades na afinação da qualidade final das águas residuais domésticas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O crescimento de *Azolla* foi efectuado num reactor construido em plexiglass, com uma capacidade de 0,036 m^3, possuindo encaixes laterais, onde foi colocado um cesto de plástico munido de uma rede, com uma área útil de 0,11 m^2. No sentido de avaliar o real efeito da planta sobre o meio de crescimento, decorreu em simultâneo um ensaio controlo, nas mesmas condições hidráulicas de funcionamento, mas sem incorporação da planta. Para simular condições de ensombramento idênticas às observadas no reactor de crescimento de *Azolla* e promovidas por este pteridófito aquático, foram colocadas redes de plástico no reactor de controlo, cobrindo uma área progressivamente maior e equivalente à que a planta ia cobrindo no ensaio em paralelo ao longo de cada ensaio.

Os reactores foram colocados numa camâra de cultura Fitoclima 750E e esta foi programada para uma temperatura de 25°C durante as 14 h de fotoperíodo e de 18°C durante as 10 h de período escuro. A sua humidade relativa variou entre 70 e 75%. O teor de oxigénio no reactor foi de 3,0±2,0 mg/l.e a temperatura variou entre 18 e 22°C. Os ensaios decorreram a uma intensidade luminosa máxima de 21 Klux.

Os reactores funcionaram em regime contínuo, com um tempo de retenção hidráulico de 10 dias. Na alimentação dos reactores foi utilizada água residual doméstica recolhida numa lagoa de maturação instalada em Sesimbra, sendo o efluente de entrada renovado semanalmente. Como o pH deste efluente apresentou variações ao longo do ano, procedeu-se ao seu acerto de pH com ácido clorídrico (1:1), de modo que o pH do efluente de entrada se situou entre 6,1 e 6,2. Foram realizados ensaios partindo dos seguintes valores de densidade de biomassa: 13,64; 22,73; 40,91 e 68,19 g m.s. m^{-2}.

No sentido de avaliar a eficiência de remoção de nutrientes, foram recolhidas semanalmente amostras do afluente e do efluente dos reactores e submetidas, a caracterização físico-química. Foi analisada na amostra total e a fracção solúvel em amostras filtradas por membrana de porosidade 0,45µ, segundo a metodologia referida em anteriores trabalhos (Costa *et al.*, 1993). Para determinar a taxa de crescimento da biomassa e a respectiva densidade foram efectuadas pesagens de biomassa em fresco. A manutenção da densidade inicial constante em cada ensaio conseguiu-se através da remoção semanal da biomassa em excesso. Em cada ensaio realizado o número de pontos de amostragem considerados variou entre quatro e sete.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I apresentam-se as características médias da água residual recolhida na lagoa de maturação e utilizada como afluente dos reactores de crescimento de *Azolla* e controlo, após correcção de pH:

Tabela I - Características do efluente de entrada.

Parâmetro	Valor médio	Parâmetro	Valor médio
pH	7,84±0,52	Cloretos (mg/l)	156,66±29,20
Condutividade (μS)	1379±50	$N\text{-}NO_2^-$(mg/l)	n.d.
Turvação (NTU)	29,1±1,4	$N\text{-}NO_3^-$(mg/l)	0,16±0,05
ST (mg/l)	707±41	$N\text{-}NH_4^+$(mg/l)	31,93±7,46
SST(mg/l)	466±17	N solúvel (mg/l)	33,5±13,1
$P\text{-}PO4^{3-}$(mg/l)	8,20±2,24	N total (mg/l)	49,2±14,0
P solúvel (mg/l)	8,75±2,48	CQO solúvel (mg/l)	89,5±27,8
P total(mg/l)	10,75±4,69	CQO total (mg/l)	186,9±20,6

Na tabela II são apresentados os valores médios dos parâmetros de crescimento de *Azolla* durante os ensaios realisados a diferentes densidades iniciais de biomassa:

Tabela II-Parâmetros de crescimento de *Azolla* em condições de densidade de biomassa variáveis.

Densidade inicial -Do- ($g_{m.s.}m^{-2}$)	Densidade média -Dm- ($g_{m.s.}m^{-2}$)	Taxa de crescimento -μ- (dia^{-1})	Produtividade -P- ($g_{m.s.}m^{-2}\ dia^{-1}$)
13,64	23,46±18,03	0,161±0,013	3,78
22,73	32,87±2,84	0,088±0,011	2,89
40,91	52,20±9,60	0,071±0,013	3,71
68,19	85,08±4,70	0,055±0,004	4,68

Analisando os resultados da tabela II verifica-se que o valor máximo observado para a taxa de crescimento foi inferior ao anteriormente obtido pelos mesmos autores (Costa *et*

al., 1994) em meio Hoagland H40 (5 mgP/l), em ensaios realizados em regime descontínuo. Por outro lado, a taxa de crescimento diminui quando a densidade aumenta.

Com efeito, a densidade de biomassa pode ser um dos factores limitantes do crescimento. Na realidade, em ensaios anteriormente efectuados em regime continuo, nas mesmas condições ambientais e de funcionamento, mas em que a densidade foi progressivamente aumentando, verificou-se uma diminuição significativa da taxa de crescimento, a partir de valores de densidade próximos de 57 $gm.s.m^{-2}$. Valores idênticos foram também observados em ensaios semelhantes, realizados no meio sintético anteriormente referido. Estes resultados de densidade de biomassa limitante encontram-se dentro da gama de valores de 37 e 66 $gm.s.m^{-2}$, obtidos por Vincenzini *et al.*, 1985. No que respeita à influência da densidade média sobre a produtividade, aparentemente não se registou qualquer relação directa entre ambas. Este facto não é real na medida em que para valores de densidade de biomassa muito baixos, a taxa de crescimento obervada foi de tal forma elevada que influenciou preponderantemente a produtividade.

No sentido de avaliar a influência da densidade média e da taxa de crescimento na produtividade da biomassa foram calculadas as correlações entre estes parâmetros. Os valores encontrados são apresentados na tabela III:

Tabela III- Correlações para os diferentes parâmetros de crescimento.

	Do	Dm	μ	P
Do	1			
Dm	0,999**	1		
μ	-0,991**	-0,986*	1	
P	0,998**	0,995**	-0,998**	1

*-Nível de confiança de 0,95
**-Nível de confiança de 0,99

Como se pode verificar, a produtividade depende da taxa de crescimento e da densidade, apresentando uma variação directa com a densidade e inversa com a taxa de crescimento. Assim, valores de produtividade elevados poderão resultar da conjugação de uma densidades elevada com uma baixa taxa de crescimento. Por outro lado, a taxa de crescimento encontra-se significativamente correlacionada (p=0,95) com a densidade, mas a sua variação é inversamente proporcional.

As tabelas IV e V apresentam a eficiência de remoção dos diferentes parâmetros físico-químicos analisados, para as várias densidades estudadas, respectivamente no reactor de controlo e no reactor onde se processou o crescimento de *Azolla* .

O crescimento de *Azolla* proporcinou uma acentuada eficiência de remoção dos principais parâmetros analisados. É de salientar que a remoção média de fósforo total no conjunto dos ensaios efectuados foi de 35,96±5,55%, valor idêntico ao

normalmente observado no tratamento biológico de águas residuais utilizando plantas aquáticas (Bishop *et al.*, 1989). Verificou-se, no entanto, que na maior parte dos ensaios controlo e em situações pontuais nos reactores de crescimento e particularmente no ensaio realizado a uma densidade inicial de 40,94 g m.s.m^{-2}, os teores de ortofosfatos e de fósforo solúvel apresentaram-se mais elevados à saída, (tabelas IV e V). Este comportamento deveu-se a uma decomposição dos compostos de fósforo durante o processo de tratamento, não sendo correspondentemente assimilado pelas algas no reactor de controlo e por *Azolla* no reactor de crescimento.

Tabela IV- Percentagens de remoção (%) no reactor de controlo.

Parâmetros	Densidade (gm.s.m^{-2})			
	13,64	22,73	40,91	68,19
P-PO_4^{3-}	-16,60±8,93	9,31±4,66	-41,73±7,32	-14,52±16,06
P solúvel	-11,16±10,4	-37,25±10,60	19,25±4,96	-7,61±16,88
P total	2,54±1,90	12,51±9,75	35,52±8,47	25,08±16,47
N-NH_4^+	93,14±4,71	99,54±0,27	74,73±16,50	96,39±3,01
N solúvel	80,38±3,94	79,81±10,57	-	96,20±3,38
N total	83,92±4,85	73,66±7,17	-	93,51±6,01
CQOsolúvel	-	54,49±24,19	12,82±9,84	48,17±11,58
CQO total	-	67,78±14,52	40,93±14,68	68,70±3,32

Tabela V- Percentagem de remoção (%) no reactor de crescimento.

Parâmetros	Densidade ($g_{m.s.}m^{-2}$)			
	13,64	22,73	49,91	68,19
P-PO_4^{3-}	26,33±3,27	35,52±10,04	-1,35±13,14	1,38±4,03
P solúvel	28,96±3,00	29,32±7,28	35,75±7,20	10,71±7,55
P total	31,91±3,98	35,84±13,28	43,84±8,50	32,25±9,58
N-NH_4^+	96,14±1,39	99,71±0,13	85,42±9,89	97,40±2,83
N solúvel	82,74±6,01	79,81±10,57	-	96,61±2,92
N total	83,92±4,85	73,66±7,17	88,42±3,28	94,50±2,57
CQO solúvel	-	62,95±7,86	20,58±13,17	42,71±3,85
CQO total	-	71,49±1,56	49,68±11,93	80,67±1,21

Na tabela VI é apresentada a eficiência de remoção que pode ser atribuida à *Azolla* .

Analisando os resultados da tabela VI verificou-se que o pteridófito do género *Azolla* é particularmente eficiente na remoção dos compostos de fósforo do meio, particularmente para valores de densidades de biomassa baixas. Na realidade, a eficiência média máxima de remoção de fósforo total que pode ser atribuida a *Azolla* foi de valor de 29,4%, para uma densidade inicial de 13,64 g m.s.m^{-2}, diminuindo depois à medida que a densidade aumentou. Esta remoção de fósforo total é consequência de uma elevada remoção elevadas de ortofosfatos e de fósforo solúvel, difícil de estimar na realidade nestes meios de crescimento, devido à existência de hidrólise simultânea dos diferentes compostos de fósforo.

Tabela VI- Percentagens de remoção relativas a *Azolla* .

Parâmetros	Densidade (gm.s.m^{-2})			
	13,64	22,73	40,91	68,19
P-PO_4^{3-}	26,33**	26,21	1,35**	1,38**
P solúvel	28,96**	29,32**	16,5	3,11
P total	29,36	23,33	8,32	7,17
N-NH_4^+	3,00	0,17	10,69	1,01
N solúvel	2,36	5,73	-	0,41
N total	2,23	2,05	-	0,99
CQO solúvel	-	8,46	7,76	5,46
CQO total	-	3,71	8,75	11,97

**-Valores de eficiência de remoção observados no reactor de crescimento de *Azolla*, sem ter em conta os valores obtidos no ensaio controlo (negativos).

No sentido de avaliar a influência da densidade e da produtividade na eficiência de remoção os valores apresentados na tabela VI foram normalizados tendo em conta os valores médios daqueles dois parâmetros utilizados em cada ensaio. Os resultados referentes a esta normalização são apresentados nas tabelas VII e VIII.

Verificou-se que a remoção dos compostos de fósforo por unidade de biomassa diminuiu quando a densidade aumentou, pelo que se pode concluir que a absorção de fósforo pela biomassa é mais elevada quando a densidade apresenta valores mais baixos e a que correspondem taxas de crescimento mais elevadas. De uma maneira geral a remoção dos restantes parâmetros analisados apresentou a mesma tendência de evolução.

Tabela VII- Dados de remoção atribuídos a *Azolla* normalizados em relação à densidade.

Parâmetros	Densidade ($gm.s.m^{-2}$)			
	13,64	22,73	40,91	68,19
$P\text{-}PO_4^{3-}$	1,12	0,80	-	0,02
P solúvel	1,23	0,89	0,32	0,04
P total	1,25	0,71	0,16	0,08
$N\text{-}NH_4^+$	0,13	0,01	0,21	0,01
N solúvel	0,10	0,17	-	0,01
N total	0,10	0,06	-	0,01
CQO solúvel	-	0,26	0,15	0,06
CQO total	-	0,11	0,17	0,14

Tabela VIII- Dados de remoção atribuídos a *Azolla* normalizados em relação à produtividade.

Parâmetros	Densidade ($gm.s.m^{-2}$)			
	13,64	22,73	40,91	68,19
$P\text{-}PO_4^{3-}$	6,97	9,07		0,30
P soluvel	7,66	10,15	4,45	0,66
P total	7,77	8,07	2,24	1,53
$N\text{-}NH_4^+$	0,79	0,06	2,88	0,22
N solúvel	0,62	1,98	-	0,09
N total	0,59	0,71	-	0,21
CQO solúvel	-	2,93	2,1	1,17
CQO total	-	1,28	2,36	2,56

No entanto, quando se pretende simultaneamente uma elevada remoção de fósforo e uma boa produção de biomassa, a densidade inicial deverá ser mantida a valores próximos de 22,73 g m.s. m^{-2}.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram obter as seguintes conclusões:

- O pteridófito do género *Azolla* desenvolveu-se bem na água residual utilizada, apresentando taxas de crescimento e produtividades bastante aceitáveis. Estes parâmetros são no entanto dependentes da densidade inicial de biomassa utilizada, verificando-se os valores mais elevados da taxa de crescimento para densidades mais baixas, enquanto que a produtividade é maior para densidades muito baixas ou muito elevadas. Esta variação da produtividade verificou-se ser devida ao facto de este parâmetro apresentar uma dependência relativamente à taxa de crescimento mais acentuada para valores baixos de densidade de biomassa.

- A remoção de fósforo total por *Azolla* atingiu valores máximos da ordem de 30%, admitindo-se mesmo que tenham ocorrido percentagens de remoção mais elevadas do teor de ortofosfatos. Não é possível, nestes meios de crescimento, conhecer completamente esta eficiência devido à existência de fenómenos concomitantes de hidrólise de compostos orgânicos e inorgânicos de fósforo. Os valores mais elevados de remoção de fósforo verificaram-se para densidades de biomassa inicial mais baixas. No entanto, se se pretende obter simultâneamenteboas eficiências de remoção de fósforo e elevadas produtividades de biomassa, a densidade inicial da planta deverá situar-se à volta de 22,7g m.s.m^{-2}.

- *Azolla* apresenta pois grandes potencialidades de utilização no tratamento de águas residuais domésticas, sobretudo para o melhoramento da qualidade dos efluentes resultantes de tratamentos biológicos. Na realidade a sua implantação em estágios terminais de tratamento poderá conduzir a eficiências de remoção de fósforo total da ordem de 36%. A biomassa poderá vir a ser utilizada como biofertilizante, como complemento da alimentação animal, à semelhança do que já é efectuado em outros países, ou ainda em indústria química e farmacêutica.

5. Agradecimentos

O estudo apresentado foi possível graças ao financiamento da JNICT e integra-se no projecto nº PEAM/P/APR/121/91.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bishop, P.L. e Eighmy, T.T. 1989. Aquatic wastewater treatment using. *Elodea nuttallii Journal WPCF*, 61 (5), 641-648.

Carrapiço, F. 1991. Are bacteria the third partner of the *Azolla-Anabaena* symbiosis?. *Plant and Soil* **137**, 157-160.

Costa, M.L., Carrapiço, F. e Santos, M.C.R. 1993. Biomass and growth characterization of *Azolla filiculoides* in natural and artificial environments, in Sixty

international Symposium on Nitrogen fixation with non-legumes,.Ed.N.A. Hegazi, Ismailia-Egipto,pp 455-461.

Costa, M.L., Carrapiço, F. e Santos, M.C.R. 1994. Influência da intensidade luminosa sobre o desenvolvimento de Azolla filiculoides Lam. em meios natural e artificial. in IV Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Ed. FCT/UNL,Lisboa.

Debusk, T.A., Reddy, K.R., HayesT.D. e Schwegler, B.R. 1989. Perfomance of a pilot-scale water hyacinth-based secondary treatment system. *Journal WPCF*, **61** (7), 12171224.

Kitoh, S.,Shiomi, N. e Uheda, E. 1993. The growth and nitrogen fixation of *Azolla filiculoides* Lam. in polluted water. *Aquatic Botany*, **46**, 129-139.

Lumpkin, T.A. e Plucknett, D.L. 1980. Azolla: Botanic. Physiology and use as a green manure. *Economic Botany* **34**(2) 111-153.

Oron, G. 1990. Economic consideration in wastewater treatment with duckweed for effluent and nitrogen renovation. *Journal WPCF* **62** (5), 692-696.

Tchobanoglous, G., Maitski, F., Thompson, K. e Chadwick, T.H. 1989. Evolution and performance of city of San Diego pilot-scale aquatic wastewater treatment system using water hyacinths. *Journal WPCF* **61**(11/12). 1625-1635.

Van Hove, C. 1989. *Azolla*:ses emplois multiple, son interet en Afrique. FAO/ ONU, 39-47.

Vincenzini, M., Margueri, M. C. and Sili, C. 1985. Outdoor mass culture of *Azolla* spp.:yields and efficiencies of nitrogen fixation. *Plant and Soil* **86**, 57-67.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE MICRONUTRIENTES NO CRESCIMENTO E ACTIVIDADE DE BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO

R. PEREIRA[1], J.F. BATISTA[1], M. CAREPO[1], C.V. PINTO[1], M.J. FEIO[2], V. RAINHA[3], J.M. LOPES[2], I. FONSECA[3], A.R. LINO[2], J.J.G. MOURA[1], M.A.M. REIS

RESUMO

Neste estudo determinou-se a influência da concentração de selénio, niquel e ferro no crescimento e actividade enzimática de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Seleccionou-se como microrganismo modelo, a bactéria *Desulfovibrio desulfuricans*, New Jersey, por ter um papel determinante no processo de biocorrosão. Os ensaios foram efectuados em reactor descontínuo (Batch) para as várias concentrações de selénio, niquel e ferro. Todos os ensaios decorreram com controlo de temperatura (T=38°C) e de pH (pH=7.4). Verificou-se que as concentrações crescentes em ferro afectavam significativamente o crescimento bacteriano enquanto o niquel e o selénio tiveram um efeito moderado. A influência destes três micronutrientes na actividade do enzima hidrogenase [NiFeSe] foi também estudada. Foi avaliado ao longo de dois meses o efeito da corrosão em circuitos de refrigeração de uma empresa do ramo metalúrgico. A evolução da corrosão foi determinada por microscopia electrónica e por perda de massa da superfície metálica exposta.

Palavras-chave: BRS, hidrogenase, biocorrosão, Batch

1 - INTRODUÇÃO

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) desempenham um papel activo na corrosão anaeróbia de materiais ferrosos. Muitos sectores industriais sofrem anualmente avultados prejuízos devido a estes processos,

[1]Departamento de Química, FCT/UNL, 2825 Monte da Caparica
Tel: 2954464; Fax: 2941517; E-mail: amr @ helium.fct.UNL.pt
[2]Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Rua da Quinta Grande, 6, Apartado 127, 2780 Oeiras
Tel: 4426442; Fax: 4428766
[3]Departamento de Química FC/UL Edifício C-2, Campo Grande, 1700 Lisboa

que também introduzem problemas a nível da saúde e da segurança. A composição elementar do material utilizado, bem como as condições ambientais ao qual é submetido determinam o grau de deterioração observada.

As BRS obtêm energia a partir da oxidação de substratos orgânicos (tais como o lactato, o piruvato e por vezes o malato, além de outros produtos derivados da fermentação de matéria orgânica complexa) e utilizam o sulfato como aceitador externo de electrões. Sabe-se também que alguns dos metabolitos produzidos por estas bactérias, tais como ácidos orgânicos voláteis e H_2S, estimulam o processo de corrosão. Genericamente, pensa-se que a solubilização do metal possa ser consequência da produção de sulfureto, utilização de hidrogénio e acumulação de produtos metabólicos, com base num processo de despolarização catódica. O envolvimento do enzima hidrogenase, o qual remove o hidrogénio da zona catódica da superfície metálica, no processo de despolarização catódica foi proposta inicialmente por Kühr e Van der Klught (*Kühr e Van der Klught, 1934*).

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

O meio de cultura utilizado foi o meio Postgate C *(Postgate, 1984)* com a seguinte composição: K_2PO_4 0.5 g/L; NH_4Cl 1.0 g/L; Na_2SO_4 8.0 g/L; $CaCl_2.2H_2O$ 0.04 g/L; $MgSO_4.7H_2O$ 0.06 g/L; lactato de sódio (60%) 15.0 g/L; extracto de levedura (Difco) 1.0 g/L; $FeSO_4.7H_2O$ 0.007 g/L; citrato de sódio $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ 0.356 g/L; $Na_2S.7\text{-}9H_2O$ 0.25 g/L; rezasurina (0.1%) 0.15 ml/L; solução de oligoelementos 1.0 ml/L (H_3BO_3 0.6 g/L; $CaSO_4.7H_2O$ 0.5 g/L; $CuSO_4.5H_2O$ 0.4 g/L; $MnSO_4.H_2O$ 0.3 g/L; $ZnSO_4.7H_2O$ 0.4 g/L).

De forma a obter as diferentes concentrações de selénio, ferro e niquel adicionam-se $Na_2SeO_3.5H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$ e $NiCl_2.6H_2O$, respectivamente ao meio de cultura.

As actividades específicas da hidrogenase foram determinadas seguindo a produção de hidrogénio ao longo do tempo por cromatografia gasosa. O meio de reacção é constituido por tampão Tris/HCl a pH 7.6, 0.1 M, 0.1 g de BSA (Albumina de Soro de Bovino), 77 mg de metilvilogénio e 0.782 g de ditionito de sódio num volume total de 3 ml, colocado num frasco em anaerobiose. A reacção inicia-se com a adição da suspensão celular.

O microrganismo seleccionado foi a *Desulfovibrio desulfuricans*, New Jersey, isolada de permutadores de calor com elevado grau de corrosão. Este microrganismo contém um enzima hidorgenase com [NiFeSe].

A concentração celular foi avaliada medindo a densidade óptica a 660 nm e por contagem de células em microscópio óptico. A concentração de sulfato foi determinada por análise de fluxo segmentado. As concentrações dos ácidos láctico e acético foram determinadas por HPLC equipado com detector de índice de refracção.

Para o estudo do processo de corrosão em equipamentos industriais, foi colocado no circuito de refrigeração de uma empresa pública, um sistema em "by pass" contendo quatro troços de tubagem de aço macio. Os quatro troços foram sujeitos à passagem de água da torre de refrigeração, tendo o último destes troços recebido adicionalmente biocida (iso biomate 5792, fornecido pela empresa Grace Dearborn) na concentração de 120 mg/L.

Num outro circuito, em paralelo, foram colocadas chapas de aço macio previamente calibradas pela Grace Dearborn. As condições experimentais a que foram sujeitas estas placas foram idênticas às dos troços.

Os troços e as chapas foram mantidos no circuito durante diferentes tempos de exposição.

As condições experimentais verificadas durante o ensaio foram as seguintes: caudal da água na tubagem - 10 a 15 L/min; Temperatura da água - 30/45 ^{o}C; pH da água - 6.5/7.0.

As análises efectuadas para avaliação da evolução da corrosão foram as seguintes: análise de superfície e do biofilme desenvolvido após cada tempo de exposição das chapas e dos troços, utilizando microscopia electrónica; análise dos produtos de corrosão por EDS; determinação da perda de massa das chapas ao longo do tempo de exposição.

3 - RESULTADOS E CONCLUSÕES

3.1- Efeito da Concentração de Iões no Crescimento de BRS

O efeito da concentração de selénio, ferro e niquel foi estudado em reactor descontinuo. Para cada um dos iões foram obtidos os seguintes resultados:

Selénio - Foram utilizadas várias concentrações de selénio numa gama entre 0-10^{-5} M. Verificou-se que nesta gama de concentrações de

selénio a velocidade específica de crescimento máximo (μ_{max}), não foi afectada aumentando a concentração de selénio (Fig.1). A avaliação da actividade da hidrogenase em função da concentração de selénio foi também efectuada. Verificou-se que a actividade da hidrogenase era máxima para uma concentração de selénio de $3x10^{-6}$ M.

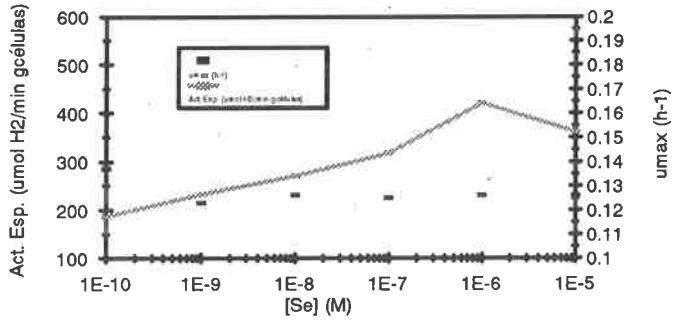


Fig 1- Variação da actividade do enzima hidrogenase e do μ_{max} para diferentes concentrações de selénio.

Pode concluir-se que embora o crescimento não seja afectado pela concentração de selénio, a actividade da hidrogenase o é, o que pode ser explicado pelo facto deste microrganismo conter uma hidrogenase de selénio.

Ferro - O efeito da concentração do ferro foi efectuado para uma gama situada entre $0\text{-}10^{-3}$ M. Verificou-se que concentrações de ferro situadas entre $0\text{-}10^{-6}$ M, tem um efeito estimulador no crescimento e concentrações superiores a este valor tem um efeito inibidor (Fig.2).

Estes resultados permitem concluir que, para sistemas em que estejam presentes elevadas concentrações de ferro (materiais ferrosos), o crescimento das bactérias redutoras de sulfato é controlado pela quantidade de ferro em solução.

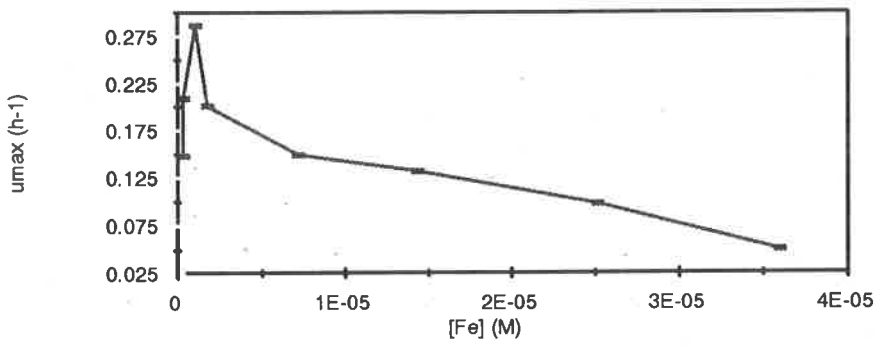


Fig 2 - Influência de diferentes concentrações de ferro na taxa específica de crescimento máxima (μ_{max}) de *D. desulfuricans*, New Jersey.

Niquel - A influência da concentração de niquel na velocidade específica de crescimento da estirpe seleccionada, para a gama de concentrações de $0\text{-}10^{-7}$ M, tem um efeito pouco significativo como pode ser verificado pela Figura 3.

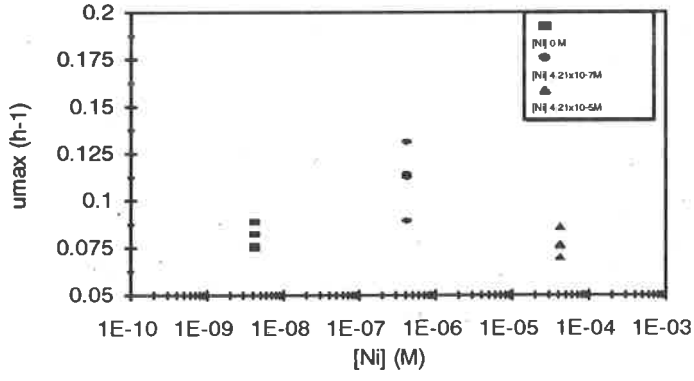


Fig 3 - Influência de diferentes concentrações de niquel na taxa específica de crescimento máxima (μ_{max}) de *D. desulfuricans*, New Jersey.

3.2 - Efeito da Corrosão em Superfícies Metálicas

O sistema colocado no circuito de refrigeração continha quatro troços que ficaram expostos no circuito durante 23, 37 e 54 dias. O troço por onde passava biocida foi retirado ao mesmo tempo que o último troço (54 dias).

Após cada tempo de exposição os troços metálicos foram preparados para análise de microscopia electrónica. Os resultados obtidos mostram a existência de biofilmes espessos sobre as superfícies metálicas e a presença de diferentes espécies de microrganismos que aderiram à superfície. Observa-se, ainda, um aumento da degradação da superfície metálica com o tempo de exposição.

Comparando o troço em que passou biocida com os que não foram sujeitos a este tratamento, observa-se que a colonização bacteriana é inferior no troço onde existiu tratamento com biocida. No entanto, a eficiência do biocida não foi completa, o que pode estar relacionado com problemas de transferência de massa do biocida através do biofilme espesso. Esta eficiência pode ser melhorada pela adição simultânea de um biodispersante, o qual promove a difusão do biocida através da matriz polimérica do biofilme. Encontra-se em fase de preparação um ensaio em que, para além da utilização de biocida, será simultâneamente usado um biodispersante.

Na Figura 4 está representada a perda de massa que ocorreu nas chapas de aço macio ao longo dos diferentes tempos de exposição. Verifica-se numa primeira etapa, até ao dia 23, um aumento de perda de massa e depois uma diminuição. Esta diminuição de perda de massa poderá estar relacionada com a passivação da superfície devido à formação de óxidos de ferro.

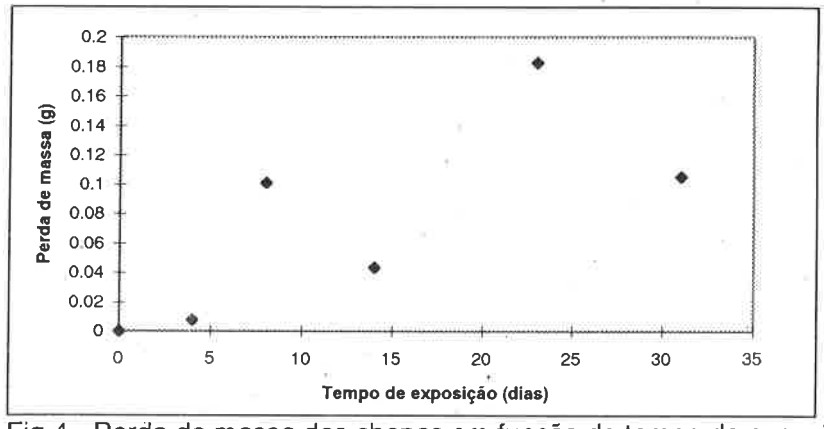


Fig 4 - Perda de massa das chapas em função do tempo de exposição

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio da Grace Dearborn (Water Treatment Services) em especial ao Dr. Javier Tomás e ao Dr. João Barata. À JNICT agradecemos o suporte financeiro através do projecto EUREKA (CAMICO 1121).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Postgate, J.R. 1984. *The sulphate-reducing bacteria*, Cambridge University Press, London, 2nd Edition. 208 pp.

Von Wolzogen Kühr, C.A.H e Van der Klugt, L.S. 1934. Graphitization of cast iron an electro-biochemical process in anaerobic soils, *Water*, **18**, 147

Transporte e Dispersão e Gestão de Recursos Hídricos

ABASTECIMENTO DE ÁGUA E AMBIENTE

Jaime MELO BAPTISTA [1]

Eduarda BEJA NEVES [2]

RESUMO

Neste artigo apresenta-se uma reflexão sobre as múltiplas interacções entre os sistemas de abastecimento de água, o ambiente e os utentes, focalizando a atenção nos impactes produzidos. No tocante ao ambiente abordam-se os impactes dos sistemas nos recursos hídricos, no solo, no ar, nos recursos energéticos e na vegetação. No tocante aos utentes abordam-se os impactes estéticos e paisagísticos (referentes a captações, estações de tratamento, estações elevatórias, adutores, reservatórios e redes de distribuição), os impactes na circulação de veículos e peões (referentes essencialmente à abertura de valas) e os impactes no conforto dos utentes (nomeadamente em termos de sabor da água, ruídos, vibrações e odores). Termina-se com uma proposta de medidas a adoptar para minimização destes impactes.

Palavras-chave:

Saneamento básico, abastecimento de água, infra-estruturas, ambiente

[1] Eng.º Civil e Sanitarista, Investigador Coordenador, Chefe do Departamento de Hidráulica do LNEC
[2] Eng.ª Química e Sanitarista, PhD, Professora Associada do IST

1. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

As crescentes preocupações ambientais e a correspondente legislação que, entretanto, tem sido aprovada, vêm colocar em aberto a necessidade de uma maior atenção ao impacte que a actividade de abastecimento de água tem no ambiente. Na verdade, se bem que a distribuição de água às populações, em quantidade suficiente e com a qualidade apropriada, seja em si mesma um acto *ambientalmente amigável*, já o mesmo não se pode dizer dos meios que utiliza para o efeito, nas fases de construção, operação e manutenção dos sistemas. É, sem dúvida, um problema que se está a tornar cada vez mais importante devido à atenção que a sociedade lhe começa a dar, motivando uma crescente alteração de estratégias e procedimentos pelos profissionais do sector. Este problema é especialmente gravoso em zonas urbanas, com maiores riscos de impacte negativo, quando comparadas com zonas rurais ou de pequena densidade de ocupação.

Estas preocupações inserem-se num novo contexto de abordagem das questões ambientais que dá destaque à conservação e à valorização do património natural e construído, nomeadamente dos sistemas hídricos e, de forma crescente, das obras que constituem os sistemas de saneamento básico, nomeadamente os sistemas de abastecimento de água. Esta abordagem deverá acompanhar e, a prazo, prevalecer sobre a necessária correcção de disfunções ambientais, mais ou menos graves, provocadas nomeadamente pelas utilizações da água, abrindo caminho para um novo modelo de desenvolvimento sustentável e para as acções e intervenções que dele decorrem. São, hoje, reconhecidas as vantagens de natureza económica e social desta nova abordagem preventiva, nomeadamente por permitir reduzir os elevados custos resultantes da degradação dos componentes ambientais em geral (ar, água, solo) e por diminuir a sua vulnerabilidade a exigências ambientais crescentes impostas pela legislação, quer no âmbito da União Europeia, quer a nível mundial.

Os princípios desta nova abordagem ficaram explícitos, de forma clara, na *Agenda 21* que resultou da Conferência das Nações Unidas para o Ambiente e Desenvolvimento (CNUAD, Junho de 1992), nomeadamente quando na área programática "Conservação e Gestão dos Recursos para o Desenvolvimento" propõe actividades específicas no âmbito do *"abastecimento de água potável e saneamento"* e da *"água e o desenvolvimento urbano sustentável"*.

Ainda neste novo contexto, é de esperar que na indústria da água, à semelhança do que vai acontecendo na generalidade da actividade industrial, as entidades gestoras dos sistemas de abastecimento assumam uma atitude crescente de consciencialização ambiental nos seus procedimentos correntes de gestão e nos processos de tomada de decisão, numa adesão voluntária aos princípios de eco-gestão e auditoria ambiental.

2. COMPONENTES DOS SISTEMAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA

Neste artigo o conceito de abastecimento de água é entendido na exclusiva perspectiva dos sistemas públicos municipais de carácter essencialmente doméstico, embora naturalmente alguns dos aspectos sejam facilmente extrapoláveis para o sector industrial.

Num sistema clássico de abastecimento de água podem considerar-se diversos componentes, desde a origem de água até ao local de consumo. São eles, na generalidade dos casos, os representados na Figura 1, embora a ordenação possa variar consoante a situação:

- o *sistema de captação* tem por função recolher nos meios hídricos (superficiais ou subterrâneos) água em quantidade suficiente e com características físicas, químicas e bacteriológicas minimamente aceitáveis em função da legislação vigente, actualmente o Decreto-Lei nº 74/90;
- o *sistema de tratamento* tem por função conferir à água características físicas, químicas e bacteriológicas compatíveis com as exigências actuais de qualidade de uma água potável, conforme definido no Decreto-Lei nº 74/90;
- o *sistema de elevação* tem por função transmitir energia à água, de modo a que ela passe não só a circular a uma pressão conveniente, como também a ter a possibilidade de vencer desníveis topográficos e de garantir as pressões necessárias nos pontos de consumo;
- o *sistema de adução* tem por função transportar a água, geralmente sem serviço de percurso, para as zonas de consumo, por vezes muito afastadas do local de captação;
- o *sistema de armazenamento* tem por função armazenar a água por períodos variáveis, seja para regularização dos caudais, seja para garantir reservas de incêndio e de avaria;
- o *sistema de distribuição* tem por função fazer a distribuição na zona a abastecer, garantindo pressões e caudais convenientes nos diversos pontos de consumo.

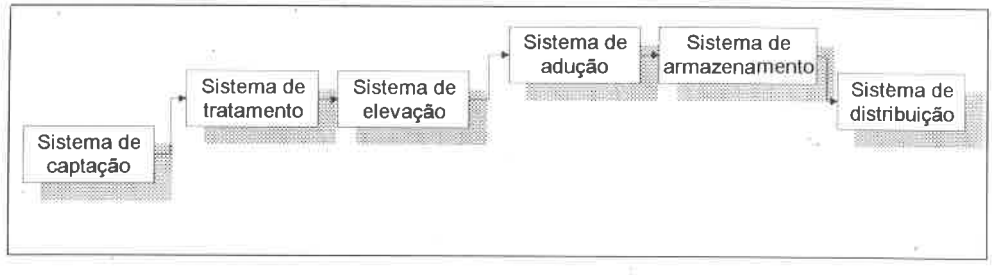


Figura 1 - Componentes dos sistemas de abastecimento de água

O conceito de *utente* corresponde aos utilizadores dos sistemas de abastecimento de água, quer sejam residentes e consequentemente ligados directamente à rede, quer sejam não residentes mas usufruindo temporariamente do serviço de abastecimento.

3. SITUAÇÃO EM PORTUGAL

No que respeita à situação portuguesa, não há ainda sensibilidade para a maioria destes problemas no que respeita a sistemas de distribuição de água e, como consequência, a perspectiva ambiental ou não é de todo considerada na análise e na escolha das opções ou é considerada de forma indirecta e não intencional, tendo em vista, apenas, objectivos de funcionalidade.

A concepção tradicional dos sistema não tem em geral em conta um adequado enquadramento estético e paisagístico, verificando-se frequentemente que os seus componentes visíveis, como instalações de tratamento, reservatórios de armazenamento e instalações elevatórias, se transformam em verdadeiras agressões visuais; também os aspectos de geração de ruídos e de vibrações não são cuidados, perturbando os residentes nas proximidades e os transeuntes; o arranjo dos terrenos envolventes é frequentemente esquecido e considerado como dispensável em caso de restrições orçamentais. Esta situação não surpreende quando se constata que não existem habitualmente especialistas em arquitectura e paisagismo nas equipas de projecto.

Apesar do crescente número de estudos de impacte ambiental que se vêm realizando no País, não é do conhecimento dos autores que algum tenha tido por objectivo sistemas de abastecimento de água. Pode, assim, concluir-se que, em termos de avaliação ambiental, a situação portuguesa é ainda extremamente carente.

4. LEGISLAÇÃO EXISTENTE

A legislação portuguesa existente com maior relevância para estes problemas é essencialmente a seguinte:

- Decreto-Lei nº 186/90, de 6 de Junho, relativo à avaliação de impactes ambientais, que transpõe para a ordem jurídica nacional as normas constantes da Directiva nº 85/337/CEE, de Junho de 1985;
- Decreto-Regulamentar nº 38/90, de 27 de Novembro, relativo aos processos de avaliação de impactes ambientais.

Esta legislação impõe que a aprovação de projectos que, pela sua natureza, dimensão ou localização, se considerem susceptíveis de provocar incidências significativas no ambiente sejam submetidos a um processo prévio de avaliação do impacte ambiental (AIA) no qual se atenda aos efeitos, directos e indirectos, sobre os seguintes factores: utentes, fauna e

vegetação; solo, água, atmosfera, clima e paisagem; interacção entre os dois primeiros grupos; bens materiais e património cultural.

Neste processo é imposta a consulta pública e de certas entidades, havendo que disponibilizar um estudo de impacte ambiental (EIA) que contemple: a descrição do projecto com identificação da localização, das características e da dimensão; os dados que permitam avaliar os efeitos do projecto sobre o ambiente; a descrição das medidas previstas para evitar, reduzir ou remediar os efeitos negativos; um sumário não técnico da informação anterior.

Esta legislação refere apenas os seguintes projectos, no que pode respeitar ao abastecimento de água:

- barragens e outras instalações destinadas a reter a água ou a armazená-la a longo prazo, com uma altura superior a 15 m contados da base até ao coroamento, ou com volume de armazenamento superior a 100 000 m^3, ou com área da albufeira superior a 5 ha, ou com desenvolvimento do coroamento superior a 500 m, ou ainda cuja importância e dimensão sejam susceptíveis de ter condições especiais de fundações ou possam pôr em risco populações a jusante (Decreto-Lei nº 186/90 e Decreto-Regulamentar nº 38/90);
- estações de depuração, sem que sejam definidas características mínimas para a aplicação da legislação (Decreto-Lei nº 186/90);
- locais de depósito de lamas, sem que sejam definidas características mínimas para a aplicação da legislação (Decreto-Lei nº 186/90).

Embora esse aspecto não tenha sido transposto para a legislação portuguesa, a Directiva nº 85/337/CEE contempla, ainda, projectos de instalação de aquedutos em longas distâncias.

Por outro lado, o novo Regulamento Geral de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais define os níveis de serviço exigidos, nomeadamente em termos de quantidade, qualidade e pressão, bem como controlo de ruídos provocados pelas instalações.

Verifica-se assim que a actual legislação não cobre de forma exaustiva tudo aquilo que necessita de ser considerado neste domínio.

5. RELAÇÃO ENTRE SISTEMAS, AMBIENTE E UTENTES

Os sistemas de abastecimento de água são infra-estruturas concebidas, projectadas, construídas e exploradas pelo Homem para seu benefício por forma a garantirem o fornecimento de água com a quantidade e a pressão necessárias, com a qualidade adequada e com um custo razoável. Têm, assim, em geral um impacte positivo sobre os utentes pela disponibilização de um serviço de utilidade pública com a qualidade necessária. Podem no entanto provocar impactes negativos se a qualidade do serviço não for aceitável, nomeadamente ao nível da qualidade da água e dos consequentes efeitos na saúde pública.

Por outro lado, esses sistemas de abastecimento de água têm também uma forte interacção com o ambiente, a dois níveis: podem ser negativamente afectados pelo ambiente por eventual poluição e contaminação dos recursos hídricos (superficiais ou subterrâneos), do solo ou do ar; podem influenciar negativamente o ambiente em diversos aspectos, como os recursos hídricos, o solo, o ar, os recursos energéticos e a vegetação.

No Figura 2 representam-se estas interacções, verificando-se, assim, que os sistemas de abastecimento de água têm um impacte positivo relativamente ao serviço de abastecimento de água prestado, podendo sofrer um impacte negativo do ambiente e produzir impactes negativos relativamente aos utentes e ao ambiente. Analisa-se seguidamente cada um deles.

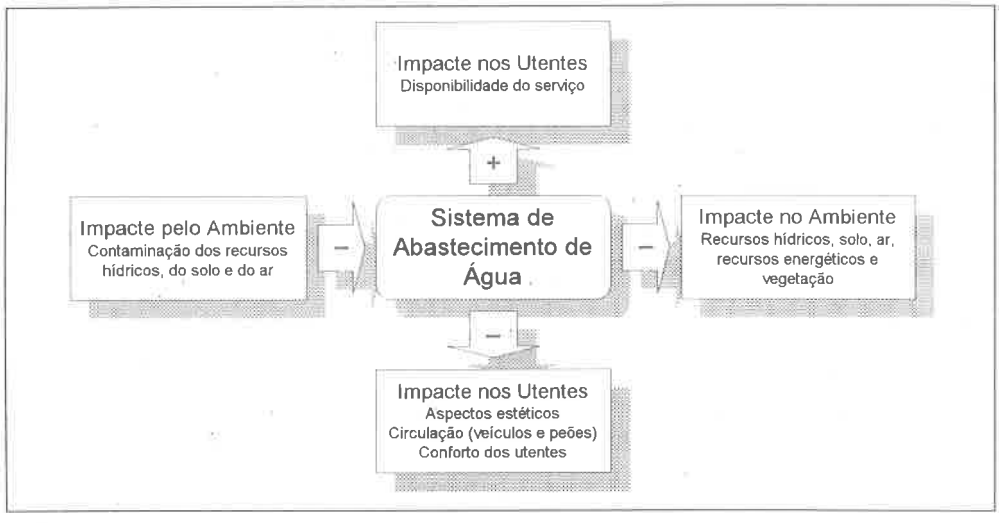


Figura 2 - Interacções entre os sistemas de abastecimento de água, os utentes e o ambiente

Impacte (positivo) dos sistemas nos utentes: a interligação entre os sistemas de abastecimento de água e os utentes, enquanto prestação de um serviço essencial, a que corresponde em geral um impacte claramente positivo, tem sido objecto desde há muito de aprofundadas análises aos níveis institucional, económico, técnico, de saúde pública, e, mais recentemente, sociológico; embora não estando de todo esgotado o assunto, não se pretende neste artigo desenvolver esse aspecto.

Impacte (negativo) do ambiente nos sistemas: a dependência que os sistemas de abastecimento de água têm do ambiente começa a ser abordada com alguma profundidade na componente dos recursos hídricos, quer por parte das entidades gestores dos sistemas, preocupadas com a crescente degradação das origens de água e a correspondente complexificação da sua actividade, quer pelas entidades gestoras dos recursos hídricos, pela

consciencialização que têm do impacte da poluição e das flutuações de caudal sobre os utilizadores. Já os aspectos da poluição do solo (por exemplo provenientes da actividade agrícola) e principalmente da poluição do ar têm merecido muito menos atenção, sendo porém uma forma indirecta de degradação da qualidade da água. Não é na verdade possível falar de água potável sem ter em conta a necessidade de uma política global de protecção ambiental (recursos hídricos, ar e solo); não se pretende contudo neste artigo desenvolver esse aspecto.

Impacte (negativo) dos sistemas no ambiente e nos utentes: a influência que os sistemas de abastecimento de água têm sobre o ambiente e os utentes tem sido o aspecto menos estudado, nomeadamente pelas entidades gestoras, o que se deve a dois tipos de razões:

- as entidades responsáveis pelos recursos hídricos não consideram os sistemas de abastecimento de água como uma prioridade em termos de controlo do seu comportamento ambiental, quer pelo facto de não o serem realmente quando comparados com outros possíveis agressores, quer pelo facto de corresponderem a um serviço considerado "social" e prestado em geral por entidades públicas;
- os utentes e o público em geral só recentemente têm vindo a assumir uma postura de defesa clara dos seus direitos, tendo tradicionalmente aceite com algum fatalismo esses impactes negativos, considerados como o custo "inevitável" do serviço que lhes é prestado.

Por ser claramente um tema pouco tratado e ainda menos praticado, pretende-se neste artigo abordá-lo de uma forma mais aprofundada, tanto no que respeita ao ambiente (Cap. 6) como aos utentes (Cap. 7).

6. IMPACTES DOS SISTEMAS NO AMBIENTE

6.1. Introdução

No que respeita ao impacte dos sistemas de abastecimento de água no ambiente, este pode verificar-se ao nível dos recursos hídricos, do solo, do ar, dos recursos energéticos e da vegetação, conforme Figura 3. Nos sub-capítulos seguintes aborda-se cada um destes tipos de impactes.

6.2. Nos recursos hídricos

Os impactes nos recursos hídricos podem verificar-se ao nível da utilização desses recursos como origem e matéria prima para o abastecimento e ao nível da sua poluição, quer através da rejeição não controlada de resíduos resultantes da actividade, quer pelo aumento das águas residuais urbanas promovido pela disponibilização de água no domicílio.

Relativamente ao primeiro aspecto, corresponde a uma delapidação de recursos naturais e consequentemente do eventual prejuízo para a fauna e a flora dependentes desses recursos.

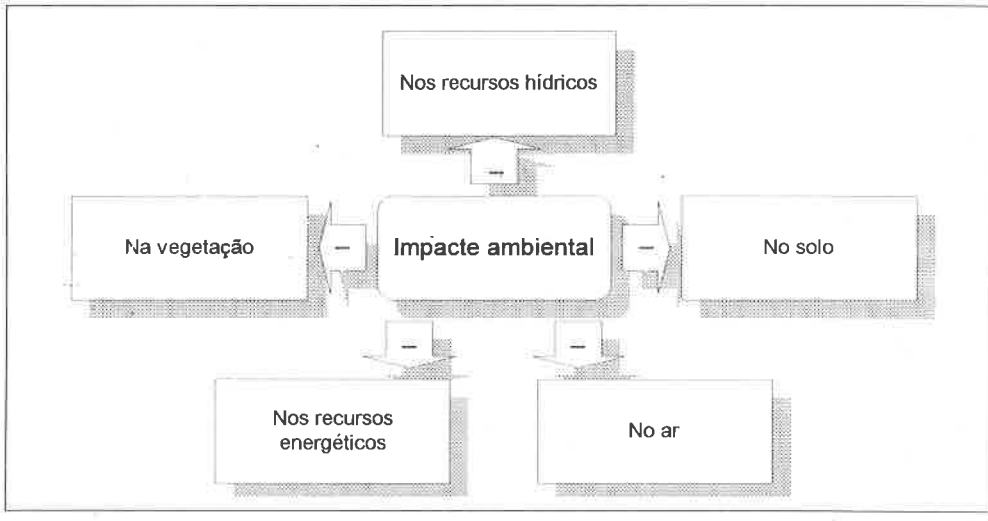


Figura 3 - Impactes dos sistemas de abastecimento de água no ambiente

Relativamente ao segundo aspecto, a desinfecção das condutas antes de colocação em funcionamento, em geral com produtos à base de cloro, pode originar agressões ambientais através da sua descarga nos colectores de águas residuais ou em linhas de água. As águas de lavagem e os resíduos do próprio tratamento da água podem conter não só impurezas mas também desinfectantes ou outros produtos químicos agressivos ao ambiente.

Por outro lado, um impacte indirecto dos sistemas de abastecimento de água nos meios hídricos é o inevitável aumento das descargas de águas residuais urbanas geradas pelo aumento da disponibilidade de água. Essa situação é especialmente gravosa quando a construção dos sistemas de abastecimento de água não é acompanhada pela construção de sistemas de drenagem, tratamento e destino final de águas residuais, situação infelizmente muito corrente no nosso País, acontecendo que as condições de poluição dos meios hídricos aumentam significativamente após o início de funcionamento do abastecimento.

6.3. No solo

Os impactes no solo podem verificar-se ao nível dos resíduos provenientes da construção, da exploração e da reparação das instalações e ao nível das lamas provenientes do tratamento da água.

Relativamente ao primeiro aspecto, a construção, exploração e reparação das instalações constituintes do sistema produz os tradicionais resíduos que representam um permanente problema em termos de deposição final. Por outro lado, no respeitante à instalação de

condutas, o solo e o asfalto retirados nem sempre podem ser reaproveitados para o enchimento das valas (por razões de heterogeneidade), colocando-se então o problema do seu destino adequado. Também as condutas enterradas fora de uso são hoje em dia deixadas no local, constituindo um problema ambiental e de ocupação do subsolo.

Relativamente ao segundo aspecto, as lamas provenientes de certos tipos de tratamento da água podem conter doses elevadas das substâncias removidas e de excesso de produtos químicos adicionados à água, em alguns casos potencialmente agressivos para o ambiente (ferro, manganês, sulfato de alumínio, cal, etc.).

6.4. No ar

Os impactes no ar podem verificar-se ao nível do aumento da evaporação pela exposição de grandes superfícies de água e da eventual libertação de gases utilizados no tratamento.

Relativamente ao primeiro aspecto, a construção de barragens e correspondentes albufeiras para captação de água e de reservatórios de armazenamento ao ar livre tende a aumentar a evaporação, de forma tanto mais significativa quanto maiores forem as áreas em jogo, podendo mesmo provocar alterações do clima da região.

Relativamente ao segundo aspecto, existe sempre a possibilidade de emissões gasosas para o ar a partir das instalações de tratamento, nomeadamente de cloro gasoso, que apresenta também um elevado risco para as populações residentes na zona.

6.5. Nos recursos energéticos

A poupança de energia consumida nos sistemas de abastecimento de água tem vindo a merecer uma atenção crescente, não só por razões económicas da entidade gestora, mas também por preocupações ambientais da comunidade, obrigando a rever os critérios de concepção, de projecto e de exploração. Os sistemas elevatórios e de tratamento são, geralmente, os componentes mais sensíveis no tocante à conservação energética, mas a própria concepção geral do sistema de abastecimento assume uma importância vital.

6.6. Na vegetação

Relativamente aos impactes na vegetação, existe um permanente conflito entre a abertura de valas e as árvores ou outras espécies vegetais próximas. Esta operação provoca frequentemente a sua morte por corte das raízes, por alteração da constituição do solo e por rebaixamento temporário ou definitivo do nível freático. Este problema assume extrema importância quando se trata da travessia de jardins históricos ou com espécies raras ou de zonas de paisagem protegida. A colocação de condutas junto de árvores é também

inconveniente para as entidades gestoras, pelo facto de as raízes tenderem a penetrar nas condutas, em busca de água, provocando o seu gradual bloqueamento.

7. IMPACTES DOS SISTEMAS NOS UTENTES

7.1. Introdução

Tendo em conta os habitualmente referidos cinco sentidos do Homem, é possível verificar na perspectiva do abastecimento de água que o *gosto* está ligado ao impacte do sabor da água, enquanto que a *visão* está ligada ao impacte estético e paisagístico dos sistemas, o *tacto* à circulação de veículos e peões e à ocorrência de vibrações e o *olfacto* e a *audição* ao conforto dos utentes, conforme se representa na Figura 4.

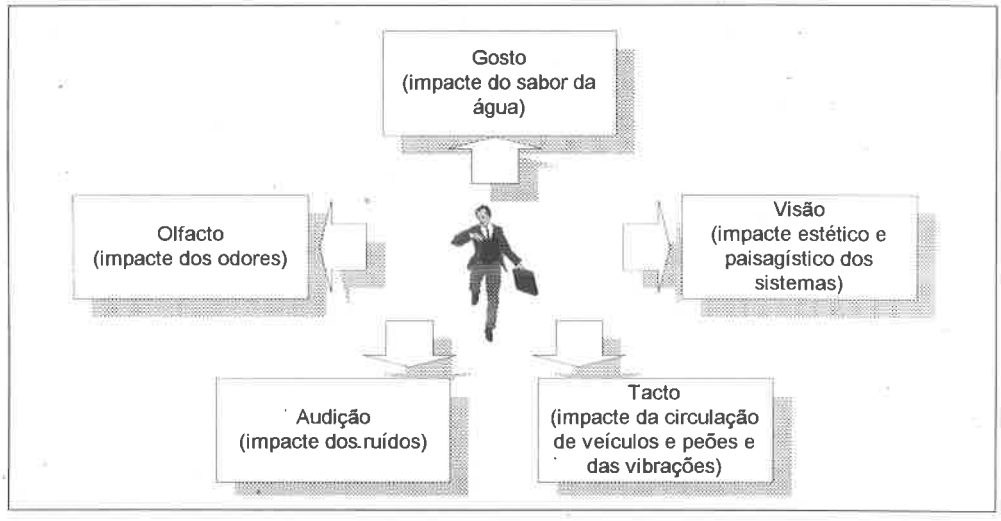


Figura 4 - O abastecimento de água e os cinco sentidos do Homem

Consequentemente, os impactes dos sistemas de abastecimento de água nos utentes podem ser tipificados da seguinte forma: impactes estéticos e paisagísticos apreendidos através da visão dos utentes; impactes no trânsito de veículos e de peões detectados através do tacto do utente; impactes no conforto dos utentes, assinalados através do gosto, do olfacto, do tacto e da audição dos utentes. Nos capítulos seguintes aborda-se cada um destes tipos de impactes, sumariamente representados na Figura 5.

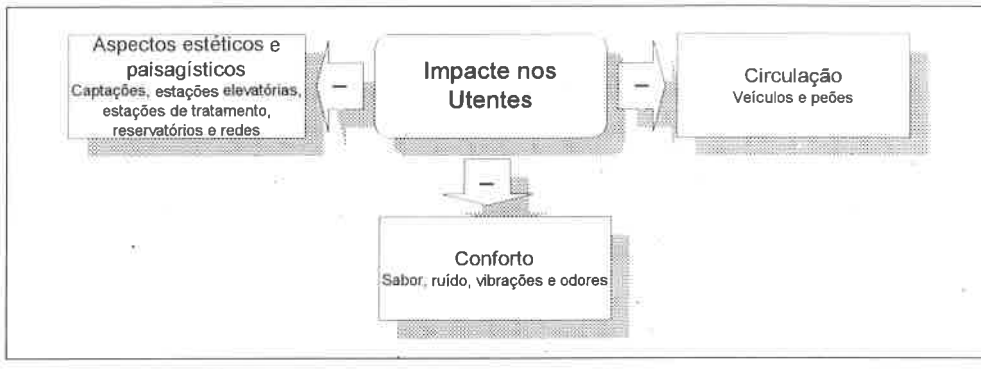


Figura 5 - Impactes dos sistemas de abastecimento de água nos utentes

7.2. Estéticos e paisagísticos

No que respeita ao impacte estético e paisagístico dos sistemas de abastecimento de água sobre os utentes, verifica-se que as instalações acima do solo constituem frequentemente marcos relevantes na paisagem urbana ou rural. Na verdade, as captações, as instalações elevatórias, as instalações de tratamento e os reservatórios apoiados ou elevados são, em geral, cuidadosamente estudados em termos hidráulicos ou de processo, mas não em termos de arquitectura e de enquadramento paisagístico. É evidente uma necessidade de procura de harmonização das necessidades técnicas com as preocupações ambientais neste tipo de instalações.

Numa perspectiva histórica, no *século XIX* e no início do *século XX* as instalações dos sistemas de abastecimento de água eram em geral projectadas de acordo com o estilo arquitectónico da época, de que temos numerosos exemplos em Portugal, hoje em dia considerados em muitos casos monumentos nacionais, como aquedutos, reservatórios, estações elevatórias e fontes. Nas últimas décadas, porém, estes sistemas passaram a ser concebidos com preocupações prioritárias de funcionalidade e de redução de custos e prazos de execução.

Hoje em dia, e na perspectiva muito próxima do *século XXI*, começa a impor-se uma atitude mais moderna de procura de harmonização dos sistemas com o ambiente, sem perda de eficácia técnica e económica, o que naturalmente deve estimular a imaginação dos projectistas. Analisam-se seguidamente cada um dos componentes dos sistemas de abastecimento.

As *captações* podem destinar-se a extrair águas superficiais, de rios ou albufeiras, ou águas subterrâneas, de aquíferos. Quanto às primeiras, podem ser pequenas obras fluviais ou estruturas de usos múltiplos (abastecimento, energia e agricultura). Neste último caso consistem em geral numa albufeira, com a barragem, os descarregadores e a tomada de

água. Sendo em geral obras de grande dimensão, têm um óbvio impacte ambiental e tendem a constituir um local aprazível e catalisador de actividades diversas. Quanto às segundas, são em geral captações por poço ou furo, claramente com um menor impacte ambiental por corresponderem a pequenas volumetrias e funcionarem essencialmente enterradas.

As *estações de tratamento* são tipicamente unidades industriais, em que o aspecto da funcionalidade se sobrepõe às preocupações estéticas. Raramente se tem verificado no País uma preocupação arquitectónica com estas instalações.

As *estações elevatórias* são em geral edifícios apoiados no solo, enterrados ou semi-enterrados, que frequentemente se situam dentro da malha urbana. Devido à sua localização e ao ruído e vibração que provocam, têm em geral um significativo impacte, nem sempre merecendo a atenção devida do ponto de vista arquitectónico.

Os *reservatórios* de água podem dividir-se para este efeito em reservatórios apoiados ou enterrados e reservatórios elevados. Quanto aos primeiros, são frequentemente rectangulares e cobertos com terra, permitindo uma fácil integração no contexto envolvente. Existem no entanto numerosos casos de células circulares apoiadas no terreno, claramente mais agressivas ambientalmente. Quanto aos reservatórios elevados, têm invariavelmente um forte impacte estético e paisagístico, quer pela altura do seu fuste quer pelo local onde se implantam. É frequentemente chocante verificar como reservatórios elevados são construídos sem qualquer conceito arquitectónico e com materiais excessivamente modestos, disputando a primazia a torres de igreja e outros monumentos de grande valor simbólico. Em zonas densamente ocupadas estes problemas tendem naturalmente a agravar-se.

As *condutas* adutoras ou distribuidoras são na sua maioria enterradas, pelo que não se colocam problemas estéticos e paisagísticos mas essencialmente problemas de impacte na circulação de veículos e peões na fase de instalação e durante as operações de conservação e reparação (Cap. 7.3). Existem, no entanto, pequenos troços expostos como, por exemplo, travessias de linhas de água, que podem constituir um elemento relevante na paisagem e eventualmente esteticamente agressivo.

7.3. Na circulação de veículos e peões

No que respeita ao impacte dos sistemas de abastecimento de água sobre a circulação de veículos e peões, este verifica-se essencialmente com as operações de instalação e de conservação das condutas e outras instalações enterradas, que obrigam, na esmagadora maioria das situações, à abertura de valas, o que traz diversos inconvenientes ambientais:

- destruição ou danificação dos arruamentos e respectivos passeios;
- restrição ou interrupção da circulação de peões, com todos os inconvenientes de demora e riscos agravados para esses peões;

- restrição ou interrupção do trânsito de veículos, com todos os inconvenientes de demora e gasto de combustível;
- diminuição da estabilidade estática dos solos superficiais devida aos cortes longitudinais e transversais das valas, o que pode ser gravoso em zonas sísmicas.

7.4. No conforto dos utentes

No que respeita ao impacte dos sistemas de abastecimento de água sobre o conforto dos utentes, verifica-se essencialmente ao nível do sabor da água distribuída, da produção de ruídos e vibrações e da libertação de odores em certas instalações, como estações elevatórios e estações de tratamento.

A adição à água de desinfectantes à base de cloro junto dos locais de consumo, embora indispensável e benéfica para a salvaguarda da saúde pública, pode ocasionar, temporariamente, a libertação de odores e um sabor menos agradável para o paladar dos utentes. O mesmo pode acontecer devido a problemas de qualidade da água na origem, como seja a eutrofização e a poluição dos mananciais.

Alguns dos componentes do sistema de abastecimento podem originar um nível inaceitável de ruído e vibrações, como as estações elevatórias e as estações de tratamento. O mesmo se passa com equipamentos utilizados nas reparações, como retroescavadoras, compressores, geradores e martelos pneumáticos.

8. MEDIDAS PROPOSTAS

8.1. Introdução

É opinião dos autores que deverá ser obrigatório o desenvolvimento de um processo de AIA como parte integrante do processo de aprovação e licenciamento de projectos de construção e de reconstrução de sistemas de abastecimento de água, nos termos da legislação portuguesa e comunitária em vigor. Seria desejável que os projectos listados em anexo a esta legislação incluíssem os diversos componentes destes sistemas e definissem as suas dimensões mínimas, ou outras características limite, para a aplicação da lei, estendendo-os obras de captação, de elevação, de armazenamento, de distribuição, de tratamento da água de tratamento e destino final dos resíduos sólidos e líquidos resultantes do tratamento água. O correspondente EIA deverá ser elaborado em coordenação e complementaridade com o próprio projecto, na medida em que alguns dos seus resultados poderão justificar, desde logo, alterações de vária ordem conducentes à mitigação, ou mesmo anulação, de impactes ambientais negativos.

Entretanto, algumas medidas podem ser desde já implementadas para a minimização dos impactes negativos dos sistemas de abastecimento de água no ambiente e nos utentes, que

se listam seguidamente. Isso pode ser conseguido através da imposição pelas entidades gestoras e pela administração de requisitos ambientais adicionais aos novos projectos, obrigando os projectistas a encontrarem soluções eventualmente menos tradicionais. Esses requisitos devem contemplar os impactes dos sistemas nos recursos hídricos, no solo, no ar, nos recursos energéticos e na vegetação, os impactes estéticos e paisagísticos, os impactes na circulação de veículos e peões e os impactes no conforto dos utentes, nomeadamente em termos de sabor da água, ruídos, vibrações e odores.

8.2. Minimização do impacte nos recursos hídricos

- Devem ser minimizados os volumes de água extraídos do meio hídrico, através da racionalização dos consumos, o que implica uma série de medidas de gestão e de sensibilização dos utentes a tomar pela entidade gestora, e da redução das perdas de água no sistema de distribuição a valores considerados adequados.
- Deve proceder-se à selecção, e subsequente protecção, dos locais de extracção com base num cuidadoso estudo de disponibilidades de água ao longo de todo o ano, por forma a que o volume extraído não afecte gravemente o meio hídrico em si, quer seja superficial quer seja subterrâneo (Cap. 6.2). A título de exemplo, nos recursos superficiais é necessário assegurar um caudal ecológico e, simultaneamente, manter as suas utilizações previstas para outros fins. Nos recursos subterrâneos é necessário evitar baixar o nível freático tornando os aquíferos inadequados para abastecimento, provocando a intrusão salina em zonas costeiras, alterando a estrutura do solo, diminuindo a produtividade agrícola e mesmo provocando eventuais alterações climáticas.
- Devem controlar-se as descargas provenientes da desinfecção de condutas, em geral com produtos à base de cloro, com recurso a tratamento prévio, geralmente em unidades compactas, que pode consistir na neutralização com tiosulfato de sódio ou na adsorsão com carvão activado.
- Devem controlar-se as descargas provenientes da lavagem de instalações de tratamento e reservatórios, que podem conter não só impurezas mas também desinfectantes ou outros produtos químicos agressivos ao ambiente, sendo necessário proceder ao seu prévio tratamento.
- Deve ser dado tratamento e destino final adequado aos resíduos líquidos provenientes do próprio tratamento da água, privilegiando soluções que conduzam à reutilização, à reciclagem e à recuperação de água e de materiais, habitualmente designadas como a *política dos três erres (3R's)*.
- Sempre que possível, deve proceder-se à construção dos sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais urbanas em paralelo com a construção dos sistemas de

abastecimento de água, evitando o agravamento da poluição dos meios hídricos após o início de funcionamento do abastecimento pelo aumento da disponibilidade de água.

8.3. Minimização do impacte no solo

- As lamas provenientes de certos tipos de tratamento da água devem ser objecto de tratamento prévio antes de um destino final adequado no solo, dando prioridade, como alternativas, à reutilização, à reciclagem e à recuperação.
- Deve ser garantido o encaminhamento dos resíduos provenientes da construção ou reconstrução dos sistemas para um destino adequado, em geral um aterro sanitário.
- No respeitante à instalação de condutas, o solo e o asfalto retirados e que não possam ser reaproveitados para o enchimento das valas (por razões de heterogeneidade), devem ser encaminhados para destino adequado ou, de preferência, reciclados, se for possível garantir características adequadas de compatibilidade e valores reduzidos de matéria orgânica, teor em sais e contaminação.
- As condutas enterradas fora de uso deverão a ser levantadas e os materiais reciclados por razões ambientais e de desocupação do subsolo.
- Deve ser promovida a prática crescente da eco-gestão na indústria da água através, nomeadamente, da utilização de materiais reciclados, provenientes da própria indústria e ou de outras actividades, naturalmente sem pôr em causa a saúde pública. Exemplos tradicionais são a utilização de papel reciclado e o aproveitamento das lamas do tratamento da água para outros fins. Outro exemplo é a possibilidade de utilização de cinzas das incineradoras no enchimento de valas, desde que sejam suficientemente inertes e não agressivas, embora esta possibilidade seja ainda muito controversa. Em resumo, deve haver um maior recurso dentro da indústria da água à reutilização, à reciclagem e à recuperação.

8.4. Minimização do impacte no ar

- Devem ser minimizadas as possibilidades de emissões gasosas acidentais para o ar a partir das instalações de tratamento, nomeadamente de cloro gasoso, através da utilização de sistemas de detecção, alerta e segurança.

8.5. Minimização do impacte nos sistemas energéticos

- O sistema de abastecimento de água deve ser cuidadosamente concebido e operado em termos de conservação de energia, procurando-se o máximo de eficácia com um mínimo de consumo.

- Deve ser equacionada a possibilidade de instalação de turbinas de recuperação de energia em grandes adutoras, à entrada dos reservatórios, para aproveitamento da energia residual, sendo a energia gerada introduzida no sistema de distribuição eléctrica, o que corresponde a uma receita adicional para a entidade gestora.

8.6. Minimização do impacte na vegetação

- A regulamentação deve obrigar à implantação das condutas suficientemente afastadas das árvores existentes, a uma distância mínima de dois metros.
- Quando não for possível evitar a proximidade de árvores, deve ser obrigatória a escavação manual em zona de raízes ou, em alternativa, o recurso a tecnologias sem abertura de valas, quer para assentamento quer para reparação de condutas.
- Deve ser feito tanto quanto possível um adequado planeamento das obras de abertura das valas em função da época do ano e do ciclo vegetativo da vegetação local.
- Deve ser garantido o recurso a técnicas de recarga artificial dos aquíferos quando o rebaixamento do nível freático puder afectar gravemente a vegetação local.

8.7. Minimização do impacte estético e paisagístico

- Deve ser obrigatória a integração de arquitectos e paisagistas nas equipas de trabalho ligadas à concepção e ao projecto, procurando minimizar grandes volumetrias e fazendo recurso, tanto quanto possível, a materiais de construção e a estilos arquitectónicos locais, a cores adequadas à região e a cobertura vegetal.
- As instalações localizadas em zonas rurais devem, em geral, ser de baixa altura ou mesmo enterradas, bem integradas na paisagem e com acabamentos tradicionais da região. A título de exemplo, os reservatórios elevados podem ser substituídos por reservatórios apoiados ou enterrados com estações elevatórias equipadas com bombas de velocidade variável e as condutas em sifão invertido nas travessias das linhas de água devem passar a ser enterradas, constituindo um sifão não invertido.
- As instalações localizadas em zonas urbanas devem, em geral, adoptar edifícios enterrados ou, se tal não for possível, com um cuidado estudo arquitectónico, tanto quanto possível ao estilo da arquitectura envolvente. Neste caso pode optar-se por uma arquitectura escultural que o torne uma referência na zona urbana, aproveitando as potencialidades do betão armado e do betão pré-esforçado (a solução de uma postura de grande visibilidade e sem qualidade arquitectónica não é de todo recomendável). Podem também assumir um estilo residencial, com janelas abertas para o exterior através das quais os transeuntes possam ver o seu funcionamento e aceitá-las mais naturalmente.

Pode ainda adoptar-se a sua integração com outra construção para habitação ou para estacionamento, quer na horizontal quer na vertical.

- As instalações devem permitir o acesso condicionado do público, sensibilizando-o para a complexidade e o custo elevado deste serviço. Isso pode ser conseguido criando um ambiente de zona verde e não de unidade industrial, com parques, jardins, passeios pedestres, zonas de desporto ou de lazer, zonas de miradouro, etc., ou integrando por exemplo um museu da água, espaços lúdicos com esculturas ou jogos de água e instalações para espectáculos culturais no seu interior, promovendo a arte e a cultura com uma política de mecenato.
- Principalmente em zonas rurais, os acessos viários às instalações devem ser cuidadosamente concebidos, minimizando a sua extensão, se necessário à custa do aumento das inclinações dos traneis, restringindo a sua largura e evitando troços em escavação e em aterro.

8.8. Minimização do impacte na circulação de veículos e peões

- Devem ser criadas comissões interdepartamentais pelas entidades intervenientes na via pública, como as companhias de água e águas residuais, de arruamentos, de electricidade, de gás, de comunicações, de televisão por cabo, etc., com reuniões periódicas para coordenação das intervenções no subsolo. Só assim é possível conciliar diversas intervenções em simultâneo e, sempre que possível, aproveitando eventuais reparações ou reposições do pavimento.
- É necessário um adequado planeamento das intervenções no subsolo, por forma a minimizar a duração das obras, evitando que as valas se mantenham abertas por tempo excessivo.
- Deve ser estudada legislação condicionando a intervenção na via pública, em que por exemplo seja vedada qualquer intervenção no prazo de alguns anos após uma qualquer intervenção anterior, excepto em situações de força maior.
- Deve ser analisada a viabilidade de instalação de galerias técnicas para alojar não só a rede de distribuição de água como as restantes infra-estruturas públicas, que porém só são em geral economicamente viáveis em zonas específicas, como áreas históricas e áreas de grande tráfego.
- Deve fazer-se recurso às tecnologias mais adequadas, por exemplo a) tecnologias permitindo a execução de valas e de zonas laterais de trabalho tão estreitas quanto possível, sem pôr em causa os aspectos de segurança no trabalho, b) tecnologias sem abertura de valas, quer para assentamento quer para reparação de condutas, que embora recentes e geralmente dispendiosas permitem já em alguns casos soluções competitivas

especialmente quando se consideram os custos sociais, c) dispositivos que minimizem os inconvenientes para o tráfego, como a colocação de chapas de aço a cobrirem as valas, e d) colocação das condutas dentro de tubagem metálica em todas as travessias de auto-estradas, estradas principais e linhas de caminho de ferro, por forma a minimizar o risco de interrupção do trânsito.

- A reconstrução dos pavimentos após fecho das valas deve ser feita de forma não só tecnicamente correcta mas também visualmente aceitável, evitando a degradação progressiva dessas superfícies, o que implica o recurso a novas tecnologias de corte e de restauro do pavimento.
- Deve ser comunicada atempadamente aos utentes qualquer intervenção que seja planeada, explicando em linguagem acessível os objectivos pretendidos e os benefícios esperados para esses utentes, por forma a tornar essa intervenção aceitável pela opinião pública.

8.9. Minimização do impacte no conforto dos utentes

- Deve ser cuidadosamente monitorizada a qualidade da água na origem, bem como a adição de cloro para desinfecção, por forma a evitar a libertação de odores e um sabor menos agradável para o paladar dos utentes.
- As especificações para a construção civil dos sistemas de abastecimento devem ser adequadas, por exemplo considerando paredes à prova de som e janelas com vidros duplos. Portugal dispõe de legislação específica sobre o ruído, designadamente o Regulamento Geral do Ruído (Decreto-Lei nº 251/87, de 24 de Junho, com as alterações introduzidas pelo Decreto-Lei nº 292/89, de 2 de Setembro). Este regulamento está em revisão e actualização, em consonância com o recente Regulamento do Exercício da Actividade Industrial. A clarificação de competências e a actualização técnica que resultar desta revisão farão desta legislação um importante instrumento para minimização dos impactes negativos do ruído no âmbito dos sistemas de abastecimento de água.
- O equipamento deve ser cuidadosamente seleccionado, sendo pouco ruidoso para as instalações elevatórias e de tratamento, nomeadamente com baixa velocidade de rotação, e dispondo de apoios em borracha e compensadores de vibração.
- Sempre que necessário devem ser instalados nas estações de tratamento dispositivos de redução de odores originados por eventuais roturas no sistema de cloro gás, de sistemas de ventilação de reduzida capacidade e de dispositivos de neutralização de cloro na respectiva sala de armazenamento.

9. CONCLUSÕES

A moderna indústria da água possibilita aos respectivos técnicos uma profissão excitante e cheia de desafios, que continuará a crescer de importância à medida que a consciencialização do Homem pelas problemáticas ambientais continuar a aumentar.

Um dos desafios que se coloca é a adequada consideração, nas fases de construção, operação e manutenção, das múltiplas interacções entre os sistemas de abastecimento de água, o ambiente e os utentes, minimizando-se os impactes negativos dos sistemas nos recursos hídricos, no solo, no ar, nos recursos energéticos e na vegetação, os impactes estéticos e paisagísticos, os impactes na circulação de veículos e peões e os impactes no conforto dos utentes.

Este artigo pretende, assim, contribuir para uma abordagem mais sustentável e moderna da concepção, do projecto, da construção e da operação dos sistemas de abastecimento de água, em que, a par dos tradicionais factores técnicos e económicos, sejam adequadamente considerados os factores ambientais e sociais anteriormente referidos.

MODELAÇÃO LAGRANGEANA DOS PROCESSOS DE TRANSPORTE NA RIA FORMOSA

RAMIRO J. J. NEVES[1], FLÁVIO A. MARTINS[2]

RESUMO

Apresenta-se um modelo de advecção-difusão do tipo Lagrangeano para a simulação da dispersão de massas de água provenientes de fontes pontuais e descreve-se o modelo hidrodinâmico usado na simulação do escoamento. Estes modelos são utilizados para a caracterização hidrodinâmica da Ria Formosa do ponto de vista da qualidade da água. Tentam-se encontrar razões para os problemas associados aos viveiros de bivalves, sugerindo-se formas de melhorar a qualidade da água.

PALAVRAS CHAVE: regiões lagunares, modelação numérica, modelo lagrangeano, marés, efluentes

1- INTRODUÇÃO

Os modelos de advecção-difusão são actualmente uma ferramenta fundamental para a compreensão dos sistemas litorais e para a sua gestão. Tradicionalmente estes modelos são do tipo Euleriano, resolvendo a equação de transporte na mesma malha do modelo hidrodinâmico que calcula as velocidades. Nestes modelos a difusão é simulada utilizando coeficientes de difusão turbulenta empíricos [5] ou obtidos a partir de modelos de turbulência. A difusão por efeito de corte nos modelos integrados na profundidade é de difícil simulação, envolvendo derivadas cruzadas [1] e é usualmente desprezada. Estes modelos calculam a concentração em todo o domínio, sendo portanto indicados para simulação de propriedades endógenas ao sistema. A sua precisão depende dos gradientes da propriedade, quando estes são elevados -caso de emissões pontuais- a malha a utilizar deverá ser fina. Além disso o modelo deverá calcular a evolução da propriedade em todo o domínio, incluindo regiões onde ela não é relevante. Nestes casos os custos de computação são elevados e o modelo torna-se pouco interessante.

[1] Prof. Associado, I.S.T., Tel. 01-8417397, Fax. 01-8417398, E-Mail. rneves@hidro1.utl.pt

[2] Prof. Adjunto, Univ. Algarve, Tel. 089-803561, Fax. 089-823539, E-Mail. fmartins@ualg.pt

Nos modelos Lagrangeanos a difusão é simulada considerando uma velocidade aleatória que quantifica o efeito de vórtices de dimensão superior à da partícula e através de um aumento de volume resultante do efeito de vórtices de dimensão inferior à da partícula. Este conceito é antigo e está na base da teoria de Kolmogorov [5], a bibliografia sobre o assunto é no entanto ainda escassa. A simulação do efeito de corte torna-se simples nestes modelos bastando considerar partículas a várias profundidades e impondo um perfil de velocidades no caso do modelo hidrodinâmico ser integrado na profundidade. Outra vantagem deste tipo de modelo é permitir identificar trajectórias e deste modo determinar facilmente quais as zonas de um sistema que influenciam cada região. Neste tipo de modelo a resolução depende exclusivamente da dimensão de cada massa de água considerada. No caso de massas de água muito menores que a dimensão da malha - conveniente para emissões pontuais- é comum designá-las por partículas. Os custos de cálculo variam linearmente com o número de partículas consideradas e portanto são independentes da dimensão do domínio. A principal dificuldade nos modelos Lagrangeanos é o cálculo da difusão, ao contrário dos modelos Eulerianos onde a principal dificuldade -numérica neste caso- está no calculo da advecção.

Neste artigo é apresentado um modelo para a simulação do transporte de massas de fluído "partículas" emitidas de um ponto. Este modelo apresenta um formalismo completamente lagrangeano, seguindo cada uma destas partículas e calculando as suas propriedades (posição, massa, volume, espessura, etc.) ao longo do tempo. Este modelo é aplicado na caracterização hidrodinâmica da Ria Formosa, determinando-se as taxas de renovação e zonas de influência da água proveniente de vários pontos da ria. Caracteriza-se ainda o padrão e a importância das plumas emitidas pelos principais efluentes domésticos e avançam-se soluções que permitam minorar os efeitos destas emissões melhorando a qualidade da água em certas zonas da Ria Formosa.

2- FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO HIDRODINÂMICO

As equações utilizadas para descrever o escoamento hidrodinâmico são as equações para águas pouco profundas integradas na vertical, que podem ser escritas na sua forma Euleriana como, [8]:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial (Hu)}{\partial x} + \frac{\partial (Hv)}{\partial y} = 0 \qquad 1$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}+\frac{1}{H}\frac{\partial(Huu)}{\partial x}+\frac{1}{H}\frac{\partial(Huv)}{\partial y}-fv=-g\frac{\partial \zeta}{\partial x}-\frac{1}{H}\tau_{bx}+\nu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) \quad 2$$

$$\frac{\partial v}{\partial t}+\frac{1}{H}\frac{\partial(Huv)}{\partial x}+\frac{1}{H}\frac{\partial(Hvv)}{\partial y}+fu=-g\frac{\partial \zeta}{\partial y}-\frac{1}{H}\tau_{by}+\nu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right) \quad 3$$

Válidas para escoamento incompressível de fluído newtoniano em meio homogéneo e variação da altura da superfície livre suficientemente lenta para que se possa considerar pressão hidrostática.

3- MODELO DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO:

A equação de transporte que se pretende resolver é a equação de advecção-difusão [11]:

$$\frac{\partial c}{\partial t}+u\frac{\partial c}{\partial x}+v\frac{\partial c}{\partial y}+w\frac{\partial c}{\partial z}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial c}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial c}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial c}{\partial z}\right)+FP \quad 4$$

Onde c é a concentração da propriedade transportada, *D* os coeficientes de difusão e *FP* representa os termos de fonte ou poço dessa propriedade.

Para se descrever este processo num sistema de coordenadas lagrangeano vai-se admitir que o coeficiente de difusão é igual para todas as direcções do espaço, o que equivale a dizer que a turbulência é localmente isotrópica. Esta aproximação é válida quando a dimensão característica da partícula é menor do que a ordem de grandeza da profundidade no local e a partícula não sofre a influência das fronteiras do domínio. Com estes pressupostos a difusão de uma partícula de forma inicial, por exemplo, esférica faz-se com simetria esférica. Por este motivo adopta-se por um sistema de coordenadas lagrangeano do tipo esférico cuja origem coincide com a posição média do centro de massa das partículas emitidas de um certo ponto e se desloca com a mesma velocidade destas. Nesse referencial a equação 4 fica:

$$\frac{dc}{dt}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 D\frac{\partial c}{\partial r}\right)+FP \quad 5$$

Do ponto de vista lagrangeano esta equação descreve a variação de *c* associada a um ponto material que se desloca com o escoamento, desta forma para que o campo de *c* esteja completamente definido é ainda necessário conhecer-se a posição desse ponto material ao longo do tempo.

A posição das partículas é seguida ao longo do tempo sendo a advecção simulada utilizando, em cada passo de tempo, o campo de velocidades obtido do modelo hidrodinâmico.

A difusão é simulada separando os efeitos das escalas de turbulência de dimensão superior à da mancha das de menor dimensão. As primeiras são responsáveis pelo afastamento das partículas que compõem a mancha e são simuladas por uma velocidade aleatória. As segundas são responsáveis pelo aumento de dimensão de cada partícula e são simuladas por uma taxa de aumento de volume. As coordenadas duma partícula podem assim calcular-se por:

$$\frac{dx}{dt} = u + u' \quad ; \quad \frac{dy}{dt} = v + v' \quad ; \quad \frac{dz}{dt} = w_q + w' \qquad 6$$

onde u', v', w' são as componentes aleatórias da velocidade que simulam as grandes escalas de turbulência, w_q é uma velocidade de queda da partícula para o caso de partículas com deposição e u e v são as velocidades do campo hidrodinâmico.

Denominando por R uma medida da dimensão da partícula o coeficiente de difusão para condições de turbulência homogénea e isotrópica pode ser calculado por $D = \alpha R^{\beta}$ onde α é uma constante que para escoamentos oceânicos toma valores na gama $0.002 - 0.01 cm^{4/3}/s$ e β é um expoente que depende do escoamento e da dimensão da partícula sendo usual utilizar o valor 4/3 (lei dos 4/3 de Kolmogorov). Nestas Condições obtém-se a seguinte solução para a eq. 5 [5]:

$$c(R,t) = \frac{1}{\left(2\pi\left(\alpha(2-\beta)t\right)^{2/(2-\beta)}\right)^{3/2}} \cdot \exp\left(\frac{-R^2}{2\left(\alpha(2-\beta)t\right)^{2/(2-\beta)}}\right)$$

Esta solução tem a forma de uma distribuição normal. O raio que abarca aproximadamente 95% da massa da partícula é $r = 4\sigma = 4\sqrt{\left(\alpha(2-\beta)t\right)^{2/(2-\beta)}}$ com o que se obtém um aumento de volume no tempo da forma $v \propto t^{\frac{3}{2-\beta}}$ ou, em termos de volume $dv/dt = K_{vol} v^{\frac{1+\beta}{3}}$. Dada a incerteza do valor de β e por questões de simplicidade optou-se pela lei de variação de volume na forma

$$\frac{dv}{dt} = K_{vol} v \qquad 7$$

O termo de fonte e poço contabiliza o decaimento da massa de poluente com o tempo utilizando-se a usual lei de decaimento do tipo exponencial:

$$\frac{dm}{dt} = K_{mass} m \qquad 8$$

4- APLICAÇÃO DOS MODELOS, CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA

A Ria Formosa é um sistema lagunar com uma área de aproximadamente 18400 ha. É caracterizada por uma vasta região de sapal, atravessada por inúmeros canais e protegida do mar aberto por um cordão de ilhas de constituição arenosa. A aquacultura é, a seguir ao turismo, uma das actividades económicas de maior importância para a região, destacando-se de entre os vários ramos a cultura de moluscos bivalves com um mercado anual de mais de 3 milhões de contos [3].

A cultura de bivalves é uma das actividades mais sensíveis à qualidade das águas da ria, tendo-se nos últimos anos assistido a vários períodos de elevada mortalidade atribuída a problemas de poluição orgânica da qual resultam valores baixos de oxigénio dissolvido em situações de temperatura elevada. Outro factor com grande importância para os viveiros é o tempo que estes se encontram a descoberto, esta variável é importante por vários motivos. Os moluscos são animais filtradores que respiram e se alimentam através de sifões, filtrando os alimentos e o oxigénio da água. Por esse motivo existe um tempo de descobertura óptimo acima do qual os moluscos se ressentem. O tempo de descobertura é também um dos factores que mais condiciona a temperatura dos sedimentos onde se desenvolvem os bivalves sendo possível atingirem-se temperaturas da ordem dos 40 °C em zonas com tempo de descobertura elevado quando o sol incide directamente n viveiro.

Para quantificar tempos de residência nos locais onde estão instalados os principais viveiros foram definidas no modelo caixas de monitorização, como indicado na figura 1a). No interior dessas calcularam-se os valores médios das variáveis caracterizadoras da qualidade da água. A água existente no interior da Ria foi também dividida em zonas, denominadas caixas de emissão, representativas das principais massas de água -fig. 1b)-. A água de cada caixa de emissão é dividida em partículas de massa uma a duas ordens de grandeza inferior à massa de água da caixa respectiva sendo as partículas lançadas simultaneamente e monitorizadas ao longo do tempo.

A figura 2 representa as posições das partículas em situações próximas da baixa-mar (a) e da preia-mar (b) num campo hidrodinâmico forçado apenas por maré. Como parâmetro caracterizador da qualidade da água utilizou-se a fracção de água renovada no interior de cada caixa de monitorização em função do tempo.

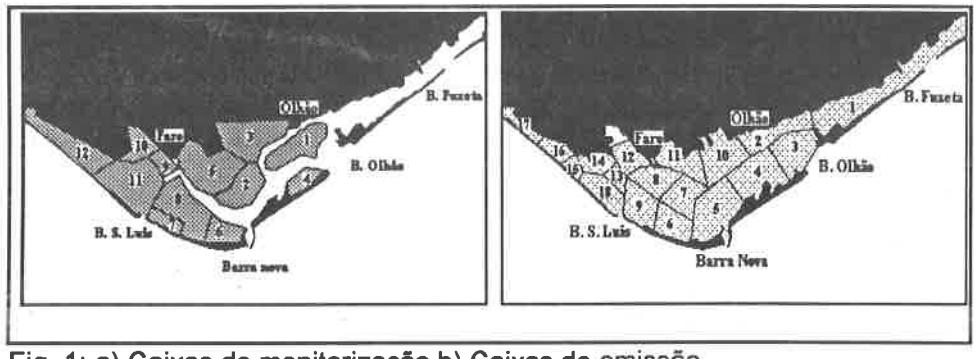


Fig. 1: a) Caixas de monitorização b) Caixas de emissão

Na figura 3a) representa-se para cada caixa de monitorização, o número de horas necessárias para que a renovação seja superior a 80%. Verifica-se, forma geral, uma boa concordância entre os viveiros de melhor produção e as caixas de monitorização com maior taxa de renovação -caixas 4,6,7,8 e 11. A caixa 1 é excepção pelos motivos que se referem mais adiante.

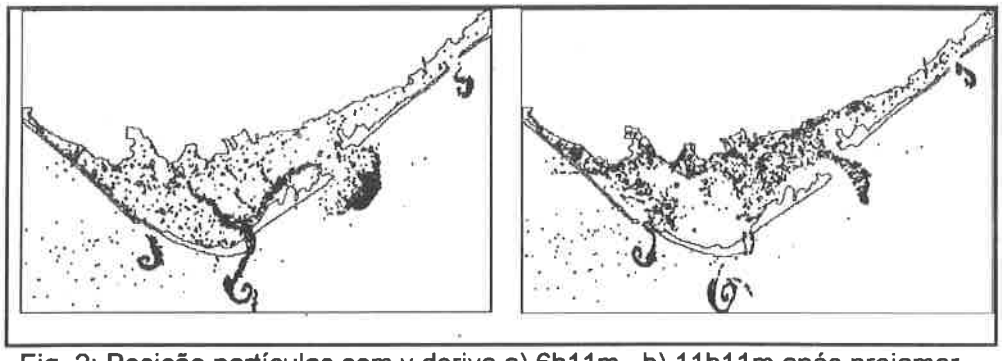


Fig. 2: Posição partículas sem v.deriva a) 6h11m , b) 11h11m após preiamar

A análise da figura 2 permite concluir que nas zonas das barras se verifica um refluxo durante o período de enchente com a consequente reentrada de massas de água que tinham saído durante a vazante. Este facto é principalmente visível nas barras de sotavento e explica a renovação quase nula da água da caixa de monitorização 1 que coincide com uma zona de muito boa produção.

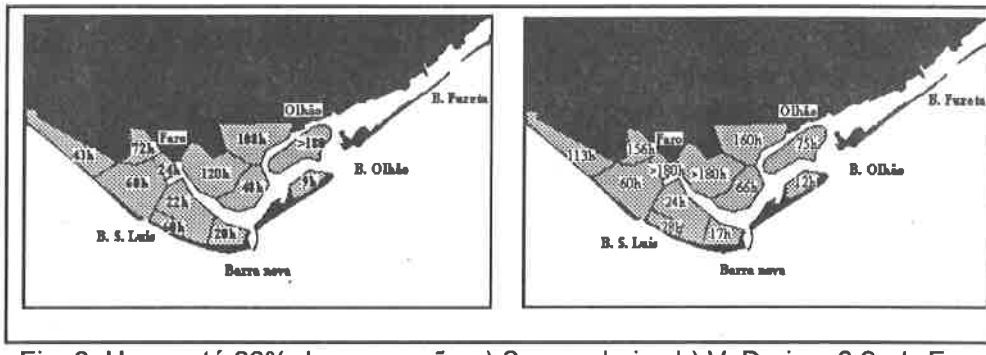


Fig. 3: Horas até 80% de renovação a) Sem v. deriva b) V. Deriva=0.2m/s E

Este mau resultado deve-se à não consideração da corrente de deriva litoral associada ao vento e à circulação oceânica. Quando esta corrente possui alguma intensidade as massas de água afastam-se da zona de influência das barras durante a vazante não reentrando por isso na enchente seguinte. Esta situação de corrente foi simulada adicionando uma velocidade de deriva às partículas no exterior da ria. Considerou-se como primeira aproximação uma velocidade de 0.2 m/s na direcção das correntes dominantes (Oeste-Este) [6]. Na figura 4 representam-se as partículas nos mesmos instantes da figura 2 mas agora com a influência da velocidade de deriva. O afastamento das partículas é clara. A figura 3b) quantifica esta nova situação. Por comparação com a figura 3a) é visível a maior eficiência do processo de renovação da água da ria nas zonas de influência das barras de sotavento como é o caso da caixa de monitorização 1. Os viveiros coincidentes com esta caixa são assim muito influenciados pelas condições de corrente existentes na barra de Olhão. Com esta situação de corrente verifica-se uma menor renovação da metade Oeste da ria. Este facto deve-se possivelmente à reentrada pela barra nova, durante a enchente, de partículas que tinham saído pela barra de S. Luís na vazante anterior.

Identificaram-se também as origens das massas de água não renovadas, o que permitiu tirar algumas conclusões quanto ao padrão de circulação da água não renovada na Ria.

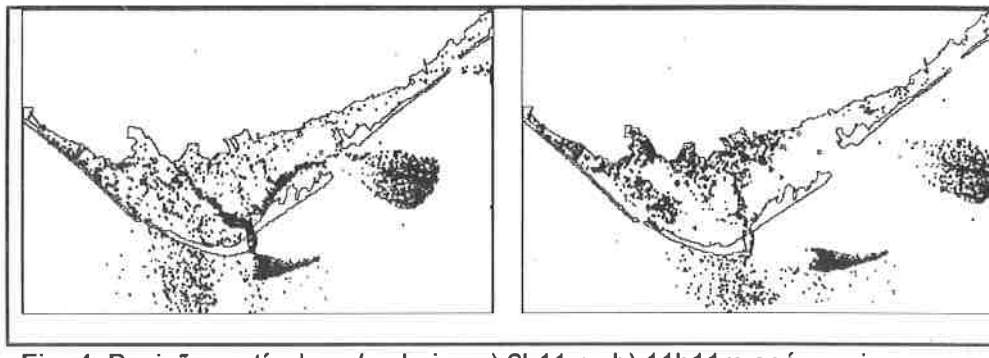


Fig. 4: Posição partículas c/ v.deriv. a) 6h11m , b) 11h11m após preiamar

A continuação da simulação mostra que estas massas de água residual são difíceis de renovar por advecção e, por isso o seu tempo de residência está associado aos processos de mistura de pequena escala. Verifica-se também que a qualidade da água de uma determinada região é condicionada directamente pelas emissões provenientes de certas zonas bem definidas, não estando dependente dos acontecimentos da totalidade da ria. Esta matriz de influências é vital para se avaliar o impacte de acções levadas a cabo num determinado local nas restantes zonas da ria.

O modelo hidrodinâmico permitiu ainda o cálculo dos tempos médios de descobertura representados na figura 5. Observa-se que os principais viveiros de bivalves se encontram implantados em zonas onde os tempos médios de descobertura não ultrapassam as 7 a 8 horas em cada ciclo de maré. Existem no entanto excepções, como é o caso dos viveiros coincidentes com as caixas 7, 8 e 11 que são classificados com sendo de boa e muito boa produção embora apresentem tempos médios de descobertura da ordem das 9 a 10 horas. Deve no entanto ter-se em atenção que os viveiros atrás citados se encontram em zonas de muito boa renovação da água. Este resultado sugere no entanto que um novo levantamento topográfico desta área deveria ser feito.

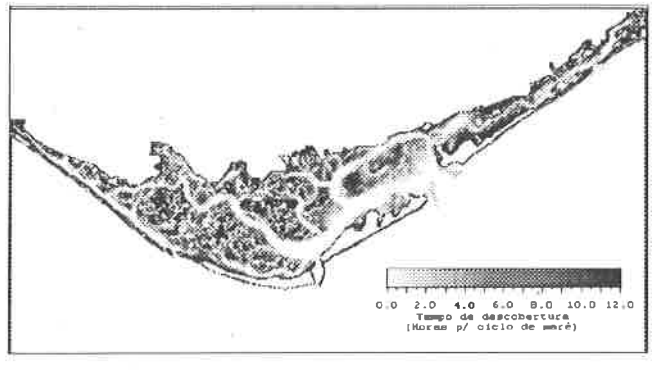


Fig. 5: Número médio de horas de descobertura por ciclo de maré

5- APLICAÇÃO DOS MODELOS, DISPERSÃO DE POLUENTES

Um outro aspecto que mereceu a atenção deste estudo foi a caracterização da qualidade da água da ria do ponto de vista da contaminação bacteriológica. Para isso fez-se um levantamento dos principais efluentes domésticos tendo-se obtido estimativas das localizações e caudais dos principais emissários de águas residuais. Os dados utilizados são os constantes da tabela I correspondendo aos valores de época alta no ano de 1995 [2],[4],[12]:

Emissário	Q(litr./s)	C /100ml	Emissário	Q (litr./s)	C /100ml
M. Galvana	2.89	1.0×10^6	M. Lázaro	81.86	1.0×10^6
Cava	3.10	1.0×10^6	Rib. Lavadeiras	70.03	1.0×10^6
Zona Baixa	74.05	1.0×10^6	ETAR Olhão	86.88	5.0×10^2
Ponte CF	7.78	1.0×10^6	ETAR NW Faro	46.30	1.0×10^4
S. Francisco	21.40	1.0×10^6			

Tabela I: Características dos emissários (época alta 1995)

Estes dados têm alguma incerteza nomeadamente no que se refere aos caudais e eficiência real das ETAR. Apesar destas limitações pensa-se que os resultados obtidos são representativos das condições de qualidade da água no interior da ria.

Na figura 6 são apresentados os valores previstos das concentrações em coliformes fecais numa situação de preia-mar e de baixa-mar com maré viva. Devido a ter-se considerado que a ETAR de Olhão tratava com elevada eficiência todos os efluentes dessa zona as concentrações médias nessa região são várias ordens de grandeza inferiores às verificadas na zona de Faro. Este é um bom exemplo da melhoria da qualidade da água (pelo menos em termos de coliformes fecais) obtida com a instalação de estaçõ de tratamento de águas residuais. Espera-se por esse motivo que a características na zona de Faro mudem substancialmente com a entrada e funcionamento da ETAR nascente de Faro. Quanto aos viveiros de bivalves a simulação aponta para concentrações relativamente baixas na generalidade das caixas de monitorização encontrando-se mais afectadas as caixas 9 e 10 na zona de Faro e a caixa 3 na zona de Olhão.

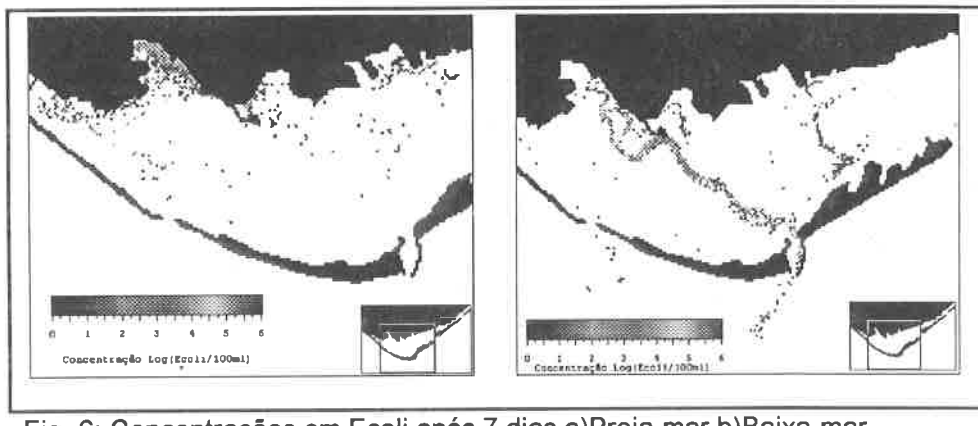


Fig. 6: Concentrações em Ecoli após 7 dias a)Preia-mar b)Baixa-mar

Uma outra variável de interesse é o tempo de excedência de uma determinada concentração. Na figura 7 apresentam-se os tempos médios de excedência por ciclo de maré para uma situação de maré viva. Os valores de concentração escolhidos foram 100 E.coli / 100 ml e 2000 E.coli / 100 ml que são respectivamente os valores guia e imperativo estipulados pelo Ministério da Saúde para a qualidade da água do mar em zona balnear. Pode-se observar que no interior da ria as zonas com maior tempo de excedência são as zonas dos canais concluindo-se que a situação não é muito preocupante nas zonas balneares.

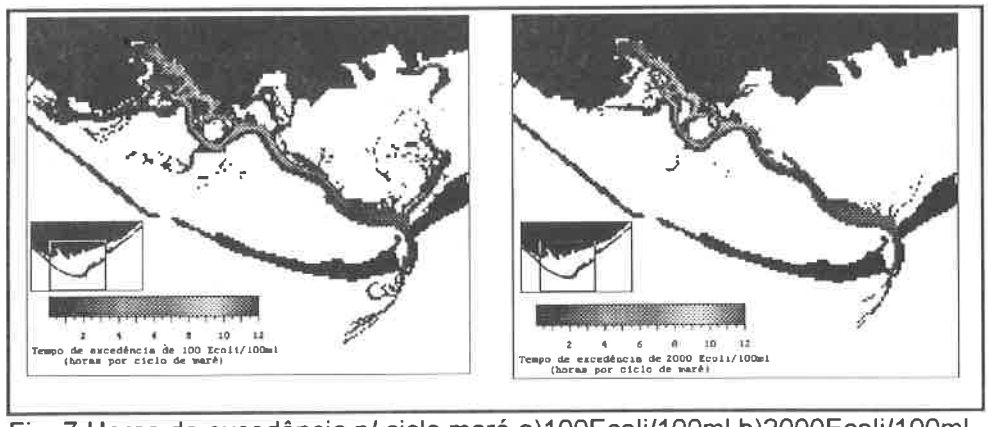


Fig. 7 Horas de excedência p/ ciclo maré a)100Ecoli/100ml b)2000Ecoli/100ml

6- CONCLUSÕES

Neste artigo analisam-se os processos de transporte na Ria Formosa utilizando um modelo Lagrangeano. Com este modelo são determinados os tempos de residência da água em cada região da Ria, as trocas entre regiões e ainda o destino dos coliformes fecais emitidos pelos principais pontos de descarga dos efluentes urbanos de Faro e Olhão. Os resultados mostram que a corrente de deriva litoral condiciona muito os tempos de residência no interior da Ria e que existe uma boa correlação entre as produtividades dos viveiros de bivalves e a renovação da água. O modelo permitiu ainda identificar as fontes de contaminação potencial de cada zona da Ria e os tempos de excedência de cada concentração de coliformes nos diferentes pontos da ria. Os resultados obtidos mostram que um modelo do tipo Lagrangeano é adequado para a gestão da qualidade da água na Ria.

BIBLIOGRAFIA

[1] Adam, Y. 1975. *Projet Mer, Modéles de Dispersion.* vol. **V** Ed. J. C. J. Nihoul et Y. Adam.

[2] Cachola, R. 1995 *Dados não publicados.* IPIMAR

[3] Convié F. 1994. *Estudo de viabilidade económica e técnica da Ria Formosa.* Tese D.E.A. Univ. Liége.

[4] Dionísio, L. P. 1995. *Dados não publicados.* Univ. Algarve.

[5] Fischer, H. B.; List, E. J.; Koh, R. C. Y.; Imberger, J; Brooks, N. H. 1979. *Mixing in inland and coastal waters.* Academic Press, Inc. California.

[6] Hellerman, S. e Rosentein, M. 1983 Normal monthly wind stress over the world ocean with error estimates. *J. Phys. Oceanogr.* **13**, 1093-1104.

[7] Leendertse, J. J. 1970. *A water quality simulation model for well mixed estuaries and coastal seas.* Vol. I Rand Corporation, Memorandum RM-6230-RC, Santa Monica

[8] Neves, R. J. J. 1985. *Étude expérimental et modélization mathématic des circulations transitoires et résiduelle dans l'estuaire du Sado.* PhD tese, Univ. Liége.

[9] Nihoul J. C. J. 1980. *Marine turbulence.*Ed. J. C. J. Nihoul, Elsevier Pub. Co. Amsterdam.

[10] Rodi, W. 1980. *Prediction methods for turbulent flows.* W. Kollman Ed. Hemisphere Publ. Co. Washington. pp 299-349

[11] Shaw, R. W. e Munn, R. E. 1971. *Introduction to the scientific study of atmosferic pollution.* D. Reidel pub. Dordrecht, Holland. pp 53-96.

[12] Direcção Geral do Saneamento Básico, 1986. *Sistema interceptor e ETAR nascente da cidade de Faro, Projecto de execução.*

A UTILIZAÇÃO DE PESTICIDAS E A QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO CONCELHO DE SALVATERRA DE MAGOS

M.J. CEREJEIRA[$1], A.M. SILVA-FERNANDES[&], M.BARROS[*], S.BATISTA[+], M.MOURA[+]

RESUMO

A utilização de pesticidas tem afectado a qualidade da água subterrânea de áreas agrícolas em vários países. Na sequência de um estudo efectuado, de 1990 a 1992, na área agrícola da Chamusca, que evidenciou a presença de resíduos de pesticidas na água subterrânea daquela região, foi iniciado, em 1995, um estudo semelhante com vista a estudar a qualidade da água subterrânea em áreas de cultura de milho do concelho de Salvaterra de Magos, onde esta cultura predomina. Apresentam-se os resultados obtidos até à data, relativos a amostras colhidas em 4 furos, nomeadamente para o herbicida atrazina. Verificou-se a presença deste pesticida em todas as amostras, tendo atingido, num furo com cerca de 300 metros de profundidade, um valor médio, ao longo do ano, de 0.76 µg/L e um valor máximo de 1,76 µg/L. Foi ainda identificada a presença de outros pesticidas.

Palavras chave: pesticidas, água, contaminação.

INTRODUÇÃO

O movimento dos pesticidas da camada superficial do solo, onde cai a totalidade ou grande parte do produto aplicado, para camadas mais profundas, pode conduzir à sua ocorrência nas águas subterrâneas, mesmo a grandes profundidades. Nestas condições, a degradação dos pesticidas é muito dificultada, conduzindo, de um modo geral, a uma elevada persistência destes produtos naquele meio. Constituindo as águas subterrâneas recursos importantes, particularmente para consumo humano, a sua qualidade deverá ser protegida, nomeadamente de contaminações, por fertilizantes e por

[1]s Professora Auxiliar. Instituto Superior de Agronomia-Tapada da Ajuda. 1399 Lisboa Codex
[&] Professora Catedrático. Instituto Superior de Agronomia-Tapada da Ajuda. 1399 Lisboa Codex
* Engº Químico Assessor Principal. INAG-Av. Almirante Gago Coutinho, 30, 1000 Lisboa
[+] Estag. Eng. Agronómica. Instituto Superior de Agronomia-Tapada da Ajuda, 1399 Lisboa Codex

pesticidas. O potencial de contaminação das águas subterrâneas por estas substâncias químicas tem sido evidenciado através da sua detecção em vários países da Europa e do Continente Americano (CALVET, 1990; CEC, 1992; HALLBERG, 1989; RITTER, 1990; VAN DEN BERG & VAN DER LINDEN, 1994). Em Portugal existem diversos estudos referentes a nitratos, efectuados em diferentes locais do País (ALPENDURADA *et al.* 1988; HEITOR, 1996, MONTEIRO, 1996), sendo a situação relativamente a pesticidas pouco esclarecida.

Recentemente, foram efectuados estudos em que se avaliou a influência da aplicação de pesticidas, na área de cultura de milho da Chamusca, na qualidade da água subterrânea (CEREJEIRA, 1993; CEREJEIRA *et al.*, 1995 a,b), que evidenciaram a ocorrência do herbicida atrazina, pesticida com acentuado potencial de lixiviação, nas águas do aquífero superficial daquela área agrícola. Os resultados obtidos evidenciaram o interesse da realização de estudos, com idêntica abordagem, noutras áreas de cultura, particularmente na cultura regada de milho.

Neste âmbito foi iniciado, em 1995, um estudo na área agrícola do concelho de Salvaterra de Magos, onde o milho é a cultura dominante, no sentido de avaliar a influência da utilização dos pesticidas naquela cultura na qualidade da água subterrânea. A informação obtida acerca dos pesticidas mais utilizados naquele concelho aponta para uma utilização generalizada do herbicida atrazina, individualmente, ou em mistura com outras substâncias activas, nomeadamente o alacloro. Apresentam-se, neste trabalho, os primeiros resultados, em particular os referentes à ocorrência de atrazina em furos utilizados para rega e descritos pormenorizadamente por BATISTA 1996).

MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo situa-se no Concelho de Salvaterra de Magos, importante zona de produção agrícola, onde o milho, ocupando 1196 ha, representa a principal cultura, seguida da vinha e de culturas hortícolas. A área ocupada pelo milho predomina em zonas de depósito de vertente e areias superficiais e de terraço, areias e cascalheiras e ainda em zonas de aluviões (PDAR, 1993).

Na área de estudo, inscrita na Bacia Terciária do Tejo, distinguem-se várias zonas hidrogeológicas com sistemas aquíferos variáveis (H.P., 1992):

aquíferos livres contínuos com zonas lenticulares (aluviões), aquíferos lenticulares (terraços quaternários) e aquíferos semi-confinados essencialmente detríticos (complexo mio-pliocénico). A localização dos quatro pontos de colheita seleccionados em campos de milho encontra-se assinalada na Figura 1.

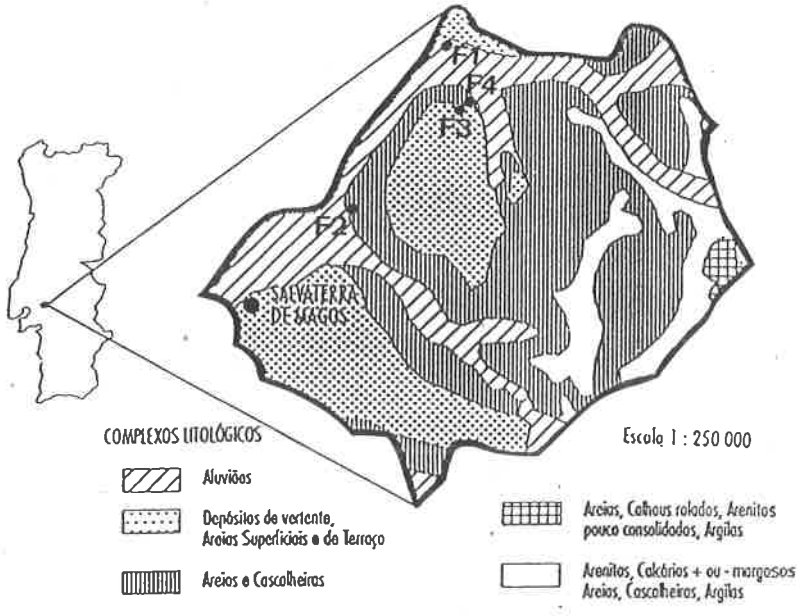


Fig 1 - Litologia da área de estudo, (adaptada de PDAR, 1993) e localização dos pontos de colheita (F1, F2, F3, F4)

Os pontos de colheita correspondem a furos utilizados para a rega do milho, por aspersão ("Pivot"), com profundidades aproximadas de: 35m (F1), 45m (F2), 80m (F3) e 300m (F4). A amostragem decorreu ao longo do ano de 1995, tendo-se procedido a colheitas mensais, de Maio a Outubro. Em cada furo foram colhidas, de cada vez e após bombagem da água, 3 amostras de 1 L em frascos de vidro que foram mantidas a cerca de 5ºC até se proceder à análise de resíduos.

A metodologia analítica baseou-se na extracção com diclorometano, concentração e detecção por GLC, num cromatógrafo HP, série II, equipado com detector N/P e coluna de sílica fundida SPB-50 (15m x 0.53mm) com 1 μm de espessura de filme. Os fluxos dos gases foram os seguintes:

hidrogénio - 2.9 mL/min, ar - 79.2 mL/min, hélio (arraste) - 3.0 mL/min, hélio (auxiliar) - 10.9 mL/min. As temperaturas do injector, forno e detector foram mantidas a 220º, 195º e 280ºC, respectivamente. O tempo de retenção nestas condições foi de 4,2 min. As recuperações dos ensaios de fortificação a 2.00 µg/L, 1.00 µg/L, 0.10 µg/L e 0.05 µg/L foram, respectivamente, de 97, 99, 97 e 100%, com limites de detecção e de determinação respectivamente de 0.02 e 0.05 µg/L. Confirmaram-se os resultados por GC-MS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos indicam que o herbicida atrazina está presente na água subterrânea da área agrícola em estudo (Quadro I).

Quadro I - Níveis de atrazina (µg/L) na água recolhida nos furos de rega, em 1995.

furo	prof (m)	16/5	28/6	18/7	16/8	19/9	17/10	média
1	35	0,32	0,20	0,37	0,06	0,06	0,13	0,19
2	45	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3	80	0,46	0,16	0,09	0,18	0,30	0,57	0,29
4	300	n.a.	0,55	1,76	0,39	0,16	0,96	0,76

Verifica-se uma variação nos níveis do herbicida ao longo do ano, à semelhança do observado noutros estudos (CEREJEIRA, 1993; HALLBERG, 1989; US EPA., 1992), provavelmente relacionada com as práticas culturais efectuadas, em particular a rega e com a dinâmica que ocorre no próprio aquífero. A diferente evolução observada nos furos seleccionados poderá dever-se, entre outros factores, às diversas condições hidrogeológicas em que estão inseridos. Em termos de valores médios, verifica-se que no furo 4 se atingiram níveis mais elevados, de 0.76 µg/L, com um valor máximo de 1,76 µg/L na colheita de Julho (Fig.2). Na Fig. 3 apresentam-se os níveis médios de atrazina doseados no furo ao longo do ano de 1995.

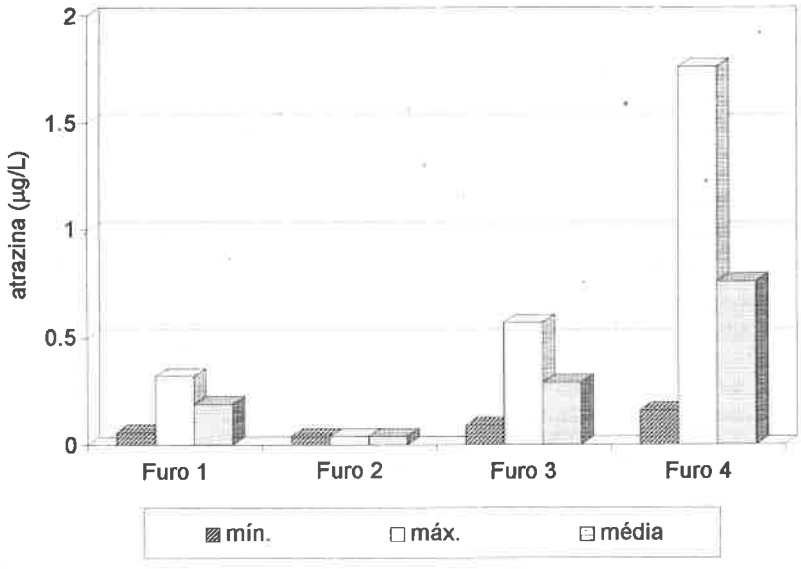


Fig.2 - Níveis médios, máximos e mínimos de atrazina na água (µg/L) nos 4 furos.

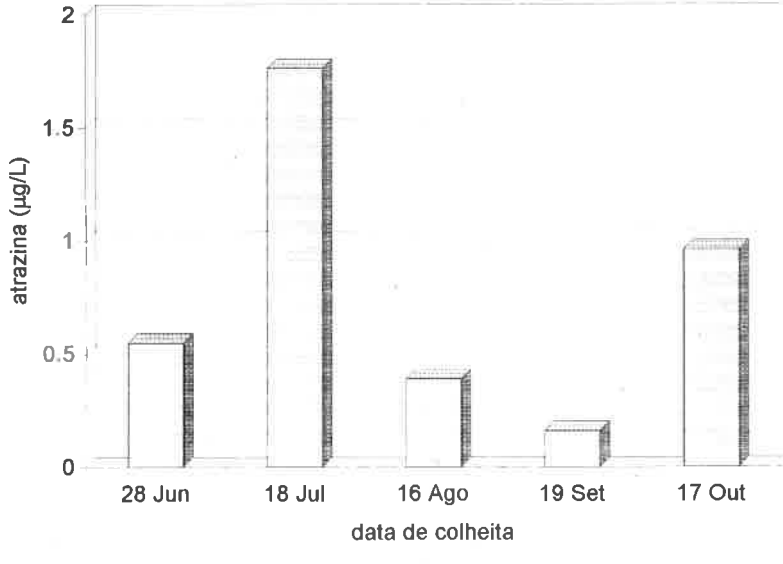


Fig. 3 -Evolução, ao longo de 1995, dos níveis de atrazina na água do furo 4.

Apesar de relativamente profundo, o furo em causa localiza-se numa zona litologicamente vulnerável, com baixa capacidade de sorpção, elevada taxa de infiltração e com a possibilidade de ocorrência de fluxos preferenciais devido à presença de cascalho. Este facto, associado à prática de rega e à possibilidade do furo apresentar condições de má protecção, entre outros factores, pode conduzir à contaminação do aquífero. Atendendo à sua profundidade (cerca de 300 m), aos valores máximos admissíveis para cada pesticida na água subterrânea utilizada para consumo (0.1 μg/L) e à persistência da atrazina, deverá considerar-se indesejável a situação detectada, pois reflecte a possibilidade da qualidade de água, passível de captação para consumo público, ser afectada.

Para além da atrazina foi ainda confirmada a presença por GC-MS de outros pesticidas na água subterrânea (Quadro II).

Quadro II - Pesticidas detectados, em 1995, na água subterrânea de 4 furos de rega do concelho de Salvaterra de Magos.

furo 1	furo 2	furo 3	furo 4
atrazina	atrazina	atrazina	atrazina
simazina	alacloro	alacloro	alacloro
		lindano	lindano
		paratião-etilo	simazina

O alacloro, herbicida normalmente utilizado na cultura do milho, foi detectado em três dos quatro furos ao longo de todo o período de amostragem, tendo os insecticidas lindano e paratião, utilizados no milho e noutras culturas, ocorrido esporádicamente. A simazina, aplicada regularmente na vinha foi também detectada na água, embora com menor frequência.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos evidenciaram que a utilização de pesticidas em áreas agrícolas do concelho de Salvaterra de Magos, onde predomina a cultura de milho, afecta a qualidade da água subterrânea, dada a ocorrência do herbicida atrazina, ao longo do ano, em todos os furos amostrados, tendo atingido, num furo com cerca de 300 metros de profundidade, um nível

médio de 0.76 µg/L e um valor máximo de 1,76 µg/L. Detectou-se ainda a presença de outros pesticidas provenientes quer de tratamentos da cultura do milho, quer de outras culturas. A continuação do estudo naquela área, alargada a outros pesticidas contribuirá para o esclarecimento da qualidade da água subterrânea e para a prevenção da sua contaminação, nomeadamente através de práticas agrícolas mais racionais inseridas numa perspectiva de uma agricultura sustentável.

AGRADECIMENTOS

À Divisão de Laboratório da Direcção de Serviços de Informação e Acreditação da DGA e, em particular aos Técnicos Engª Paula Viana e Engº João Matos, pela colaboração prestada na confirmação dos resultados por espectrometria de massa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPENDURADA, M.F., LAPA, R.S., LIMA, J.L. & SILVA, E.A. 1988 - Avaliação de nitratos, nitritos e amoníaco em águas subterrâneas do distrito do Porto. *Actas 1ª Conf. Nac. Qual. Ambiente*, Vol II: 495-504

BATISTA, S. 1996 - A *utilização de pesticidas na cultura de milho e a qualidade da água subterrânea na Zona Agrária do Baixo Sorraia*. Rel. final. Eng. Agron., ISA, Lisboa (em preparação)

CALVET, R. (Ed.) 1990 - *Nitrates - Agriculture - Eau*. INRA Edition, 576pp

CEC (1992) - Pesticides in ground and drinking water. *Water Pollution research report*, **27**, 135 pp

CEREJEIRA, M.J. 1993 - *Estudo da distribuição e destino dos pesticidas no ambiente numa abordagem integrada. Caso da atrazina na Zona Agrária da Chamusca*. Dissert. Dout. Univ. Téc. Lisboa, ISA, 222pp

CEREJEIRA, M.J., SILVA-FERNANDES, A.M., VIANA, P. & BACCI, E 1995a- Atrazine and nitrate levels in ground water of irrigation wells in the agricultural area of Chamusca (Portugal). *Toxicological and Environmental Chemistry*, **49**: 123-128

CEREJEIRA, M.J., SILVA-FERNANDES, A, BACCI, E & MATOS, J. 1995b - Atrazine and nitrates in the drinking ground water of the Chamusca agricultural area (Portugal). *Toxicological and Environmental Chemistry*, **51**: 153-160

HALLBERG, G.R. 1989 - Pesticide pollution of ground water in the humid United States, *Agricultural Ecosystems Environment*, **26**: 299-367

HEITOR, A.M. 1996 - Estudo comparativo das características químicas das águas subterrâneas do Concelho de Gondomar - Anos 1988 e 1995. *Seminário Recursos Hídricos Subterrâneos em Portugal: Quantidade e Qualidade.*APRH, 17/18 Jan. 96, 13p

H.P. (Hidrotécnica Portuguesa) 1992 - *PDAR do Baixo Sorraia. Regadios Individuais no Baixo Sorraia. Análise Técnico Económica Sumária*, Lisboa, Vol **I**, 132p

MONTEIRO, H. 1996 - Nitratos nos sistemas de abastecimento público de água (Distrito de Évora). A. R. S. do Alentejo, Sub-região de Saúde de Évora. *Seminário Recursos Hídricos Subterrâneos em Portugal: Quantidade e Qualidade.*APRH, 17/18 Jan. 96, 4p

PDAR 1993 - Programa de Desenvolvimento Agrário Regional do Baixo Sorraia. Rel. Final, 132p

RITTER, W.F. 1990 - Pesticide contamination of groundwater in the United States. *J. Environ. Sci. Health*, B**25** (1): 1-29

US EPA 1992 - Ground water contamination. In: *Ground water contamination and metodology*. US Environmental Protection Agency. Cap. 1-5, 96-115

VAN DEN BERG, R. & VAN DER LINDEN, T. M. 1994 - Agricultural pesticides and ground water. In: Zoller,U.(Ed.) *Groundwater contamination and control.* Marcel Dekker, Inc. 293-313.

MODELAÇÃO ECOLÓGICA E DA QUALIDADE DA ÁGUA EM ZONAS COSTEIRAS UTILIZANDO A APROXIMAÇÃO LAGRANGEANA

VALDEMAR RODRIGUES[1]; RAMIRO J.J. NEVES[2] & RICARDO MIRANDA[3]

RESUMO

Na presente comunicação são apresentados os fundamentos de um modelo lagrangeano desenvolvido para a previsão dos efeitos ecológicos das descargas pontuais de águas residuais em zonas costeiras. Após uma breve revisão sobre alguns conceitos úteis relativos à dispersão de poluentes emitidos por fontes pontuais (*e.g.* emissários submarinos) em zonas costeiras, introduzem-se as matérias-chave para a compreensão do funcionamento do modelo, com ênfase para os aspectos associados à modelação dos processos ecológicos. Trata-se de um modelo puramente lagrangeano, ou seja, de um modelo que trata desse ponto de vista quer a advecção quer a difusão, e que funciona a jusante de um modelo hidrodinâmico tridimensional. O modelo centra-se sobre a dinâmica dos processos que ocorrem ao nível da zona pelágica, embora considere a ressuspensão de nutrientes provenientes da decomposição de material que se deposita nos sedimentos de fundo.

1 - INTRODUÇÃO

A equação de advecção-difusão descreve a evolução temporal e espacial da concentração de um constituinte numa massa de fluido em movimento. Ela resulta da aplicação do princípio universal da conservação da massa e pode ser escrita na sua forma simplificada como:

$$\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(UC)+\frac{\partial}{\partial y}(VC)+\frac{\partial}{\partial z}(WC) = \\ = \frac{\partial}{\partial x}(K_x \frac{\partial C}{\partial x})+\frac{\partial}{\partial y}(K_y \frac{\partial C}{\partial y})+\frac{\partial}{\partial z}(K_z \frac{\partial C}{\partial z})+F-S \qquad (1.1)$$

onde C,U,V e W representam, respectivamente, o campo médio da concentração do constituinte e os campos médios da velocidade num dado ponto (x,y,z), no instante *t*; K_i são os coeficientes de difusão e F e S são, respectivamente, as fontes e os sumidouros internos do poluente (por unidade de volume e de tempo, M/TL^3) num dado intante *t* e no ponto (x,y,z).

Para descrever o movimento de uma massa de fluido, e assim proceder à resolução da equação (1.1), podemos utilizar basicamente dois métodos: (i) o método euleriano, em que as transformações a que o fluido se encontra sujeito são observadas a partir de uma malha fixa no espaço, e (ii) o método lagrangeano, em que a evolução de uma massa de fluido é acompanhada à medida que ela se desloca. Uma terceira alternativa consiste numa aproximação mista para a resolução numérica da equação de advecção-difusão, e que combina a conveniência de se usar uma malha regular euleriana fixa no espaço para

[1] Engenheiro do Ambiente; Bolseiro de Mestrado da JNICT no Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico (DEM/IST). Tel. & Fax (351.1.) 912 14 07; *e-mail*: vjrodrigues@telepac.pt

[2] Professor Associado do DEM/IST.

[3] Engenheiro Mecânico, investigador no DEM/IST.

resolver a parte difusiva da eq. (1.1), com a grande precisão do tratamento da parte advectiva dessa equação conseguida pelo método lagrangeano. Os métodos que assim procedem designam-se semi-lagrangeanos. Uma revisão mais detalhada desses métodos pode encontrar-se, por exemplo, em RODRIGUES (1995).

Os modelos lagrangeanos são os mais adequados para a simulação de plumas de dimensões muito inferiores às do domínio de cálculo (i.é., plumas com fontes localizadas). Os métodos eulerianos resolvem directamente a equação de dispersão para pontos de uma malha fixa no espaço. Geralmente, eles obrigam à resolução simultânea do operador hiperbólico (advecção) e do operador parabólico (difusão) dessa equação. Este facto constitui uma limitação à aplicabilidade dos métodos eulerianos, dada a dificuldade de encontrar um método numérico capaz de representar com a mesma precisão esses dois processos de transporte (COSTA, 1992). Os métodos numéricos lagrangeanos evitam a discretização dos termos advectivos da eq. (1.1) e deste modo os problemas numéricos associados a essa discretização.

A utilização de modelos *puramente* lagrangeanos para o estudo da dispersão de efluentes emitidos por fontes pontuais em zonas costeiras ainda não se encontra muito documentada na literatura. A razão desta relativa escassez reside em boa parte nas dificuldades associadas ao tratamento da difusão (LEE & CHEUNG, 1990). Por outro lado, e entre os designados modelos semi-lagrangeanos, são de destacar, por exemplo, os trabalhos de COSTA (1992) e MONTEIRO (1995).

A utilização de modelos lagrangeanos para a simulação de processos ecológicos em zonas costeiras encontra-se, se não menos, igualmente pouco documentada na literatura. São de referir as contribuições de WOODS & ONKEN (1982); DIPPNER (1993) e DIMOU & ADAMS (1993).

Na presente comunicação é apresentado um modelo ecológico e de qualidade da água puramente lagrangeano, primariamente vocacionado para a modelação da dispersão no campo afastado. A difusão horizontal é modelada através da inclusão de uma componente aleatória à velocidade de deslocamento das partículas e a difusão vertical é modelada através do aumento de espessura (volume) das partículas. As partículas possuem basicamente 3 propriedades: coordenadas espaciais (x,y,z) do seu centro, massa (m_i) e volume (V). A propriedade massa é representada por uma matriz linha reportando-se cada índice à massa de um constituinte do modelo ecológico (*e.g.* fitoplâncton, zooplâncton, amónia). O modelo centra-se sobre os processos que ocorrem ao nível da zona pelágica, embora contemple a ressuspensão de nutrientes do fundo por acção das correntes de *upwelling*.

2 - DISPERSÃO DE CONSTITUINTES EMITIDOS POR FONTES PONTUAIS EM ZONAS COSTEIRAS

No modelo lagrangeano as particulas são emitidas em número proporcional à taxa de emissão de poluentes pela fonte pontual. Este número não convém que seja grande, quer por razões computacionais (tempo de cálculo) quer devido à possibilidade de sobreposição das partículas. No caso de sobreposição de partículas há que proceder a correcções geométricas que implicam um número considerável de cálculos adicionais.

As partículas são deslocadas pelo campo de velocidades gerado pelo modelo hidrodinâmico MOHID (NEVES, 1985), e possuem, na região de diluição inicial, uma componente vertical de deslocamento caudada pela impulsão. À medida que se dispersam o volume das partículas aumenta devido à difusão. A este aumento de volume corresponde uma diminuição das concentrações de poluentes no interior das partículas, e a incorporação de biomassa animal e vegetal presente na zona pelágica.

Após atingirem a superfície, ou, na presença de um gradiente térmico vertical, as partículas apresentam uma geometria aproximadamente cilíndrica e uma espessura característica. Nesta fase dá-se início à designada *diluição subsequente ou dispersão em campo afastado* da pluma. Na figura 1 é ilustrada a base conceptual do modelo lagrangeano desenvolvido.

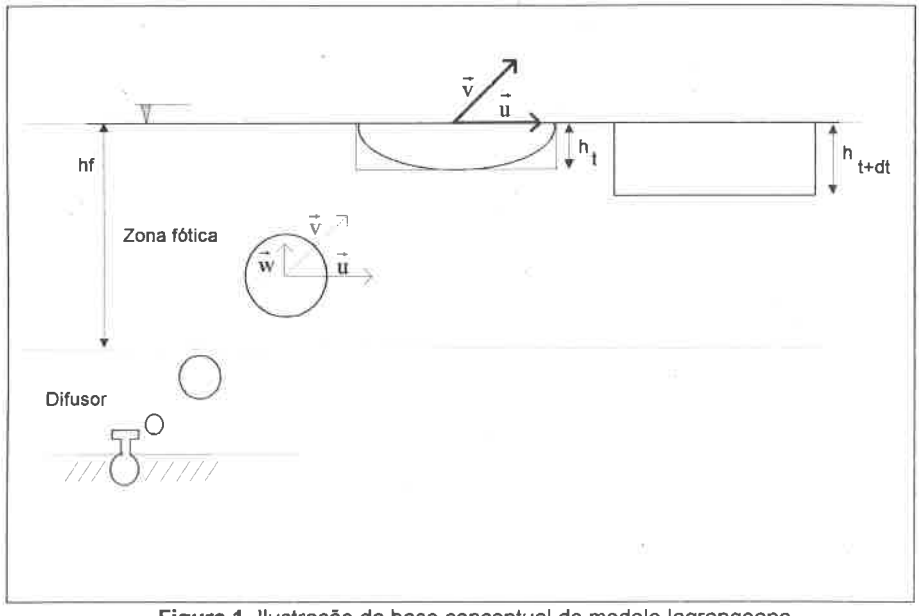


Figura 1. Ilustração da base conceptual do modelo lagrangeano.

Existem vários modelos capazes de determinar com rigor aceitável a diluição inicial das plumas provenientes de fontes pontuais, bem como a sua espessura aproximada após essa diluição (*e.g.* BROOKS, 1960; ROBERTS, 1977; ROBERTS *et al.* 1989a-c; BAUMGARTNER *et al.*, 1994).

Tradicionalmente, a previsão da diluição subsequente das plumas provenientes de fontes pontuais tem sido feita com base na aproximação gaussiana e na já clássica lei dos 4/3, segundo a qual, para águas costeiras abertas, o coeficiente de dispersão *cresce* continuamente à medida que a pluma se desloca segundo uma potência de 4/3 (*e.g.* BROOKS, 1960; OKUBO, 1962; FISCHER, 1979).

Os modelos tradicionais, que se revêm sumariamente nesta comunicação, implicam porém a imposição de *homogeneidade* relativamente a algumas variáveis importantes (*e.g.* velocidades, geometria da pluma, coeficientes de dispersão), o que implica uma análise com base em *cenários* ou valores médios de cenários (atendendo, por exemplo, à frequência com que se prevê que eles possam ocorrer). Essa abordagem é útil, por exemplo, quando se pretende dimensionar e ter uma primeira estimativa do impacte de um dispositivo de descarga de efluentes no oceano, tarefa esta realizada com base na análise de indicadores de *qualidade da água* (*e.g.* bactérias). Porém, quando se pretende modelar processos de maior complexidade, como sejam os processos ecológicos ou as transformações químicas que ocorrem na pluma à medida que esta se desloca, são necessários outros tipos de abordagem (GOMES FERREIRA *et al.*, 1992).

2.1 - Dispersão no campo próximo

A diluição inicial das plumas provenientes de fontes pontuais (e.g. difusores de emissários submarinos) depende fundamentalmente (I) das características da fonte e (ii) da hidrodinâmica da zona costeira receptora. A fonte pontual, no caso de um difusor como o ilustrado na figura 2, pode ser caracterizada pelos fluxos de volume, momento, e impulsão por unidade de comprimento:

$$q = \frac{Q}{L} \qquad m = uq \qquad b = g_o' q \tag{2.1}$$

Onde Q é o caudal total descarregado, L o comprimento do difusor, u_j a velocidade de saída dos jactos de efluente, e $g_o' = g(\rho_a - \rho_o)/\rho_a$, onde g é a aceleração da gravidade, ρ_a a densidade do meio receptor ao nível da zona de descarga e ρ_o the a densidade do efluente.

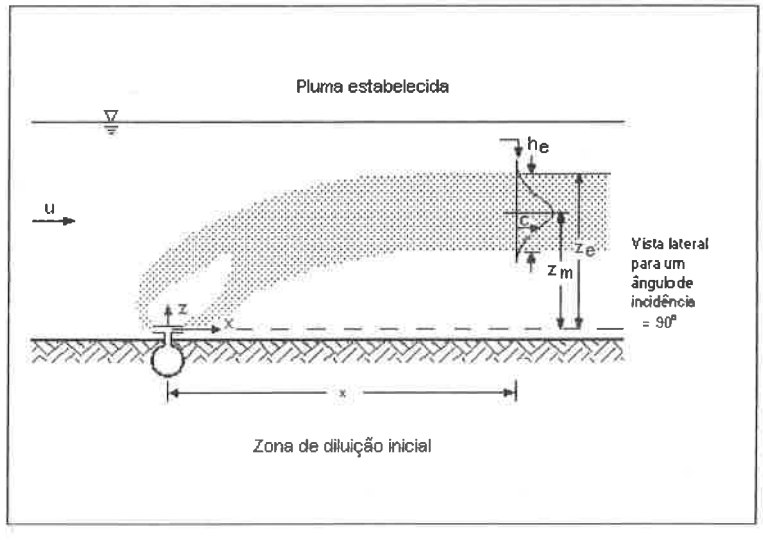


Figura 2. Geometria generalizada da dispersão do efluente emitido por uma fonte pontual (difusor), mostrando a dispersão no campo próximo e no campo afastado.

Outro parâmetro característico é a frequência de impulsão, N, também designada frequência de Brunt-Vaisala, usualmente expressa em seg^{-1}:

$$N = \pm\left(\frac{g}{\rho_a}\frac{|d\rho|}{dz}\right)^{1/2} \tag{2.2}$$

A partir das grandezas indicadas na figura 2, podem definir-se três escalas de comprimento:

$$l_q = \frac{q^2}{m} \qquad l_b = \frac{b^{1/3}}{N} \qquad l_m = \frac{\dot{m}}{b^{2/3}} \tag{2.3}$$

Podendo iguamente definir-se as características geométricas do sistema em função dos parâmetros assim determinados:

$$z_e,\ h_e,\ z_m = f(q, b, m, s, u, N, \Theta) \tag{2.4}$$

onde *s* representa a distância entre as portas de saída do difusor e Θ o ângulo de incidência do vector velocidade da corrente com o difusor. Procedendo à análise dimensional da relação tem-se:

$$\frac{z_e}{l_b},\ \frac{h_e}{l_b},\ \frac{z_m}{l_b} = f\left(\frac{l_m}{l_b},\ \frac{s}{l_b},\ F,\ \Theta\right) \tag{2.5}$$

onde $F = u^3/b$ é uma variável dinâmica tipo número de Froude. Esta variável é importante uma vez que permite avaliar a importância da velocidade da corrente relativamente ao fluxo de impulsão da fonte. Pequenos valores de F significam pouca influência da corrente. De acordo com ROBERTS *et al.* (1989a) a velocidade da corrente não influencia a diluição inicial da pluma se F < 0.1. Elevados valores de F significam que a pluma é rapidamente arrastada pela corrente após a descarga no ambiente.

Uma vez que a razão l_q/l_b é geralmente muito inferior à unidade, o efeito do fluxo de volume *q* é desprezado (considera-se uma variável independente). A expressão normalizada da diluição vem então (BAUMGARTNER *et al.*, 1994):

$$\frac{S_m q N}{b^{2/3}} = f\left(\frac{l_m}{l_b},\ \frac{s}{l_b},\ F,\ \Theta\right) \tag{2.6}$$

onde S_m representa a diluição inicial mínima, podendo estimar-se uma diluição inicial média, S_a, a partir de relações empíricoas obtidas a partir de resultados experimentais. ROBERTS (1989) por exemplo sugere a relação $S_a = 1.15\ S_m$.

A previsão da geometria da pluma, da diluição inicial e da sua extensão (*x*) pode fazer-se recorrendo a ábacos ou a relações semi-empíricas (com base física, mas cujos coeficientes têm de ser obtidos experimentalmente). São disso exemplo os trabalhos desenvolvidos por ROBERTS *et al.* (1989a-c).

Para a diluição inicial e elevação da pluma para correntes perpendiculares ao difusor têm-se por exemplo as seguintes relações (equações 14 e 17 de ROBERTS *et al.*, 1989a):

$$\frac{S_m q N}{b^{2/3}} = 2.19\, F^{1/6} - 0.52, \qquad \frac{z_e}{l_b} = 2.5\, F^{-1/6} \tag{2.7}$$

2.2 - Dispersão no campo afastado

A diluição subsequente de uma pluma pode ser modelada de uma forma conservativa, no caso de águas costeiras pouco profundas ou canais confinados, adaptando o modelo desenvolvido por BROOKS (1960):

$$S = \frac{S_a}{erf\left(\sqrt{\frac{b^2}{16\alpha\, b^{4/3} t}}\right)} \tag{2.8}$$

onde *erf* representa a função erro, podendo o seu cálculo fazer-se através da expansão em série de potências:

$$\mathrm{erf}(X)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\frac{X^{2n+1}}{n!(2n+1)} \qquad (2.9)$$

S é a diluição no eixo da pluma, S_a a diluição inicial, a um coeficiente de dispersão (FISCHER, 1979; OKUBO, 1962), b a largura da pluma após a diluição inicial, e t o tempo de percurso da pluma entre o ponto onde se deu o fim da diluição inicial e o ponto de interesse.

A equação correspondente para águas costeiras abertas, onde o coeficiente de dispersão cresce continuamente de acordo com a lei dos 4/3, tem-se:

$$S = \frac{S_a}{erf\left(\sqrt{\frac{1.5}{(1 + 8\alpha b^{4/3}\frac{t}{b^2})^3 - 1}}\right)} \qquad (2.10)$$

Em zonas costeiras de grande turbulência (elevada dissipação de energia), α pode ter assumir valores da ordem dos 0.0005 $m^{2/3}/s$. Em situações de menor turbulência, α pode assumir valores mais baixos, da ordem dos 0.0001 $m^{2/3}/s$. O valor b das equações anteriores, a largura horizontal da pluma medida perpendicularmente à velocidade da corrente, pode ser estimado a partir de (BAUMGARTNER *et al.*, 1994):

$$b = (N - 1)s_{eff} + d \qquad (2.11)$$

onde N é o número de orifícios do difusor e s_{eff} o espaçamento efectivo dos orifícios (espaçamento multiplicado por sen Θ) e d o diâmetro da pluma no final da diluição inicial.

2.3 - Incorporação de material pelas partículas e cálculo das concentrações na malha

A incorporação pelas partículas de material presente no ambiente marinho (*e.g.* fito e zooplâncton), à medida que elas se deslocam no domínio de modelação e aumentam de volume, pode ser encarada como um processo em que o fluído penetra no interior da partícula através da sua superfície exterior.

De entre os mecanismos de incorporação de material nas partículas são de referir (i) a incorporação por aspiração, (ii) forçada e (ii) a incorporação por difusão turbulenta. O primeiro destes mecanismos ocorre mesmo na ausência de correntes e deve-se ao facto de nas zonas de maiores velocidades se observarem pressões relativamente baixas, o que origina uma entrada de material na partícula.

A incorporação forçada é devida à presença de correntes que, por advecção, transportam massa para o interior da partícula. No caso presente, e dado que as partículas são deslocadas pelo campo de velocidades, esta componente tem uma contribuição nula para o processo de incorporação de massa.

A difusão, que se assume estar sempre presente, é o mecanismo de incorporação mais importante, e sobretudo para lá da zona de diluição inicial, tornando-se claramente dominante após o estabelecimento da pluma. (BAUMGARTNER *et al.*, 1994). A parametrização da difusão na fase de dispersão subsequente da pluma faz-se classicamente recorrendo à designada lei dos 4/3 (TETRA TECH, 1982). No caso presente o tratamento da difusão faz-se de duas formas distintas, considerando por um lado a difusão horizontal e por outro a difusão vertical. No caso da difusão horizontal não há incorporação de massa pela partícula, uma vez que a adição de uma componente aleatória ao campo médio bidimensional das velocidades (U e V) apenas faz com que o centro de massa das partículas se desloque segundo um padrão não inteiramente determinístico. Por outro lado, no caso da

dispersão vertical existe incorporação de material presente no ambiente envolvente uma vez que há aumento de volume das partículas (processo este o escolhido para simular essa componente difusiva).

O cálculo da incorporação de massa pelas partículas faz-se a partir de:

$$m_j^{t+\Delta t} = m_j^t + \sum_{i=1}^{n} f_{i,j}^{t+\Delta t}\, C_{i,j}^t\, \Delta V + (F - S) \qquad (2.12)$$

onde m_j é a massa de um dado constituinte na partícula j, n o número de células da malha euleriana intersectadas; $f_{i,j}$ a fracção de volume da partícula contida na célula i,j; $C_{i,j}$ a concentração do constituinte na célula i,j; ΔV o incremento de volume da partícula por difusão horizontal, e F e S são, respectivamente, as fontes e sumidouros de constituinte devidos a processos de produção/destruição que ocorrem no interior da partícula durante o intervalo de tempo Δt.

Após a determinação da nova massa de constituinte presente na partícula, as concentrações nas células da malha euleriana são actualizadas. O cálculo das concentrações nas diferentes células em t+dt (novas concentrações ambiente) uma vez intersectadas por um número *n* de partículas faz-se a partir de:

$$C_{i,j}^{t+\Delta t} = \sum_{j=1}^{n} \varphi_j\, CPar_j^{t+\Delta t} + \left[1 - \left(\sum_{j=1}^{n} \varphi_j\right)\right] C_{i,j}^t \qquad (2.13)$$

onde

$$\varphi_j = \frac{VolPar_j^{t+\Delta t}\, f_{i,j}}{VolCel_{i,j}} \qquad (2.14)$$

$VolCel_{i,j}$ é o volume da célula i,j da malha euleriana (calculado com base na altura da zona fótica *hf*, cf. figura 1); $VolPar_j$ o volume da partícula j e $f_{i,j}$ a fracção do volume da partícula j contida na célula i,j.

Quando partículas adjacentes crescem o suficiente por aumento de volume, ou se aproximam umas das outras devido a variações no campo de velocidades, elas podem sobrepôr-se (fundir-se). A sobreposição de partículas tem como consequência imediata a redução da área de incorporação de material, ou seja, a área de contacto entre as partículas constituintes da pluma e o ambiente exterior. Outra consequência, não menos importante, tem a ver com o cálculo das concentrações nas diferentes células da malha euleriana, uma vez intersectadas por multiplas partículas que, por sua vez, se podem sobrepôr entre si. A solução deste problema é ainda dificultada pelo facto de as partículas poderem ter idades diferentes, o que faz com que a sua contribuição individual para as concentrações nas células da malha euleriana (concentrações ambiente) seja diferente e deva ser portanto ponderada, não apenas em termos de volume, mas também em termos de massa por unidade de volume.

2.4 - Sobreposição de partículas

O tratamento do problema da sobreposição das partículas lagrangeanas foi abordado por BAUMGARTNER *et al.* (1994). A ideia básica dos autores consiste em reduzir as áreas de

incorporação total de modo a levar em conta a perda de área exposta que ocorre quando as partículas se sobrepõem.

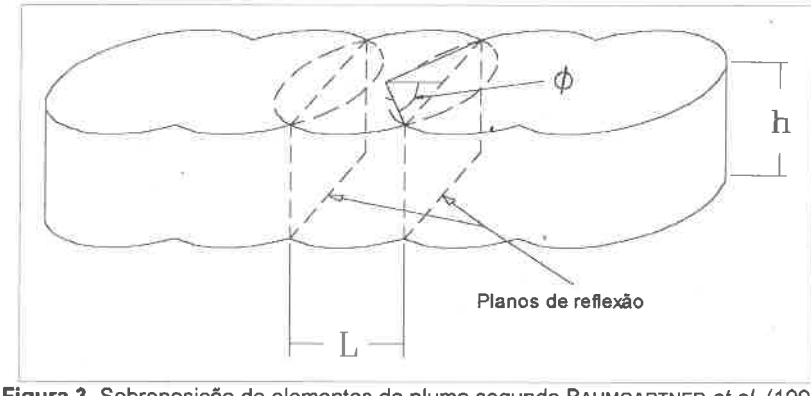


Figura 3. Sobreposição de elementos de pluma segundo BAUMGARTNER *et al.* (1994)

Como pressupostos, os autores consideraram que as partículas (no caso, elementos de pluma) são iguais e que *L* (Fig. 3) corresponde ao espaçamento entre os orifícios do difusor. Nestas condições tem-se que a área de incorporação não corrigida deve ser multiplicada por um factor de correcção igual à razão entre a área da circunfrência exposta e a área da circunfrência total. Esse factor vem dado por:

$$a_T = \frac{\pi - 2\phi}{\pi} \qquad (2.15)$$

onde,

$$\phi = \arctan\sqrt{\frac{4b^2 - L^2}{L^2}} \qquad (2.16)$$

O método pode ser utilizado para ângulos de incidência entre os 45 e os 135°, multiplicando L por sen (Θ), onde Θ é o ângulo de incidência do vector velocidade da corrente com o eixo do difusor

No nosso caso a situação é substancialmete diferente, uma vez que as partículas que se sobrepõem podem não ser iguais (ter a mesma "idade") e, por outro lado, a existência de planos de reflexão não é relacionável com a distância entre os orifícios do difusor, dada a existência da componente aleatória da velocidade (difusão horizontal).

Para decidir se existe ou não sobreposição de partículas o algoritmo utilizado vem simplesmente:

$$\text{se } r_1 + r_2 > |x_1 - x_2| \text{ ou } r_1 + r_2 > |y_1 - y_2| \Rightarrow \text{sobreposição} \qquad (2.17)$$

Considera-se que, se *n* partículas de diferentes idades (espessuras) se sobrepuserem, o resultado será uma única partícula cujo raio será tal que o volume venha igual à soma dos volumes e cuja espessura seja igual à média das espessuras das partículas individuais:

$$r_{NOVO} = \sqrt{\frac{4\sum_i V_i}{\pi \overline{h_i}}} \qquad (2.18)$$

O centro de massa da nova partícula é determinado analiticamente a partir das coordenadas dos centros de massa das partículas individuais, uma vez ponderadas as respectivas áreas individuais A_i:

$$x_m = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i x_i}{A_T} \quad \text{e} \quad y_m = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i y_i}{A_T} \tag{2.19}$$

onde A_T representa a área superficial total ocupada pelo conjunto das *n* partículas.

2.5 - Espraiamento

O espraiamento das partículas é devido ao défice de densidade destas em relação ao meio receptor. Ele é modelado através da diminuição da espessura da partícula, compensada por um aumento da área horizontal, mantendo-se o respectivo volume. Uma descrição mais detalhada dos aspectos relativos à modelação do espraiamento pode encontrar-se em MONTEIRO (1995).

3 - MODELAÇÃO DOS PROCESSOS ECOLÓGICOS E DE QUALIDADE DA ÀGUA

3.1 - Modelação de constituintes não conservativos (*e.g.* bactérias)

As fontes de um dado poluentes num modelo lagrangeano, como já foi referido, são modeladas através do lançamento de partículas de contaminante. Essas partículas individuais são lançadas para o meio a uma determinada taxa e num determinado ponto do domínio de modelação. A massa das partículas é constante se o poluentes fôr conservativo (*e.g.* salinidade), mas irá estar sujeita a variações se o poluentes fôr não conservativo (*e.g.* coliformes fecais). No caso de ser variável, torna-se necessário conhecer as fontes e os sumidouros de massa do poluentes. Uma aproximação bastante utilizada para a análise das descargas de efluentes de natureza doméstica em zonas costeiras consiste em utilizar taxas de decaímento que traduzem a taxa a que as partículas perdem massa a partir do momento em que são descarregadas no ambiente marinho.

Para o caso típico dos coliformes fecais, o decaimento é determinado a partir dos designados T90, admitindo um comportamento exponencial:

$$\frac{dm}{dt} - K\,m(t) \tag{3.1}$$

donde:

$K = -\text{Log}(0.1)/T90$ e portanto $m(t+dt) = m(t)/(1+K\,dt)$ (3.2)

3.2 - Zooplancton e consumo primário

A equação geral que descreve a dinâmica do zooplâncton em cada uma das partículas vem:

$$\frac{dZ}{dt} = (g_Z - r_Z - m_Z)Z - G_Z \tag{3.3}$$

onde g_Z é a taxa bruta de crescimento do zooplâncton (1/T); r_Z a taxa de perda de biomassa por respiração e excreção (1/T); m_Z a taxa de mortalidade não predatória (1/T); Z a massa

de zooplâncton presente na partícula (M) e G_Z a taxa de predação ou mortalidade predatória (M/T). A taxa bruta de crescimento do zooplâncton vem dada por:

$$g_Z = C_{g\,max}(T_{ref})\ E_{max}(T_{ref})\ \Psi(T)\ \ R_H\left(1-e^{-\Lambda(F-F_o)}\right) \qquad (3.4)$$

onde R_H é taxa máxima de ingestão herbívora (Ivlev, 1945 com a adaptação de Parsons *et al.*, 1967), taxa esta que DIPPNER (1993) considerou no Adriático Norte igual a 0,1 dia^{-1}; C_g max(Tref) é a taxa de ingestão máxima à temperatura de referência e em condições de saturação de alimento; E_{max} (T_{ref}) a máxima eficiência de assimilação à temperatura de referência (que, segundo EPA, 1985, varia entre 0,5 e 0,8 para a totalidade do zooplâncton); Λ é a constante de Ivlev para o pastoreio (*grazzing*) herbívoro, que é igual a 0,1 (g C m^{-3})$^{-1}$; F_O a concentração de fitoplâncton abaixo da qual cessa o pastoreio herbívoro (= 40 mg C m^{-3}; DIPPNER, 1993) e *F* a concentração de fitoplâncton na partícula, expressa em mg C m^{-3}.

o efeito da temperatura na taxa de crescimento do zooplâncton, $\Psi(T)$, é modelado de modo idêntico ao fitoplâncton (ver formulação abaixo).

A respiração e mortalidade não predatória consideram-se funções apenas da temperatura:

$$r_Z + m_Z = d_Z(T_{ref})\,\Psi_r(T) \qquad (3.5)$$

onde dz (Tref) = (0,02 dia^{-1}) representa a taxa total de desaparecimento de massa por respiração e mortalidade nao predatória à temperatura de referência Tref (1/T) e $\Psi_r(T)$é uma função que traduz o efeito da temperatura na respiração e mortalidade não predatória do zooplâncton. A mortalidade predatória é introduzida no modelo como uma constante: $G_Z = 0.055Z$ dia^{-1}.

3.3 - Fitoplancton e produtividade primária

A equação geral que traduz a variação da massa de fitoplâncton presente numa dada partícula ao longo do tempo vem:

$$\frac{dF}{dt} = (\mu - r - e_x - s - m)F - G \qquad (3.6)$$

onde *F* é a massa de fitoplâncton (M) presente na partícula no instante *t*; μ a taxa bruta de crescimento do fitoplâncton (1/T); *r* a taxa de respiração (1/T) e e_x a taxa de excreção (1/T); *s* a taxa a que o fitoplâncton abandona a partícula por sedimentação (1/T); *m* a taxa de mortalidade não predatória (taxa de decomposição, 1/T) e *G* a taxa de desaparecimento por pastoreio pelo zooplâncton (M/T).

A taxa bruta de crescimento é dada por:

$$\mu = \mu_{max}(T_{ref})\,\Psi(T)\ \ \Psi(L)\ \ \min\left[\Psi(P), \Psi(N), \Psi(Si)\right] \qquad (3.7)$$

onde μmax (Tref) representa a taxa de crescimento máxima a uma dada temperatura de referência e em condições óptimas de intensidade luminosa e disponibilidade de nutrientes (1/T); Ψ (T) uma função que traduz o efeito da temperatura na cinética de crescimento do fitoplâncton. Esta função assume a forma:

$$\Psi(T) = K_A(T)\,K_B(T) \qquad (3.8)$$

onde:

$$K_A(T)=\frac{k_1 e^{\gamma_1 (T-T_{min})}}{1+k_1\left[e^{\gamma_1 (T-T_{min})}-1\right]};\quad \gamma_1=\frac{1}{\left[T_{opt(1)}-T_{min}\right]}\ln\left[\frac{k_2(1-k_1)}{k_1(1-k_2)}\right] \qquad (3.9)$$

$$K_B(T)=\frac{k_4 e^{\gamma_2 (T_{max}-T)}}{1+k_4\left[e^{\gamma_2 (T_{max}-T)}-1\right]};\quad \gamma_2=\frac{1}{\left[T_{max}-T_{opt(2)}\right]}\ln\left[\frac{k_3(1-k_4)}{k_4(1-k_3)}\right] \qquad (3.10)$$

Nestas expressões, $T_{opt}(1)$ é o extremo inferior do intervalo de temperaturas óptimo para o crescimento do fitoplâncton, $T_{opt}(2)$ o extremo superior, T_{min} a temperatura miníma tolerada oelo fitoplâncton, à qual a taxa de crescimento é zero, e T_{max} a temperatura máxima tolerada. As restantes constantes servem para controlar o aspecto da curva de resposta. A figura 4 mostra o aspecto gráfico desta função, com k_1=0,85; k_2=k_3=0,98 e k_4=0,7.

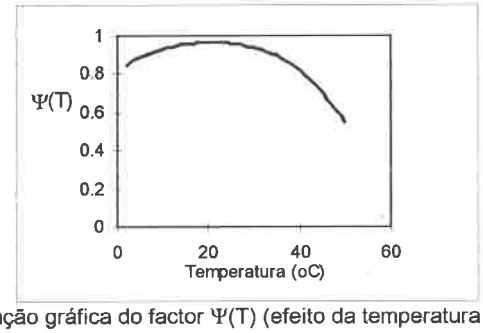


Figura 4. Representação gráfica do factor Ψ(T) (efeito da temperatura no crescimento do fitoplâncton).

O efeito limitante dos nutrientes fósforo, azoto e sílica, representado pelas funções Ψ(P), Ψ(N) e Ψ(Si), é cálculado com base na cinética de assimilação de Michaelis-Mentem (DUGDALE, 1977). Considera-se que nas zonas costeiras oceânicas portuguesas o pincipal nutriente limitante é o azoto, na sua forma inorgânica dissolvida (*e.g.* nitratos e azoto amoniacal). Assim tem-se:

$$\Psi(N)=\frac{\left[NH_3+NO_3\right]}{k_N+\left[NH_3+NO_3\right]} \qquad (3.11)$$

onde k_N representa a constante dè semi-saturação para o azoto (= 0.025 mg/L; EPA, 1985), e $\left[NH_3+NO_3\right]$ a concentração disponível das formas de azoto inorgânico dissolvido amónia e nitrato (M/L^3).

O efeito limitante da intensidade luminosa é representado de acordo com a formulação de STEELE (1962):

$$\Psi(L)=\frac{I(z)}{I_s}\,e^{\left(1-\frac{I(z)}{I_s}\right)} \qquad (3.12)$$

onde *Is* é a intensidade luminosa óptima (intensidade luminosa de saturação) e *z* a profundidade da coluna de água. *I(z)* é dado por:

$$I(z)=I_0\,e^{-k(P)z} \qquad (3.13)$$

Onde I_0 (W/m^2) é a radiação solar efectiva para a fotossíntese no espectro azul-verde à superfície do oceano, e *k* (1/L) o coeficiente de extinção da luz, o qual se assume ser dependente da concentração de partículas suspensas *P* (incluindo o fitoplâncton) na partícula. Integrando a equação anterior em profundidade (espessura da partícula), obtém-se:

$$I=\int_{z_0}^{z_1} I(z)\,dz=\frac{I_0}{k}\left(e^{-k z_0}-e^{-k z_1}\right) \qquad (3.14)$$

Substituindo esta expressão na na eq. 3.12, e multiplicando por Δt (passo temporal) obtém-se a expressão para ψ(L) integrada no tempo e em profundidade:

$$\Psi(L)=\frac{e\Delta t}{k(z_0-z_1)}\left(e^{-\frac{I_0}{I_s}e^{-k z_0}}-e^{-\frac{I_0}{I_s}e^{-k z_1}}\right) \qquad (3.15)$$

onde z_0 é a profundidade (cota) da base da partícula e z_1 a profundidade do topo.

O desaparecimento de fitoplâncton devido ao pastoreio pelo zooplâncton é calculado a partir de:

$$G=C_g Z;\ \text{onde}\ C_g=\frac{g_z}{E} \qquad (3.16)$$

Onde *G*, *Z* e C_g tem os significados definidos anteriormente e *E* representa a eficiência de assimilação de fitoplâncton pelo zooplâncton.

As perdas de biomassa fitoplanctónica devidas à respiração subdividem-se em dois tipos: as causadas pela respiração endógena (r_e) e as originadas pela foto-respiração (r_p). Relativamente à respiração endógena tem-se (PARK *et al.*, 1980):

$r_e = 0{,}0175\,e^{0{,}069\,T}$, onde T é a temperatura ambiente (°C); (3.17)

E para a taxa de foto-respiração:

$$r_p=K_p\,\mu \qquad (3.18)$$

onde Kp é a fracção da taxa fotossintética real, μ, que é oxidada pela foto-respiração. As perdas totais por respiração vêm então:

r = re + rp; (3.19)

A determinação das perdas por excreção faz-se a partir de (COLLINS, 1980):

$$e_X = K_e \left(1 - \Psi(L)\right) \mu \quad (3.20)$$

onde K_e representa a fracção de fotossíntese excretada. O cálculo relativo à sedimentação faz-se de acordo com:

$$s = \frac{V_s}{d} \quad (3.21)$$

onde V_s é a velocidade de sedimentação (LT^{-1}) e *d* a espessura da partícula (L). De acordo com os trabalhos de diversos autores sobre as velocidades de sedimentação do fitoplâncton, e considerando as diferentes espécies que o constituem, tem-se que V_S poderá variar numa banda bastante alargada de valores, podendo os limites do intervalo de variação distar um do outro cerca de duas ordens de grandeza (*cf.* EPA, 1985, p. 352-353). Em geral, e para a totalidade do fitoplâncton, tem-se $0.05 \leq V_s \leq 0.5$ m dia^{-1}.

A mortalidade não predatória do fitoplâncton inclui processos tais como a senescência, a decomposição bacteriana das células(parasitismo) e a mortalidade induzida pelo stress (deficiências nutritivas severas, condições ambientais extremas, presença de substâncias tóxicas). No modelo adoptou-se a abordagem proposta por RODGERS & SALISBURY (1981), segundo a qual a taxa de mortalidade será directamente proporcional à biomassa de fitoplâncton (um indicador de actividade bacteriana) e inversamente proporcional à sua taxa de crescimento μ (um indicador da condição fisiológica das células):

$$m(T_{ref}) = m_{max}(T_{ref}) \left(\frac{F/\mu}{k_m + F/\mu} \right) \quad (3.22)$$

onde k_m é uma constante de semi-saturação para a mortalidade (MTL^{-3}) e m_{max} a taxa de mortalidade máxima a uma dada temperatura de referência T_{ref}. Segundo EPA (1985, p. 358), a taxa de mortalidade não predatória para a totalidade do fitoplâncton varia entre 0,005 e 0,17. Para m_{max} tomou-se pois o valor 0,17.

3.4 - Dinâmica dos nutrientes

As concentrações de nutrientes em cada partícula são determinadas resolvendo um sistema de quatro equações de balanço mássico para cada uma das formas em que o nutriente se pode encontrar no ecossistema: forma (i) inorgânica dissolvida, (ii) orgânica dissolvida, (iii) orgânica particulada e (iv) orgânica associada ao sedimento. Essas equações são:

$$\frac{dNID}{dt} = -\Phi_{NID} + f_1 e_S + K_1 NID' - K_2 NID + K_{org} NOD + f_2 K_{det} NOP + f_3 K_{sed} NS \quad (3.23)$$

$$\frac{dNOD}{dt} = (1 - f_1) e_S - K_{org} NOD + (1 - f_2) K_{det} NOP + (1 - f_3) K_{sed} NS \quad (3.24)$$

$$\frac{dNOP}{dt} = e_p + M_p - K_{det} NOP - K_s NOP - G_z \quad (3.25)$$

$$\frac{dNS}{dt} = K_S\ NOP + F_S - K_{sed}\ NS \qquad (3.26)$$

Onde NID é a concentração do nutriente inorgânico dissolvido (M/L^3), NID' a concentração de uma outra forma inorgânica do nutriente que decai para a forma NID (e.g. NH_3 --> NO_3); NOD a concentração do nutriente sob a forma orgânica dissolvida e NOP sob a forma particulada; NS a concentração do nutriente no sedimento; K_1 a taxa de transformação de NID em NID' (1/T); K_2 a taxa de transformação de NID em outra forma inorgânica dissolvida do nutriente (1/T); K_{org} a taxa de hidrólise do nutriente orgânico dissolvido (1/T); K_{det} a taxa de decomposição no nutriente quando sob forma orgânica particulada (1/T); K_{sed} a taxa de decomposição do nutriente orgânico sedimentar (1/T); K_s a taxa de sedimentação do nutriente sob a forma particulada; Φ_{NID} a taxa de assimilação fotossintética do NID($ML^{-3}T^{-1}$); e_s a taxa de excreção solúvel do nutriente pela totalidade dos organismos presentes no ambiente marinho ($ML^{-3}T^{-1}$); f_1 a fracção das excreções solúveis que são inorgânicas; f_2 a fracção dos produtos da decomposição do material detrítico que ficam imediatamente disponíveis para a assimilação pelo fitoplâncton; f_3 a fracção dos produtos da decomposição do material contido no sedimento que ficam imediatamente disponíveis para a assimilação pelo fitoplâncton; e_p a taxa de excreção do nutriente, sob a forma particulada, pela totalidade de organismos presentes ($ML^{-3}T^{-1}$); M_p a taxa de mortalidade total dos organismos planctónicos ($ML^{-3}T^{-1}$); G_z a taxa de pastoreio de detritos pelo zooplâncton ($ML^{-3}T^{-1}$) e A_s a taxa de sedimentação do fitoplâncton ($ML^{-3}T^{-1}$).

O consumo directo dos nutrientes pelo fitoplâncton faz-se apenas quando aqueles se encontram na forma inorgânica dissolvida. No caso do azoto tem-se a preferência pela forma amoniacal, sendo as taxas de assimilação fotossintética para cada uma das formas de azoto dadas por:

$$\Phi_{NH_3} = \beta_{NH_3}\ \alpha_N\ \mu F\ ; \qquad \Phi_{NO_3} = \left(1 - \beta_{NH_3}\right) \alpha_N\ \mu F\ . \qquad (3.27)$$

Onde β_{NH_3} é o factor de preferência pela amónia (entre 0 e 1, em que o valor 1 representa uma situação em que todas as necessidades de azoto são obtidas pela assimilação de amónia); α_N é a fracção de azoto contida nas células do fitoplâncton e os restantes símbolos têm o significado anteriormente referido.

As equações 3.23 a 3.26 são acopladas às equações que regem a dinâmica do fito e zooplâncton (3.6 e 3.3) obtendo-se um sistema de seis equações lineares a seis incógnitas (variáveis de estado do modelo). Esse sistema é resolvido para cada partícula de uma forma implícita, observando-se as seguintes dependências:

$$Fito^{t+\Delta t} \propto Fito^{t}, \ldots, Zoo^{t+\Delta t}, \ldots, NID^{t+\Delta t} \qquad (3.28)$$

$$Zoo^{t+\Delta t} \propto Zoo^{t}, \ldots, Fito^{t+\Delta t} \qquad (3.29)$$

$$NID^{t+\Delta t} \propto NID^{t}, \ldots, Zoo^{t+\Delta t}, Fito^{t+\Delta t}, \ldots, NOD^{t+\Delta t}, NOP^{t+\Delta t}, NS^{t+\Delta t} \qquad (3.30)$$

$$NOD^{t+\Delta t} \propto NOD^{t}, \ldots, Zoo^{t+\Delta t}, \ldots, Fito^{t+\Delta t}, NOP^{t+\Delta t}, NS^{t+\Delta t} \qquad (3.31)$$

$$NOP^{t+\Delta t} \propto NOP^{t}, \ldots, Zoo^{t+\Delta t}, \ldots, Fito^{t+\Delta t} \qquad (3.32)$$

$$NS^{t+\Delta t} \propto NS^{t}, \ldots, Zoo^{t+\Delta t}, \ldots, Fito^{t+\Delta t}, NOP^{t+\Delta t} \qquad (3.33)$$

Relativamente à composição elementar média do fito e zooplâncton marinhos consideram-se os valores constantes da tabela 1.

Tabela 1. A composição elementar média de C,N e P do fito e do zooplâncton marinhos e média para a globalidade dos organismos planctónicos. Esta média (assinalada a carregado) é a designada *razão de Redfield* (106:16:1).(EPA, 1985; MURRAY, 1992).

	C	N	P	N/C	P/C
Fitoplâncton	103	16.5	1	0,17- 0,25	0,024-0,025
Zooplâncton	108	15.5	1	0,14	0,01
Média	**106**	**16**	**1**		

4 - CONCLUSÕES

O modelo apresentado, e que se encontra a ser testado para o caso do emissário submarino da Guia (Costa do Estoril), permite incluir de uma forma abrangente o conjunto de processos ecológicos induzidos pela descarga de águas residuais domésticas em zonas costeiras. Embora tenham sido enfatizadas, numa primeira fase, as consequências das descargas de nutrientes ricos em compostos azotados no ambiente marinho receptor, outros aspectos como os efeitos das entradas de fósforo e de compostos com elevada carência química e bioquímica de oxigénio poderão facilmente ser incluídos numa fase posterior, após a validação do modelo. Dos pontos de vista computacional e numérico o modelo desenvolvido apresenta vantagens nítidas sobre outros tipos de modelos, e nomeadamente os eulerianos. Essas vantagens são, basicamente: (i) a simplicidade e a minimização de erros associados ao tratamento da difusão e (ii) a rapidez de resolução dos processos químicos e biológicos induzidos pela pluma de efluente no ambiente marinho receptor. De facto, neste tipo de modelos resolvem-se as equações de transformação química e biológica apenas para cada uma das partículas que são emitidas pela fonte pontual, ao passo que num modelo euleriano o conjunto de equações tem que ser resolvido para cada uma das células da malha, mesmo que essa resolução não faça sentido. Como limitação relativa em relação aos modelos eulerianos tem-se que, ao impormos uma condição inicial em todo o dominio de cálculo, e ao centrarmo-nos posteriormente apenas sobre a zona desse domínio onde a pluma de efluente se desloca, estamos a desprezar o facto de, à medida que ela o faz, as concentrações no domínio (*e.g.* fito e zooplâncton) também se alterarem. Porém, se atendermos à velocidade a que a pluma em média se desloca, bem como ao tempo necessário para a manifestação dos processos ecológicos, pelo menos à escala local faz todo o sentido a preferência por um modelo lagrangeano do tipo apresentado.

5 - REFERÊNCIAS

BAUMGARTNER, D.J., W.E. FRICK & ROBERTS, P.J.W. (1994) - Dilution models for effluent discharges (3rd. ed.). USEPA, Doc. nr. N268 of the Environmental Research Laboratory, Narragansett, March 22, 1994.

BROOKS, N.H., 1956. Methods of analysis of the performance of ocean outfall diffusers with application to the proposed Hyperion outfall. Report to Hyperion Engineers, Los Angeles California (April 5, 1956).

BROOKS, N.H., 1960. Diffusion of sewage effluent in an ocean current. pp 246-267. Proceedings of the First Conference on Waste Disposal in the Marine Environment. Ed. E.A. Pearson. Pergamon Press. New York. 569 pp.

BROOKS, N.H., 1973. Dispersion in hydrologic and coastal environments. EPA-660/3-73-010. (August 1973).

COLLINS, C.D. (1980) - Formulation and validation of a mathematical model of phytoplankton growth. *Ecology*, 61: 639-649.

COSTA, M.V. (1992) Um método tridimensional euleriano-lagrangeano para a simulação da dispersão de constituintes em corpos de água naturais. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, 151 pp.

DIMOU, K.N. and ADAMS, E.E. (1993) - A random-walk particle tracking model for well-mixed estuaries and coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **37**: 99-110.

DIPPNER, J.W. (1993) - A lagrangian model of phytoplankton growth dynamics for the Northern Adriatic Sea. *Continental Shelf Research*, **13** (2/3): 331-355.

DUGDALE, R.C. (1977) - Nutrient modeling. In: The sea, Vol. 6, E.D. Goldberg (ed.), John Wiley, New York, pp. 789-806.

EPA (1985) - Rates, constants, and kinetics formulations in surface water quality modeling (2nd. ed.). United States Environmental Protection Agency, Report EPA/600/3-85/040.

FISCHER, H.B., E.J. LIST, R.C.Y. KOH, J. IMBERGER, and N. H. BROOKS, 1979. Mixing in inland and coastal waters. Academic Press. New York. 483 pp.

GOMES FERREIRA, J.; NEVES, R.J.J.; RAMOS, T. & RODRIGUES, V.J. (1992) - Modelação Ecológica de Zonas Costeiras. Aplicação ao Estuário do Tejo. *Proceed.* da 3ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente. CCRC/MPAT (ed.), Vol. I, pp. 421-434.

GRACE, R.A., 1978. Marine Outfall Systems. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. 600 pp.

IVLEV, V.S. (1945) - The biological productivity of waters. *Uspekhi Sovremenoi Biologii*, **19** (1): 98-120.

LEE, J.H.W. and V. CHEUNG, 1990. Generalized Lagrangian model for buoyant jets in current. ASCE J. of Environmental Engineering, Vol. 116, No. 6, pp. 1085-1106.

MONTEIRO, A.J. (1995) - Dispersão de efluentes através de exutores submarinos: um contributo para a modelação matemática. Dissertação de Doutoramento apresentada à Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Setembro 1995, 266 pp.

MONTEIRO, A.J. *et al.* (1992) - Modelling transport and dispersion of effluent outfalls. *Wat. Sci. Tech.*, **25** (9): 143-154.

MURRAY, J.W. (1992) - The Oceans. *in* Global Biogeochemical Cycles. Academic Press.

NEVES, R.J.J. (1985) - Étude experimentale et modélisation des circulations transitoire et residuelle dans l'Estuaire du Sado, Ph. D. Thesis, Univ. Liège, 371 pp.

OKUBO, A., 1962. A review of theoretical models of turbulent diffusion in the sea. Chesapeake Bay Institute, The Johns Hopkins Univ., Tech Report 30, Reference 62-20.

PARK et al. (1980) - Documentation of the aquatic ecosystem model MS.CLEANER. Resselaer Polytechnic Institute, Center for Ecological Modeling, Troy, New York.

PARSONS, T.R.; LEBRASSEUR, R.J. & FULTON, J.D. (1967) - Some observations on the cell size and concentration of phytoplankton blooms. *Jour. of the Ocean. Soc. of Japan*, **23** (1):10-17.

ROBERTS, P.J.W., 1977. Dispersion of buoyant waste water discharged from outfall diffusers of finite length. W. M. Keck Laboratory of Hydraulics and Water Resources, California Institute of Technology. Pasadena CA. (Report # KH-R-35).

ROBERTS, P.J.W., 1989. Dilution Hydraulic Model Study of the Boston Wastewater Outfall. Report Number SCEGIT 89-101, School of Civil Engineering, Georgia Institute of Technology.

ROBERTS, P.J.W., W.H. SNYDER, and D.J. BAUMGARTNER, 1989 a. Ocean outfalls I: submerged wastefield formation. ASCE Journal of Hydraulic Engineering. 115. No. 1. pp 1-25.

ROBERTS, P.J.W., W.H. SNYDER, and D.J. BAUMGARTNER, 1989 b. Ocean outfalls II: spatial evolution of submerged wastefield. ASCE Journal of Hydraulic Engineering. 115. No. 1. pp 26-48.

ROBERTS, P.J.W., W.H. SNYDER, and D.J. BAUMGARTNER, 1989 c. Ocean outfalls III: effect of diffuser design on submerged wastefield. ASCE Journal of the Hydraulic Engineering. 115. No. 1. pp 49-70.

ROBERTS, P.J.W., 1990. Outfall design considerations. The Sea. Ocean Engineering Science. Vol 9. Eds. B. LeMehaute and D. M. Hanes. Wiley and Sons. New York. pp 661-689.

RODRIGUES, V.J. (1995) - Modelação da qualidade da água em zonas costeiras. *Actas* do III Congresso Nacional dos Engenheiros do Ambiente realizado em Évora, 11-13 Maio 1995, APEA (ed.).

RODGERS, P. & SALISBURY, D. (1981) - Water quality modeling of Lake Michigan and consideration of the anomalous ice cover of 1976-77. *J. Great Lakes Res.*, **7** (4): 467-480.

SHUERT, P.G. & WALSH, J.J. (1992) - A time-dependent depth-integrated barotropic physica model of the Bering/Chukchi Seas for use in ecosystem analysis. *Journal of Marine Systems*, **3**: 141-161.

STEELE, J.H. (1962) - Environmental control of photosynthesis in the sea. *Limnology and Oceanography*, **7**: 137-150.

TETRA TECH, 1980. Technical evaluation of Sand Island wastewater treatment plant section 301(h) application for modification of secondary treatment requirements for discharge into marine waters. Prepared for U.S. EPA, Washington, D.C..

TETRA TECH, 1982. Revised Section 301(h) Technical Support Document. Prepared for U. S. Environmental Protection Agency. EPA 430/9-82-011. (November 1982).

TETRA TECH, 1984. Technical review of the Sand Island wastewater treatment plant section 301(h) application for modification of secondary treatment requirements for discharge into marine waters. Prepared by Tetra Tech, Inc.

TETRA TECH, 1987. A simplified deposition calculation (DECAL) for organic accumulation near marine outfalls. Prepared for USEPA. Washington, D.C.

CONTRIBUIÇÃO PARA A CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS CONQUÍCOLAS

R. CACHOLA[1], M. D. DIAS[1], C. LIMA[1], M. C. NUNES[1], M. A. SAMPAYO[1] e F. VIEIRA[1].

RESUMO

De acordo com o Decreto-Lei nº 74/90 (D.R.nº 55 de 7 de Março), compete ao Instituto Português de Investigação Marítima (IPIMAR) e à Direcção-Geral das Pescas (DGP), promover a classificação das águas salobras e do litoral para fins aquícolas - águas conquícolas, de um ponto de vista ambiental. Igualmente compete ao IPIMAR a classificação das zonas de produção, visando a comercialização de moluscos bivalves vivos destinados ao consumo humano directo (Portaria nº 552/95, D.R. nº 133, de 8 de Junho). Com estes objectivos, foi estabelecido um programa de vigilância periódica que visa controlar a qualidade da água e dos moluscos bivalves e inclui recolha de água e de bivalves ao longo da costa portuguesa em 56 estações de amostragem. Nas amostras de bivalves recolhidas procedeu-se à análise de alguns contaminantes (mercúrio total, coliformes fecais, toxinas PSP e DSP) enquanto que na água se pesquisaram microalgas produtoras de biotoxinas. Neste trabalho apresentam-se os resultados obtidos no programa de monitorização, referentes a 1995, bem como as interdições temporárias de apanha e comercialização de bivalves. Apresenta-se ainda a classificação de várias zonas da costa portuguesa tendo como base o número de coliformes fecais e a legislação nacional e comunitária.

Palavras-chave: **águas conquícolas, classificação, biotoxinas, coliformes, mercúrio.**

INTRODUÇÃO

O Instituto Português de Investigação Marítima (IPIMAR), ex-INIP, tem vindo, desde 1986, a efectuar a monitorização de alguns parâmetros da água do mar e de moluscos bivalves ao longo da costa portuguesa, nas zonas exploradas comercialmente, a fim de garantir, tanto quanto possível, a qualidade dos bivalves que chegam ao consumidor.

[1] Instituto Português de Investigação Marítima, Av. Brasília, 1400 LISBOA, T:3010814, FAX: 3015948

O Decreto-Lei nº 74/90 de 7 de Março, incumbiu o IPIMAR e a DGP de promover a classificação das águas salobras e do litoral para fins aquícolas - águas conquícolas. Este Instituto designou as águas conquícolas do litoral incluindo as zonas lagunares costeiras e procedeu à recolha de informação sistemática com vista à sua classificação em zonas exploráveis ou interditas com base no número de coliformes fecais obtido nas análises efectuadas.

Em 1995 foi publicado o Decreto-Lei nº 112/95, de 23 de Maio, que procede à transposição para o direito interno da Directiva nº 91/492/CEE, de 15 de Junho de 1991. Este decreto atribui ao IPIMAR o controlo da qualidade da produção de moluscos bivalves vivos, a vigilância dos laboratórios e dos estabelecimentos de depuração e expedição, na sua qualidade de laboratório nacional de referência no âmbito do controlo bacteriológico e de biotoxinas marinhas, e ainda a classificação das zonas de produção de moluscos bivalves. A sua regulamentação foi feita através da Portaria nº 552/95, de 8 de Junho, que estabelece as normas sanitárias que regem a produção e colocação no mercado de moluscos bivalves vivos, destinados ao consumo humano directo ou à transformação antes do consumo.

Segundo esta portaria, capítulo VI, o IPIMAR deve controlar periodicamente a qualidade microbiológica dos moluscos bivalves, a presença de plâncton tóxico e a existência de contaminantes químicos. Destes, apenas um metal pesado, o mercúrio, tem limites máximos estabelecidos na legislação comunitária e na portuguesa. Os Decretos-Lei nº 283/94, de 11 de Novembro e nº 124/95, de 31 de Maio, transpõem para a ordem jurídica interna a Directiva nº 91/493/CEE de 22 de Junho de 1991. Regulamentando estes decretos surgiu a Portaria nº 553/95, de 8 de Junho, que aprova as normas sanitárias aplicáveis à produção e colocação no mercado dos produtos da pesca. Esta portaria estabelece que, no caso do mercúrio, deverá ser observado o estipulado na Decisão da Comissão nº 93/351/CEE, de 19 de Maio.

ENQUADRAMENTO LEGAL

Decreto-Lei nº 74/90
Qualidade das águas conquícolas

PARÂMETRO	Valores Máximos Admissíveis
Mercúrio (Hg)	A concentração da substância nas águas conquícolas ou na polpa do molusco não deve ultrapassar um nível que provoque efeitos nocivos nos moluscos e nas suas larvas.
Saxitoxina (produzida pelos dinoflagelados)	PSP ≤ 80 mg / 100 g
	DSP - ausência
Coliformes fecais	≤ 300 / 100 g

Decreto-Lei nº 112/95 e Portaria nº 552/95
Critérios de classificação das zonas de produção de moluscos bivalves
Capítulo I - Condições aplicáveis às zonas de produção

CLASSE	nº de coliformes fecais/100 g	destino dos moluscos
A	<300	consumo humano directo
B	<6000	depuração ou transposição
C	<60000	depuração e/ou transposição prolongadas

Capítulo V - Prescrições relativas aos moluscos bivalves vivos para consumo humano directo

Conter menos de 300 coliformes fecais / 100 g
Não conter salmonelas em 25 g
Não conter compostos tóxicos em quantidade superior às doses diárias admissíveis
O teor total de toxinas paralizantes dos crustáceos e moluscos (PSP) não deve exceder 80 mg/100 g
Não produzirem reacção positiva quanto à presença de toxinas diarreicas (DSP)

Decreto-Lei nº 283/94, Portaria nº 553/95 e Decisão da Comissão nº 93/351/CEE

Teor máximo de mercúrio total em produtos da pesca - 0,5 mg / Kg de peso fresco

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

As amostras foram recolhidas directamente nas zonas de produção e/ou retiradas de lotes destinados à comercialização.

As análises foram realizadas nos laboratórios do IPIMAR, em Lisboa, nos Centros Regionais de Investigação do Norte e do Sul e ainda na Delegação de Setúbal.

As espécies estudadas foram:

amêijoa boa - *Ruditapes decussatus*
amêijoa branca - *Spisula solida*
amêijoa macha - *Venerupis pullastra*
ameijola - *Callista chione*
berbigão - *Cerastoderme edule*
conquilha - *Donax spp*
lambujinha - *Scrobicularia plana*

mexilhão - *Mytilus edulis*
navalha/longueirão - *Fam. Solenidae*
ostra portuguesa - *Crassostrea angulata*
ostra redonda - *Ostrea edulis*
pé de burrinho - *Venus striatula*
pé de burro - *Venus verrucosa*

Determinação do número mais provável de coliformes fecais

As amostras de moluscos bivalves foram preparadas segundo APHA, 1985.

Utilizou-se a técnica de tubos múltiplos com o meio de verde brilhante e bílis a 2% (Oxoid) e incubação a 37°C durante uma hora, completada até 48 horas em banho de água a 44,5°C (Nunes, 1992).

Os resultados são expressos pelo número mais provável em 100 g de corpo de molusco e líquido intervalvar (BAM, 1984).

Determinação de toxinas

Para as análises de PSP (toxinas paralisantes) utilizou-se o método A.O.A.C. (1984), como é recomendado na legislação em vigor.

Para as análises de DSP (toxinas diarreicas) seguiu-se o método de Yasumoto (1980) modificado, (Vale & Sampayo, 1996), método que foi acordado por grande parte dos países da União Europeia em reunião realizada em Bruxelas em 1993.

Determinação de Mercúrio Total

Para cada espécie de bivalves, estabeleceu-se uma gama de comprimentos, que se procurou sempre respeitar, a fim de possibilitar a comparação dos dados ao longo da costa. Após retirar as valvas a 25 indivíduos de cada espécie, procedeu-se à sua homogeneização. Tomaram-se alíquotas de 2 a 3 g, que foram submetidas a um processo de digestão húmida utilizando reagentes com baixo teor de mercúrio. A concentração de mercúrio total foi

determinada por espectrofotometria de absorção atómica sem chama, baseada na redução de Hg com $SnCl_2$ (Lawson & Kirkwood, 1980).

O limite de detecção do método é de 2μg/Kg, numa base de peso fresco. A qualidade analítica dos resultados foi controlada, através da inclusão, em cada série de análises, de materiais de referência, nomeadamente, CRM nº278 (mussel tissue). Os resultados obtidos mostraram uma boa concordância com os valores certificados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I apresentam-se os resultados de coliformes fecais, expressos pelo número mais provável em 100 gramas de carne de molusco e líquido intervalvar. Podemos observar que a maioria dos locais de apanha de moluscos bivalves apresentam um teor de coliformes fecais que exige depuração mais ou menos prolongada, antes de serem comercializados para consumo humano directo.

Na Tabela II indicam-se as zonas que estiveram encerradas total ou parcialmente por os bivalves apresentarem valores de PSP superiores ao limite de tolerância. Como se pode verificar nesta tabela, a parte Norte do país esteve encerrada devido à presença de PSP durante o primeiro trimestre, em continuação do que se passou em 1994. A partir de Setembro foi essencialmente afectada a costa algarvia, o que aconteceu pela primeira vez desde 1986, de uma forma tão generalizada (Sampayo e Vilarinho, 1993).

Na Tabela III figuram as zonas encerradas total ou parcialmente por as análises de DSP nos moluscos bivalves darem resultados positivos. Verifica-se que as zonas encerradas por DSP se situam apenas no Norte do país, acima da Figueira da Foz e sendo afectada principalmente uma espécie, o mexilhão (Vale e Sampayo, 1996).

Na Tabela IV apresentam-se os resultados das determinações de mercúrio total detectadas nas várias espécies amostradas nos anos de 1994 e 1995. A observação desta tabela permite verificar que as diferentes espécies não acumulam o mercúrio da mesma maneira o que está relacionado com o metabolismo próprio de cada uma. De todos os bivalves estudados os que apresentam teores mais elevados são a navalha e a ostra, com valores máximos respectivamente de 0,138 e de 0,132 seguidos da conquilha (0,085), da ameijola (0,076), e do pé de burro (0,074). As várias espécies de amêijoa, o berbigão e o mexilhão apresentam quase todas valores compreendidos entre 0,02 e 0,04 mg/Kg.

Tabela I - Número mais provável de coliformes fecais por 100 g de molusco e líquido intervalvar.

Capitania	Zona produção	Zona apanha cultivo	Espécie	1996												Classe
				Jan.	Fev.	Mar	Abr.	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov.	Dez.	
Caminha	Est Minho	Est. Minho	Mexilhão	3500		330										B
V. Castelo	Foz Lima	Foz Lima	Berbigão	2400								20000	92000			D
		Foz Lima	Mexilhão						20000		54000	3500	160000	20000		D
Aveiro	Ria de Aveiro	Canal Costa Nova	Mexilhão	90		90	40	200	0	200				230		A
			Berbigão			430	260	2400	210	150			40			B
		Triá.Corrent	Mexilhão	40		90	2400	90		70				140		B
		B. S. Jacinto	Mexilhão	930		40			930	4600						B
		S. Jacinto	Mexilhão	90		0	0	40						230		A
		Cale do Ouro	Berbigão	70		40										A
		Moacha	Berbigão	210		30		430		30				90		B
		Muranzel	Mexilhão	90		90										A
		C. Principal	Am. macha	4600		4600	11000									B
		Rebocho	Berbigão	150		0	230	2100		930						B
		C. Ilhavo	Berbigão	215		4600										B
Fig. Foz	Estuário Mondego	Braço Norte	Berbigão	20000		90	2100	11000		4600	11000	11000	20000			C
		Est.Mondego	Mexilhão	4600		40	930	430		11000		430	20000			C
		R. Pranto	Lambujinha			70	90	150		280	110	930	4600			B
Peniche	Peniche	L. Óbidos	Am. boa	790			790		50	110	330	1700	230	2400	2400	B
			Berbigão	9200	2400	700	330	490	5400	330	3500	80	80	1300	330	B
			Mexilhão	5400	5400	310	130	1100	230	230	3500		16000			B
Cascais	Z. litoral	Ericeira	Mexilhão	5400		1300			1700	2400	20000	6800	20000	35000	1300	C
Lisboa	Est. Tejo	Trafaria	Am.mach	1700		1300				20000				2400	2200	B
		Algés	Mexilhão			160000		3500	17000	54000	92000	54000	126000	20000		D
Setúbal	Est. Sado	Albarquel	Pé-de-burro	330	80		3500	2400	490				3500			B
		Caldeira	Pé-de-burro	50	170	<20		180	9200	1700	940		480			B
		Zambujal	Lambujinha	230	3500			140	5400					16000	700	B
		Pinheiro	Lambujinha								80		2800			B
		Monte Pedra	Ostra Port.	130		45	330	20	<20	20	20		<20	20	1300	B
	Zona litor.	Arrábida	Pé-de-burro	<20		20		20								A
		Restantes Zonas	Navalha	70	40	40	80	70	<20	40	20	20	90	40	20	A
			Ameijola	<20	20	<20	50	220	50	60	50				20	A
	Lagoa de Albufeira	L. Albufeira	Mexilhão	130	16000	330		50	<20		350	20	140	90	430	B
			Amêijoas					80	80			20	80	80	70	A
Sines	Est. Mira	Est. Mira	Ostra Port.					20				20	50	20		A
			Mexilhão					40				20	230	130		A

Tabela I - (cont.) Número mais provável de coliformes fecais por 100 g de molusco e líquido intervalvar.

Capitania	Zona produção	Zona apanha cultivo	Espécie	1995												Classe
				Jan.	Fev.	Mar	Abr.	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov.	Dez.	
Lagos	Ria Alvôr	Vale da Lama	Amêijoa		110	1200	230	50	80	45	170	330	170	110	35000	B
	Sagres	Barranco	Ostras	40	50	50	10	10		10	10	10	78	10	790	A
Portimão	Rio Arade	Rio Arade	Amêijoa	240000	28000	92000	22000	240000	24000	4900	16000	13000	17000	54000	3500	D
	Ria Alvôr	Povoação	Amêijoa		790	1300	270	1300	33	1300	1700	330	230	16000	1600	B
Faro	R. Formosa	Cais Comercial	Amêijoa		16000	170	2400	16000	230	330	24000			9200	170	C
		Marchil	Amêijoa		490	560	24000	460	3500	2400	2400			540	790	B
		Ramalhete	Amêijoa		1300	220	3500	50	330	16000	140	1700		220	9200	C
		Largura	Amêijoa		790	110	9200	16000	3500	5400	78	2400		450	2400	C
		Carga Palha	Amêijoa		1700	70	230	1300	24000	78	78			270	170	B
Olhão	R. Formosa Fuzeta	Murteira	Amêijoa		170	50	790	700	68	70	110			700	490	B
		Ilha da Fuzeta	Amêijoa		270	50	5400	2400	490	92	110			3500	2200	B
		Salva Vidas	Amêijoa		220	40	20	80	170	210	540			1300	2400	B
	R. Formosa	Reg. Ág Quente	Amêijoa		790	70	230	9200	490	1300	490	490		1300	3500	B
		Reg. Barcos	Amêijoa		2200	80	1100	1300	1100	110	1300	110		1400	16000	B
		Marim	Amêijoa		490	90	130	330	5400	9200	110	330		1100	1100	B
		Fortaleza	Amêijoa		260	20	110	170	330	230	110	230		700	1300	B
		Anicha	Amêijoa		400	80	790	2400	950	1100	140			1100	220	B
		Alcorão	Amêijoa		130	50	220	2400	2400	5400	45			230	790	B
		Coroa Mouros	Amêijoa		490	170	1300	5400	5400	790	1700				1300	B
		Estei. Malhado	Amêijoa		790	320	2200	700	16000	220				2200	1100	B
		Garganta	Amêijoa		210	110	790	9200	700	330	2400				3500	B
		Marchil	Amêijoa		50	110	110	24000	1100	3500	2400	1400			1300	B
		Culatra	Amêijoa		50	50	130	790	460	790	790	1300			490	B
Tavira	R. Formosa	Fábrica	Amêijoa		80	110	230	210	200	200	5400	93			1300	B
		Quatro Águas	Amêijoa		80	170	460	330	140	140	3500	330			5400	B
		TorreD´Aires	Amêijoa		130	110	110	130	170	170	170	490			2400	B
V.R.S.Antº	R. Formosa	Cacela	Ostras		110	10	10		20	10	40	20		50	330	B

A - <300 ; B - >300<6000; C - >6000<60000; D - >60000 coliformes fecais/100g

Tabela II - Zonas encerradas por PSP em 1995

CAPITANIA	ZONA	ESPÉCIE
Caminha	Est.Minho	Mexilhão
V. Castelo	Esposende	Lambujinha
	E.Cávado	Lambujinha
	Est. Lima	Mexilhão
Póv. Varzim		T.bivalves
Leixões		T.bivalves
Douro		T.bivalves
Aveiro	Ria Aveiro	A.-boa
		A.-macha
		Mexilhão
Fig. Foz	Est. Mond.	Berbigão
		Lambujinha
		Mexilhão
		T.bivalves
Nazaré		T.bivalves
Peniche	L. Óbidos	A.-macha
		Berbigão
		Mexilhão
Cascais	Ericeira	T.bivalves
Lisboa		A.-macha
Setúbal	Estuário	A.-macha
		Pé-de-burro
	Litoral	Amêijoa
		Navalha
		Conquilha
	L.Albufeira	Mexilhão
Sines		T.bivalves
Lagos	Sagres	Mexilhão
		Ostras
	Lagos	Conquilha
		Navalha
		T.bivalves
Portimão	Ria Alvor	A.-boa
		Berbigão
		Ostra
	Litoral	Navalha
		Conquilha
Faro	Litoral	A.-branca
	Ria Form.	A.-boa
		Berbigão
		Longueirão
		Ostra plana
		Ostra Port.
Olhão	Litoral	A.-branca
		Conquilha
	Ria Form.	A.-boa
		Berbigão
		Longueirão
		Ostra port.
		Ostra red.
Tavira	Litoral	A.-branca
		Conquilha
	Ria Form.	A.-boa
		Ostra port.
		Ostra red.
		Pé-burrinho
VRSA	Litoral	A.-branca
		Conquilha
		A.-boa
	Ria Form.	A.-macha
		Longueirão
		Pé-burrinho

Sombreado - Zona encerrada para apanha e comercialização
T. Bivalves - Todos os bivalves

Tabela III - Zonas encerradas por DSP em 1995

CAPITANIA	ZONA	ESPÉCIE
Caminha	Rio Minho	Mexilhão
V.do Castelo	Est. Lima	Mexilhão
Leixões		Mexilhão
Douro		Mexilhão
Aveiro	R.Aveiro	Mexilhão
		T.Bivalves
Fig.da Foz	Est.Mond.	Lambujinha
		Mexilhão
Nazaré	S.M.Porto	Mexilhão
Peniche	L.Óbidos	Mexilhão
Cascais	Ericeira	Mexilhão

Sombreado - Zona encerrada para apanha e comercialização
T. Bivalves - Todos os bivalves

Tabela IV - Teores de mercúrio total (mg/k) em bivalves da costa portuguesa

Capitania	Zona produção	Zona apanha/cultivo	Espécie	Inverno	Primavera	Verão	Outono
Caminha	Est.Minho	Est.Minho	Mexilhão		0.032		0.030
V.Castelo	Foz Lima	Foz Lima	Berbigão	0.031	0.034	0.023	0.031
			Mexilhão	0.028	0.029	0.030	
Douro	Zona litoral	Espinho	A. branca	0.033	0.035	0.035	
Aveiro	Ria de Aveiro	C.Costa Nova	Mexilhão	0.028	0.031	0.034	0.032
			Berbigão	0.028	0.033	0.032	0.027
		S.Jacinto	Mexilhão	0.028	0.030	0.031	0.030
		T.R.Correntes	Mexilhão	0.029	0.032	0.027	0.034
		Moacha/Muranzel	Berbigão	0.031	0.039	0.033	0.032
		Canal Principal	A. macha	0.025		0.026	
		Rebocho	Berbigão	0.032	0.034	0.030	0.033
		Alto da Barra	A. branca	0.037	0.028		0.033
		Vagueira	A. branca		0.030	0.029	0.030
		Praia Mira	Mexilhão	0.028		0.026	0.028
Figueira da Foz	Est. Mondego	Cais Comercial	Berbigão	0.027	0.033	0.025	0.031
			Mexilhão	0.027	0.032	0.033	0.030
		Rio Pranto	Lambujinha	0.039	0.049	0.040	0.042
	Zona litoral	Barra	A. branca	0.024	0.029	0.031	0.030
Nazaré	S.Martinho Porto	Baía	Mexilhão	0.026	0.024	0.023	0.022
Peniche	Peniche	L. Óbidos	A. boa	0.025	0.026	0.027	0.029
			Berbigão	0.029	0.032	0.028	0.032
			A. macha	0.030	0.029	0.030	0.029
			Mexilhão	0.024	0.030	0.027	0.028
			A. branca	0.025	0.030	0.029	
	Zona litoral	Foz do Arelho	Mexilhão	0.024	0.025		0.027
Cascais	Zona litoral	Ericeira	Mexilhão	0.025	0.026	0.028	0.025
Lisboa	Est. Tejo	Algés	Mexilhão	0.036	0.039	0.040	0.042
		Trafaria	A. macha	0.035	0.040	0.037	
		Cova do Vapor	Conquilha		0.071		0.066
		Moita	Lambujinha		0.095		0.080
	Zona litoral	C. Caparica	Navalha	0.111	0.129	0.110	0.120
Setúbal	Lagoa de Albufeira	L.Albufeira	Mexilhão	0.030	0.029	0.027	0.031
			A. macha	0.029	0.034		0.030
			A. boa		0.032		0.033

Tabela IV - Teores de mercúrio total (mg/k) em bivalves da costa portuguesa

Capitania	Zona produção	Zona apanha/cultivo	Espécie	Inverno	Primavera	Verão	Outono
Setúbal	Lagoa de Albufeira	L. Albufeira	Berbigão		0.028		
	Sesimbra	Sesimbra	Ameijola	0.043		0.049	
	Estuário Sado	Albarquel	Pé de burro	0.060	0.065	0.060	0.074
		Outão	A. macha	0.029		0.030	
			Navalha	0.115	0.110		0.111
		Zambujal	Lambujinha	0.045	0.043	0.046	0.050
		Gâmbia	Lambujinha		0.081		0.060
		Monte Pedra	Ostra Port.	0.130	0.104	0.111	0.123
			Lambujinha	0.057		0.060	
		Palma	Lambujinha	0.041	0.035		0.040
	Zona litoral	Arrábida	Pé burro	0.057	0.051	0.053	0.050
			A. macha	0.030	0.33	0.029	
		Cambalhão	Ameijola	0.068	0.055		0.062
			Navalha	0.113		0.109	0.110
		Árabes	Navalha	0.138	0.116	0.113	0.122
			Ameijola	0.068	0.052		
		Comporta	Navalha	0.118	0.113	0.109	0.113
			Ameijola	0.064	0.049	0.076	0.052
			Conquilha	0.063	0.085	0.074	
		Carvalhal	Navalha	0.108	0.117	0.130	0.134
			Conquilha		0.72	0.050	
		Pinheiro Cruz	Navalha	0.107	0.109	0.104	
			Ameijola	0.047	0.053	0.062	0.053
Sines	Zona litoral	Entre Lagoas	Navalha	0.132		0.109	0.125
			Ameijola	0.048	0.050	0.049	0.061
			Mexilhão	0.036	0.028	0.032	
	Est.Mira	Est. Mira	Ostra Port.	0.106	0.111	0.112	0.118
			Mexilhão	0.028	0.023	0.025	0.032
			Berbigão		0.025		0.028
Lagos	Sagres	Barranco	Ostra plana	0.129	0.112	0.120	0.119
			Mexilhão	0.038		0.026	
	Ria de Alvor	Vale da lama	A. boa	0.022	0.026	0.027	0.029
Portimão	Ria de Alvor	Povoação	A. boa	0.030	0.027	0.029	0.026
	Rio Arade	Rio Arade	A. boa	0.030	0.028	0.029	0.029
		Parchal	A. boa	0.028	0.024	0.027	0.029
			A. macha	0.050	0.047	0.046	
Faro	Ria Formosa	Cais comercial	A. boa	0.030	0.029	0.029	0.029
	Ria Formosa	Marchil	A. boa	0.032	0.028	0.029	0.027
	Ria Formosa	Ramalhete	A. boa	0.029	0.027	0.029	0.029
	Ria Formosa	Largura	A. boa	0.026	0.028	0.027	0.030
	Ria Formosa	Carga Palha	A. boa	0.029	0.027	0.029	0.030

Tabela IV - Teores de mercúrio total (mg/k) em bivalves da costa portuguesa

Capitania	Zona produção	Zona apanha/cultivo	Espécie	Inverno	Primavera	Verão	Outono
Faro	Zona costeira	Praia Falésia	A. branca	0.029	0.036	0.034	
		Praia Falésia	Conquilha		0.052	0.044	
Olhão	R.Formosa-Fuzeta	Murteira	A.boa	0.025	0.028	0.030	0.026
	R.Formosa-Fuzeta	Ilha Fuzeta	A. boa	0.029	0.028	0.029	0.030
			Conquilha		0.056		0.051
	R.Formosa-Fuzeta	Salvavidas	A. boa	0.028	0.028	0.028	0.027
	Ria Formosa	Reg. Água Quente	A. boa	0.028	0.028	0.029	0.027
	Ria Formosa	Reg. dos Barcos	A. boa	0.030	0.032	0.029	0.029
	Ria Formosa	Marim	A. boa	0.031	0.028	0.027	0.031
	Ria Formosa	Fortaleza	A. boa	0.030	0.029	0.027	0.028
	Ria Formosa	Anicha	A. boa	0.030	0.029	0.028	0.030
	Ria Formosa	Alcorão	A. boa	0.032	0.027	0.026	0.030
	Ria Formosa	Coroa dos Mouros	A. boa	0.030	0.028	0.029	0.028
	Ria Formosa	Esteiro Malhado	A. boa	0.030	0.027	0.028	0.031
	Ria Formosa	Garganta	A. boa	0.029	0.029	0.027	0.028
	Ria Formosa	Marchil	A. boa	0.029	0.026	0.030	0.028
	Ria Formosa	Culatra	A. boa	0.031	0.029	0.029	0.028
	Zona litoral	Barra	A. branca	0.026		0.026	0.034
Tavira	Ria Formosa	Fábrica	A. boa	0.026	0.028	0.028	0.032
	Ria Formosa	Quatro Águas	A. boa	0.026	0.026	0.030	0.029
	Ria Formosa	Torre d'Aires	A. boa	0.029	0.026	0.029	0.029
	Zona litoral	Cabanas	A.branca	0.030		0.035	
V.R.S.António	Ria Formosa	Cacela	Ostra Port.	0.129	0.140	0.126	0.125
	Zona Litoral	Barra	A. branca	0.026	0.025	0.032	0.029
			Pé burrinho	0.040		0.041	

CONCLUSÕES

O número de coliformes fecais presente nos moluscos bivalves permite efectuar a classificação das águas conquícolas e das zonas de produção, enquanto os teores de biotoxinas determinam apenas a proibição temporária da exploração dos moluscos bivalves. Dado que a acumulação de biotoxinas resulta da presença no fitoplâncton de microalgas que as produzem e tendo em atenção o seu carácter esporádico estas não podem contribuir para a classificação das zonas, sendo necessário, no entanto, a sua monitorização permanente.

Os teores bacteriológicos observados nos moluscos bivalves estudados mostram que grande parte dos locais de apanha, com especial referência

para as zonas lagunares costeiras, apresentam um grau de contaminação que obriga à sua depuração, antes do consumo humano.

Todos os valores de mercúrio total nos bivalves se encontram muito abaixo do limite legal de 0,5 mg/Kg, de peso fresco. Com efeito, os bivalves não se podem considerar bons indicadores de contaminação por mercúrio, ao contrário do que se observa com outros metais. Os teores máximos apresentados correspondem, na generalidade, a zonas sob influência de esgotos urbanos e/ou efluentes indústriais.

Face aos valores observados torna-se urgente a adopção das medidas necessárias para reduzir a contaminação orgânica implementando, por exemplo, o tratamento dos efluentes urbanos, sem o que a exploração destes recursos haliêuticos poderá ser afectada, acarretando problemas socio-económicos para o sector.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C., 1984. Official Methods of Analysis, **63**.14TH ed., 1336-1343.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1985. Laboratory Procedures for the Examination of the Seawater and Shellfish, 5TH ed. APHA, Washington D.C.

LAWSON, D.A. & KIRKWOOD, D.S., 1980. An Automated Method for the Determination of Total Mercury in Environmental Samples. ICES, CM 1980/E:29

NUNES, M.C., 1992. New Approaches in Determination of Faecal Coliforms in Bivalve Molluscs. Western European Fish Technologists Association Meeting. 8-12 Set. 1992. Lisboa.

SAMPAYO, M.A.M., 1994. Fitoplâncton Tóxico e Toxicidade em Moluscos Bivalves. Seminário Sobre Recursos Haliêuticos, Ambiente, Aquacultura e Qualidade do Pescado da Península de Setúbal (Setúbal, 26-27 Abril). *Publ. Avulsas IPIMAR* **nº1**, 89-97.

SAMPAYO, M.A.M. & VILARINHO, M.G., 1993. Paralytic Shellfish Poisoning in Portugal 1992. (poster apresentado no 6TH International Conference on Toxic Phytoplankton, Paris).

VALE, P. & SAMPAYO, M.A.M., 1996. DTX-2 in Portuguese Bivalves (aceite para publicação in Yasumoto *et al* eds an UNESCO Publication).

YASOMOTO, T.; OSHIMA, Y.; SUGAWARA, W.; FUKUYO, Y.; OGURI, H.; IGARASHI, T. & FUJITA,N., 1980. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.* **46**, 1405-1411.

A GESTÃO DA PESCA DESPORTIVA EM ÁGUAS INTERIORES: O CASO PORTUGUÊS E ALGUNS EXEMPLOS EUROPEUS

AZEVEDO, M., FORMIGO, N [1]

Com o presente trabalho pretende-se fazer um levantamento da situação actual da pesca desportiva de águas interiores, em Portugal, assim como esboçar possíveis vias para o seu desenvolvimento, tomando como referência as experiências de alguns países europeus. Na primeira parte, do presente trabalho, é feito um sumário dos métodos de gestão da pesca desportiva em águas interiores, em alguns países europeus. Seguidamente, é feito um breve historial da evolução da gestão da pesca desportiva nas águas interiores portuguesas, assim como uma descrição da situação actual, quanto aos três critérios atrás referidos. Na última parte do trabalho são apresentadas algumas considerações sobre as possibilidades de evolução futura da gestão da pesca desportiva nas águas interiores portuguesas, nomeadamente com base na comparação com as experiências de outros países europeus.

Palavras-chave: Pesca desportiva, Portugal, Europa, Gestão de recursos hídricos

INTRODUÇÃO

Apesar da sua área ser relativamente pequena, (cerca de 89.000 Km2), Portugal possui um vasto sistema hidrográfico, que permite a prática da pesca desportiva.

Esta actividade, que antigamente era apenas um privilégio do Rei e dos nobres ou membros do clero a quem ele a permitia, tem hoje em dia uma inegável importância social e económica.

Face a esta evolução, impõe-se um exame da situação actual da pesca desportiva em Portugal e das várias alternativas que se apresentam para o seu desenvolvimento.

É necessário não esquecer que existe um grande número de factores culturais e tradicionais envolvidos nesta actividade. Isto significa que nunca

[1] Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - Praça Gomes Teixeira 4050 Porto

será possível importar, directamente e sem alterações, os padrões de gestão adoptados por outras sociedades. Porém, o conhecimento das soluções que adoptaram permite sempre recolher, de cada uma, os melhores contributos e evitar a repetição de medidas inadequadas, sendo um auxiliar precioso para a elaboração de uma solução nacional.

SITUAÇÃO NA EUROPA

As informações que a seguir se apresentam, foram compiladas a partir de Dill, 1990. Foi igualmente utilizado material diverso enviado aos autores pelas embaixadas, em Portugal, dos vários países abaixo mencionados. Finalmente, em alguns casos, foram obtidas informações adicionais junto de entidades ligadas à pesca desportiva, em alguns países.

Na selecção dos países a incluir no presente trabalho foi considerada a quantidade de informação disponível, a sua relevância para o caso português e o facto de serem, ou poderem vir a ser brevemente, membros da U.E.

ÁUSTRIA

Neste país existiam, em 1963, cerca de 220.000 pescadores desportivos (cerca de 3% da população) cujas capturas representaram cerca de 60% da biomassa total capturada em águas interiores.

Embora as autoridades regionais possam emitir licenças de pesca, a maior parte desta actividade é controlada por particulares ou associações privadas, que emitem as suas próprias licenças e são responsáveis pelos repovoamentos a efectuar.

As espécies mais importantes são salmonídeos, existindo diversas restrições quanto ao tipo de métodos de pesca autorizados, tamanho mínimo, épocas de defeso, etc.

BÉLGICA

Em 1985 existiam cerca de 225.000 pescadores desportivos, constituindo cerca de 2,2% da população. Em 1980 a despesa média de um pescador com este passatempo era de 26 contos por ano. No entanto, também se detectou que, quando têm capacidade económica para tal, os pescadores belgas procuram praticar este desporto noutros países onde as condições ambientais dos cursos de água são mais favoráveis.

As massas de água fechadas (natural ou artificialmente), bem como as águas correntes navegáveis fazem parte do domínio público, cujos direitos de pesca pertencem ao Estado. Nas águas correntes não navegáveis os direitos de pesca pertencem aos proprietários marginais ou a associações de pesca. O tipo de licença depende do método de pesca, da área, etc.

Embora as capturas sejam predominantemente constituídas por Ciprinídeos, espécies como truta ou o lúcio são claramente preferidas pelos pescadores. O método mais utilizado é a pesca com anzol e isco, embora em casos muito limitados possam ser usadas redes e armadilhas.

DINAMARCA

A legislação dinamarquesa define pesca desportiva como a que é praticada com linha e anzol. Define pesca em "part-time" como a que é praticada recorrendo a métodos profissionais, mas que não se destina a venda, sendo apenas para consumo próprio.

Tradicionalmente, os direitos de pesca pertencem aos proprietários ribeirinhos. Geralmente os direitos de pesca não podem ser separados dos direitos de propriedade. O proprietário pode explorar as águas ou atribuir concessões a entidades privadas. O repovoamento das zonas de pesca é da responsabilidade dos seus proprietários, sob o controle do Estado. Existem ainda algumas pescarias em regime de "put-and-take", baseadas essencialmente na truta arco-íris. A pesca nas águas públicas é livre, mas, nas águas privadas as licenças são emitidas pelos proprietários.

As espécies mais apreciadas são a truta, a enguia e o lúcio. Estão definidas épocas de pesca e de defeso, tamanhos mínimos, e medidas especiais de protecção para peixes migradores.

FINLÂNDIA

Em 1992, a pesca desportiva foi responsável por cerca de 94% do total de capturas nas águas interiores.

A lei finlandesa distingue a propriedade do solo da propriedade da água, estabelecendo, no entanto, a prioridade dos titulares da primeira no uso da segunda. A superfície da água é, em princípio, propriedade comunitária. No caso de barragens, a água é propriedade do dono da instalação. Os direitos de pesca pertencem aos proprietários marginais, sendo estes responsáveis pela vigilância e repovoamento da pescaria. O Estado possui cerca de 0,5 milhões de hectares de massas de água, dando preferência, na sua utilização, aos habitantes locais, nomeadamente, aos que não têm direitos de pesca próprios. Cerca de 85% das áreas de pesca são privadas, embora muitas vezes isto signifique que a massa de água é gerida conjuntamente pelos proprietários marginais, que se agrupam para o efeito.

ALEMANHA (apenas a ex-RFA)

A Alemanha possuía, em 1978, cerca de 800 000 pescadores desportivos (aproximadamente 1.3% da população), responsáveis por uma captura anual de 8 000 ton.

A pesca desportiva é praticada em todos os tipos de águas interiores. Os pescadores desportivos não estão autorizados a vender o produto da pesca. A propriedade das massas de água pertence, quer ao governo federal, quer aos governos estaduais, quer ainda a associações de pesca e particulares. O dono é livre de decidir quem pode usar a área e a que preço. Na maioria dos casos é condição prévia a posse de uma licença oficial de pesca.

ISLÂNDIA

Em 1982, o número total de pescadores autorizados a pescar salmão, por dia, era de cerca de 400, sendo o número de canas de pesca por rio muito limitado. Uma grande percentagem das licenças de pesca é vendida a estrangeiros, podendo atingir valores muito elevados (em 1974 podiam custar entre 200 a 300 dólares por dia - aproximadamente 30 contos).

Os direitos de pesca desportiva pertencem aos proprietários marginais e podem ser vendidos a terceiros. Existem várias restrições à pesca desportiva, como limites ao número de pescadores, de exemplares capturados, dias e horas de pesca, etc.

IRLANDA

Em 1989, o número de pescadores desportivos neste país era estimado em cerca de 78 600. Os rios pertencem aos proprietários marginais, incluindo os direitos de pesca.

A espécie mais procurada, do ponto de vista da pesca desportiva, é o salmão. São necessárias licenças de pesca, mas o seu preço é bastante acessível. As trutas também são bastante populares na Irlanda.

Neste país a pesca desportiva é considerada como um componente importante dos seus atractivos turísticos, sendo amplamente publicitada como tal.

ITÁLIA

Em 1987 existiam cerca de 2 000 000 de pescadores desportivos Cerca de 3.5% da população).

Apesar de as espécies selvagens constituírem a maior parte dos efectivos disponíveis para a pesca, muitos clubes de pesca estão a renovar os stocks das massas de água sob a sua jurisdição seguindo programas de repovoamento específicos para esta actividade.

Embora a maior parte das águas interiores seja considerada domínio público, existem variantes legais mais ou menos numerosas e complicadas. O exercício da pesca desportiva está sujeito à obtenção de uma, licença, que pode ser de vários tipos. Os métodos permitidos incluem o uso de redes.

HOLANDA

Existem cerca de 42 espécies de peixes nas águas interiores deste país, mas a maior parte delas é típica de águas eutróficas.

Excepto no lago Ijssel, que compreende mais de metade da área total das águas interiores da Holanda, a pesca desportiva é considerada prioritária em relação à pesca profissional. A maioria da pesca desportiva é feita a partir das margens, embora cerca de 10% dos pescadores utilizem regularmente um barco.

As espécies mais procuradas são *Stizostedion lucioperca* e *Perca fluviatilis.* Mais de 80% do peixe capturado é libertado, com excepção das espécies atrás referidas e da enguia, em que uma maior percentagem é retida.

Em 1988, cerca de 7% da população possuía licença de pesca, embora se estime que o total de pescadores desportivos atinja os 15% da população. Em geral os direitos de pesca pertencem aos proprietários marginais.

NORUEGA

Os direitos de pesca pertencem aos proprietários marginais, embora as formas de propriedade das terras e respectiva gestão dos direitos de pesca possa variar.

Os salmonídeos, e em particular o salmão, são os mais procurados para a pesca desportiva.

A pesca com redes é permitida, excepto nos estuários. Em 1980 estimava-se o número de pescadores desportivos em cerca de 900 000 cerca de 20% da população.

SITUAÇÃO EM PORTUGAL

Pode dizer-se que o actual enquadramento legal da pesca desportiva em Portugal remonta ao Decreto nº 5787, de 19 de Maio de 1919, que regula o uso das águas públicas e particulares.

A regulamentação da pesca nas águas interiores só seria definida pela Lei da Bases da Pesca nas Águas Interiores, Lei nº 2097, de 6 de Junho de 1959, regulamentada pelo Decreto nº 44623, de 10 de Outubro de 1962, actualizado pelo Decreto nº 312/70, de 6 de Julho.

Entre muitos outros diplomas legislativos que têm que ver com esta actividade, podem ainda referir-se, como mais importantes, o Decreto nº 45116, de 6 de Julho de 1963, que promulga o regulamento da pesca praticada por amadores (pesca desportiva); a Portaria nº 21286, de 13 de Maio de 1965, que regulamenta a criação de concessões de pesca desportiva; o Decreto nº 47059, de 25 de Junho de 1966, que regulamenta a fiscalização e o policiamento das zonas concessionadas; a Portaria nº 774/78, de 30 de Dezembro, que cria zonas de pesca reservada em rios truteiros e publica o respectivo regulamento. Finalmente, e introduzindo na legislação nacional o espírito de conservação e protecção dos recursos naturais que se vai afirmando cada vez mais neste final de século, o Decreto Regulamentar nº 43/87, de 17 de Julho, define medidas nacionais de conservação aplicáveis à pesca em águas oceânicas e interiores não oceânicas e o regime de autorização e licenciamento da utilização das artes de pesca.

O sector da pesca desportiva encontra-se no âmbito das atribuições e competências do Ministério da Agricultura, através do Instituto Florestal, que assegura a gestão, o ordenamento, a protecção e o desenvolvimento sustentável dos recursos aquícolas das águas interiores, fora do alcance da jurisdição marítima. As acções de repovoamento piscícola dos cursos de água fazem igualmente parte das atribuições do Instituto Florestal.

Nas águas definidas como livres, a prática da pesca desportiva pode ser exercida através da aquisição de licença própria, disponível nas seguintes modalidades:

- nacional - válida no continente e regiões autónomas
- regional - válida para a área de uma dada comissão regional de pesca
- concelhia - válida para a área de um dado concelho e dos concelhos limítrofes
- dominical - equivalente à anterior mas com validade só aos domingos e feriados nacionais

Estão ainda previstas na legislação nacional as seguintes situações especiais, no que respeita à prática da pesca desportiva:

- zonas de concessão de pesca desportiva e zonas de pesca reservada, onde o direito de pescar está definido em regulamento próprio
- zonas de refúgio, onde a actividade de pesca se encontra interdita

Em Portugal existem cerca de 44 concessões de pesca desportiva, 19 zonas de pesca reservada e 26 zonas de abrigo. O número de pescadores desportivos é, aproximadamente, de 200.000. (Guimarães, 1994)

As tabelas que a seguir se apresentam baseiam-se em alguns dados publicados pela Direcção Geral das Florestas (Noronha & Guimarães, 1991), e permitem ter uma ideia aproximada da situação recente da pesca desportiva em Portugal.

Tabela I - Evolução da procura de licenças de pesca (1988 - 1991)

Ano	Nacional	Regional	Concelhia	Dominical	TOTAL
1988	4753	31796	96288	292	135117
1989	9586	46051	104607	379	162612
1990	12542	42741	76079	318	133670
1991	16560	64015	102146	242	184954

Tabela II - Repovoamentos efectuados no período 1988 - 1991 (número de alevins)

	1988	1989	1990	1991
Achigã		491	1341	
Boga			4823	
Carpa	44385	81055	205063	34541
Pimpão		1180	2823	
Tenca	19220	12407	36830	
Truta Arco-Íris	91321	745600		430000
Truta de Rio	120305	248340		2033007
Salmão				4000
TOTAL	276618	819073	919505	2501548

SÍNTESE

De tudo o que atrás se refere, parece ser possível retirar as seguintes conclusões no que se refere aos países estudados:

- de uma maneira geral, na maioria dos países referidos, os direitos de pesca em águas interiores acompanham a propriedade dos terrenos marginais às massas de água
- os detentores desses direitos podem negociá-los como qualquer outro bem económico
- existe um controle, por parte das autoridades, sobre a forma como é exercida a actividade de pesca, nomeadamente através de:
    - imposição de períodos de defeso; número máximo de pescadores; limite do número de exemplares pescados; definição de zonas interditas; etc.
    - imposição, aos detentores dos direitos de pesca, de obrigações relacionadas com a conservação do recurso e de limites à comercialização do mesmo
- de uma forma geral, a actividade da pesca desportiva é encarada como constituindo uma contribuição importante para a preservação do ambiente
- esta actividade é igualmente encarada como um atractivo turístico importante, nomeadamente enquanto complemento a outros atractivos de carácter ambiental
- a existência de uma actividade de pesca desportiva importante está fortemente ligada à presença de um sector associativo forte, que funciona como interlocutor credível perante o estado e os cidadãos

No que se refere a Portugal, parece ser possível caracterizar da seguinte forma a situação presente:

- a legislação existente baseia-se na norma legal que declara todas as águas interiores como sendo do domínio público e, portanto, a sua gestão, nomeadamente no que se refere à pesca desportiva, é feita pelas autoridades
- a exploração da pesca desportiva através dos regimes especiais previstos na legislação, é uma via possível para aumentar a eficiência de aproveitamento desta actividade, mas isso implica uma maior profissionalização da sua gestão e uma redefinição das condições económicas que lhe estão associadas
- a manifesta insuficiência de meios humanos, técnicos e financeiros, por parte das autoridades competentes, para garantir uma implementação eficaz da legislação existente, faz com que, na prática, proliferem as infracções não punidas, exista um grande desconhecimento da situação real dos recursos, o que implica uma incapacidade real de o gerir de forma adequada

Como conclusão final, parece que o futuro da pesca desportiva em Portugal terá que ter em consideração as seguintes possibilidades:

- exploração em regime de actividade lucrativa, por parte de entidades públicas ou privadas, o que implica:
  - definição das obrigações do titular da exploração, nomeadamente, em termos de conservação do ambiente e dos recursos piscícolas,
  - definição das obrigações das autoridades públicas no que se refere ao controlo e fomento desta actividade
  - definição das situações de excepção, nomeadamente as que resultem da compatibilização do exercício desta actividade com o de outras actividades que afectem as massas de água, por exemplo, produção de energia, rega, abastecimento público, recepção de águas residuais, etc.
- inclusão desta actividade num conjunto mais vasto de actividades relacionadas com o ambiente e o lazer, por forma a que possa beneficiar de políticas integradas para o seu desenvolvimento

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DILL, W. A., 1990. Inland Fisheries in Europe. EIFAC Technical Paper Nº52. Roma, FAO. 471 p.

GUIMARÃES, T., 1994. *O sector das pescas nas águas interiores*. Primeiro Encontro de Pesca Desportiva de Rio.

NORONHA, M. M. & Guimarães, T., 1991. *Brève Caractérisation du Secteur de la Pêche dans les Eaux Intérieurs*. Direcção Geral das Florestas - Divisão de Ordenamento dos Recursos Aquícolas.

CIRCULAÇÃO DA ÁGUA E FLUXOS DE PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO NO CANAL DO CHEGADO, RIA DE AVEIRO.

JOSÉ FIGUEIREDO DA SILVA [1]
MIGUEL ROSA LOPES

Resumo

A Ria de Aveiro possui uma morfologia complexa, o que justifica que algumas áreas bem delimitadas da laguna tenham problemas ambientais específicos. O canal do Chegado liga a bacia do Laranjo, contaminada por mercúrio, com o resto da Ria. Numa secção deste canal foram realizadas observações da velocidade da corrente, da salinidade, da concentração de partículas em suspensão e da concentração de clorofila. As observações cobrem ciclos de maré com várias amplitudes, e foram repetidas em vários períodos entre 1991 e 1994, de modo a incluirem situações secas e chuvosas. O objectivo do trabalho foi caracterizar os processos mais importantes para o transporte de substâncias através de uma secção do canal do Chegado. Os resultados obtidos indicam que o caudal dos rios tem influência no transporte de partículas em suspensão através da secção estudada. Não foi observado um máximo de turbidez acentuado, apesar de se ter verificado que as correntes de maré mais intensas provocam o aumento da concentração de partículas em suspensão. O calculo dos fluxos de água e de partículas em suspensão, permitiu estimar um limite para a capacidade de transporte de poluentes na coluna de água, que indica que esta capacidade é pequena quando comparada com a massa acumulada na zona mais contaminada.

Palavras-Chave: Partículas em suspensão, Ressuspensão, Mercúrio.

1 - Introdução

A qualidade da água da Ria de Aveiro apresenta um padrão espacial que é justificado pela morfologia dos seus canais (Figura 1-A), que controla a circulação da massa de água como verificou SILVA (1995). Também a localização das entradas dos rios e das descargas poluentes condicionam o campo de qualidade da água. Em especial, HALL (1987) mostrou que a zona do Laranjo está fortemente contaminada pelo mercúrio descarregado por uma fábrica de cloro e soda cáustica. A massa de mercúrio contida nos sedimentos desta área foi avaliada em 43 toneladas.

[1] Professor Auxiliar no Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro. Tel. 370200, Fax 29290, e-mail JFS@dao.ua.pt.

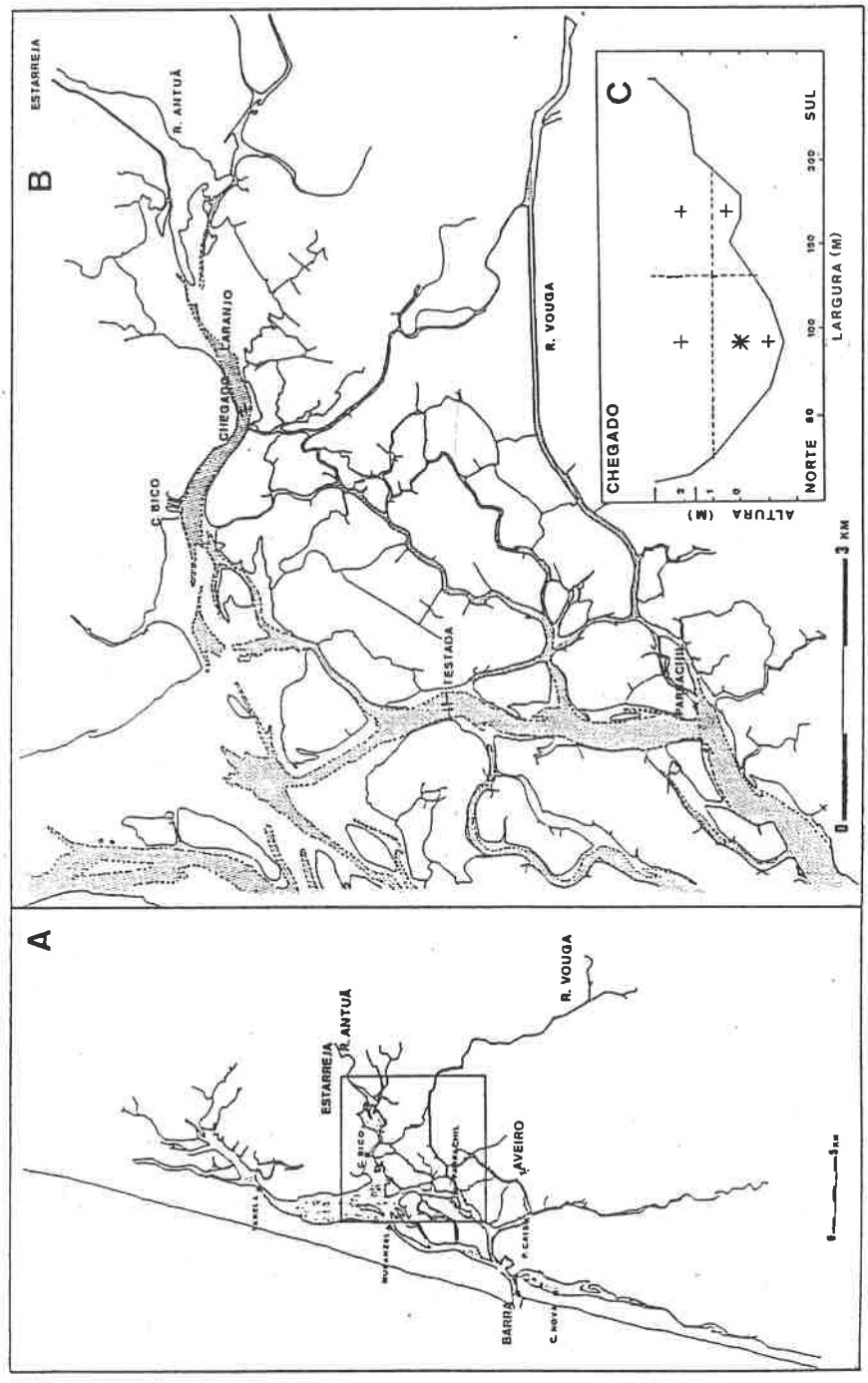


Figura 1. Mapa da área costeira onde se desenvolve a Ria de Aveiro a partir da ligação ao Atlantico designada por Barra (A). Detalhe da zona central da Ria, indicando por sombreado as zonas mais profundas (B). A secção estudada é designada por Chegado. Esquema em corte da secção do Chegado, indicando os pontos de amostragem (C). Os pontos à superfície estão representados na preia mar.

O estudo da circulação da água no canal que liga o Laranjo com o resto da Ria, designado por canal do Chegado (Figura 1-B), tem portanto grande relevo para a análise da dispersão deste poluente a partir do Laranjo.

Um mecanismo importante para a dispersão do mercúrio é o transporte de partículas contaminadas. WINDOM et al. (1989) distinguem nos sedimentos a fracção pobre em metais pesados, que corresponde a areia siliciosa, da fracção fina com aluminosilicatos e matéria orgânica, que pode ser rica em metais pesados. Esta fracção fina, que é transportada em suspensão na água, determina o destino dos poluentes que lhe estão associados.

Em alguns estuários têm sido observadas elevadas concentrações de partículas em suspensão na água (CPS), que têm sido explicadas pela circulação da água nesses estuários. MORRIS et al. (1986) referem que além da circulação gravítica característica dos estuários de mistura parcial, outros factores podem contribuir para máximos de turbidez, nomeadamente a assimetria das correntes de maré. Em geral valores elevados de CPS são devidos à ressuspensão de sedimentos pelas correntes de maré em áreas em que a circulação residual tende a acumular esses sedimentos.

O objectivo deste trabalho é apresentar alguns resultados relativos ao estudo da circulação da água no canal do Chegado, bem como dos fluxos de partículas neste canal. A observação do comportamento da salinidade, por um lado, e da CPS, por outro, permite concluir sobre o transporte de poluentes em solução e em suspensão na água.

2 - Materiais e Métodos

As observações da salinidade e das correntes de maré foram realizadas nos pontos da secção do canal do Chegado indicados na Figura 1-C. Estas observações foram realizadas sucessivamente nos 5 pontos indicados e repetidas a intervalos de aproximadamente 2 horas. A velocidade foi medida com um aparelho Valeport BFM 001, e a salinidade com o condutivimetro Yellow Springs Instrument modelo 33 (em 1992) e posteriormente com o aparelho Kent - EIL 5005 (em 1993/94). As observações em cada ponto duraram cerca de três minutos de forma a representarem condições médias locais. No ponto assinalado com * na Fig. 1-C foi ainda mantido em aquisição continua um aparelho Space Technology Systems modelo DNC-2M, que mede a velocidade e direcção da corrente, e ainda a salinidade e a elevação da superfície da água.

O procedimento indicado foi fixado após trabalho preparatório de amostragem, que mostrou que as diferenças entre os resultados do lado norte e os do meio do canal eram pouco significativas. A uniformidade do escoamento no local

desta secção resulta da pequena curvatura e forma regular do canal. Tendo também em consideração as conclusões de KJERFVE et al. (1981) é possível calcular os fluxos cíclicos de maré, usando os resultados dos 5 pontos observados.

Foram ainda colhidas amostras de água, nos três pontos representados por + na Figura 1-C, destinadas à análise laboratorial de CPS, de pigmentos vegetais e de nitrato. Para que as amostras fossem representativas da concentração de partículas finas em suspensão, usou-se na colheita um dispositivo com forma hidrodinâmica suspenso num cabo, e ligado por um tubo a uma bomba peristáltica de velocidade variável. Este sistema de amostragem permite colher amostras que representam as condições médias no ponto de amostragem.

Depois de colhidas as amostras eram transportadas para o laboratório e mantidas a 5ºC por um período inferior a 48 horas, até serem filtradas. Para determinar a CPS usaram-se filtros de fibra de vidro (1,2 μm de poro), tendo sido filtrado um volume entre 1 e 2 litros. Além da concentração total de partículas, foi também determinada a concentração de partículas inorgânicas (não voláties) seguindo os métodos descitos por GREENBERG et al. (1992).

A concentração dos pigmentos vegetais foi determinada nas partículas retidas em filtros de membrana (0,45 μm de poro), tendo sido filtrado um volume entre 0,5 e 1 litros. Os pigmentos foram determinados colorimetricamente, após extracção com acetona, seguindo o método de PARSONS et al. (1984). Foram feitas algumas comparações de valores de CPS obtidos com os dois tipos de filtros, que não revelaram diferenças significativas.

Com os resultados de velocidade e salinidade obtidos sucessivamente nos vários pontos da secção, foram calculados por interpolação os valores destas variáveis a cada hora exacta. Com estes valores horários, relativos aos pontos observados, foram calculados os valores médios nos quatro elementos da área da secção representados na Fig. 1-C. Os dois elementos situados à superficie têm uma área variável em função da altura da maré, enquanto que os dois do fundo mantêm uma área fixa. O fluxo total na secção, a cada hora exacta foi obtido pela soma dos fluxos nos quatro elementos. Por integração gráfica entre os momentos de paragem da maré foram obtidos os volumes de enchente, de vazante, bem como as massas de constituintes transportadas nestas fases da maré.

3 - Resultados

As observações preliminares realizadas em oito pontos da secção e representadas na Figura 2, mostram que a variação da velocidade e da

salinidade entre a superfície e o fundo é maior que a que ocorre lateralmente nesta secção. Apesar de ser uma diferença pequena notou-se durante a baixa mar, que a salinidade no lado norte à superfície é mais baixa que no lado sul. Observou-se ainda que a inversão da corrente de vazante ocorre primeiro no lado sul. Este comportamento dos campos de salinidade e de velocidade, leva a considerar que existe circulação residual através da secção, dirigida para o interior no lado sul e para o exterior à superfície no lado norte.

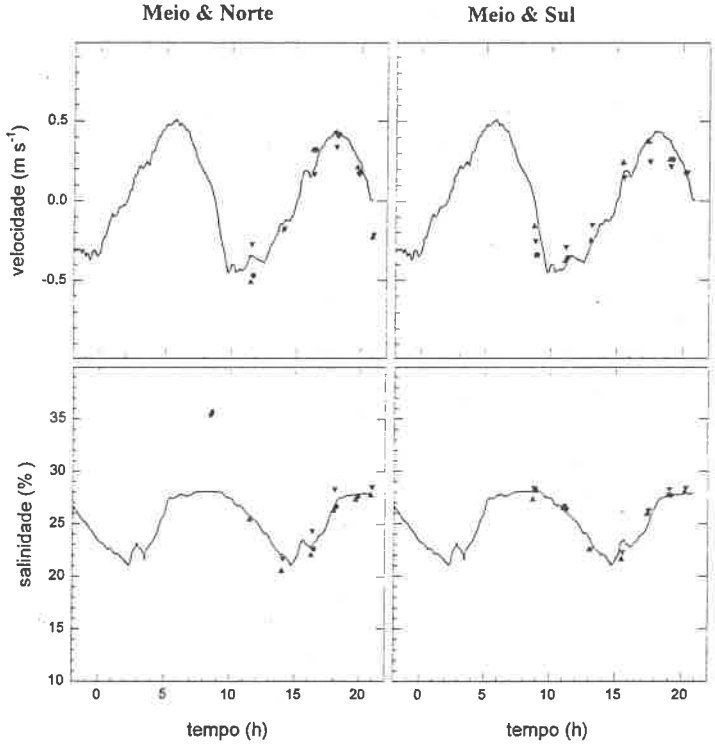


Figura 2. Gráficos da salinidade e da velocidade medidas na secção do Chegado em 12-Novembro-1991. As medições realizadas em continuo no meio da secção são comparadas com observações realizadas nos lados norte e sul, a 0,5 m abaixo da superfície (▲), 0,5 m acima do fundo (▼) e 1,5 m acima do fundo (●).

A pequena variação lateral permitiu concentrar o esforço de amostragem no meio da secção, completado por amostras tomadas no lado sul. Na Figura 3 estão representados os resultados das campanhas realizadas em 1992, que mostram que a salinidade média aumenta acentuadamente de Abril até Agosto, enquanto que a CPS diminui. Esta variação é explicada pela grande redução do caudal dos rios, que ocorreu neste neste ano seco. A precipitação registada em Aveiro em 1991/92 foi de apenas 614 mm, e o caudal do rio Antuã em 26 de Agosto de 1992 foi 0,11 m^3s^{-1}.

Em cada ciclo de maré a variação de salinidade acompanha a da altura de água, ocorrendo os valores mínimos na ocasião da baixa-mar. Pelo contrário a CPS tem um comportamento menos regular, sendo de assinalar os valores mais elevados, que foram observados no fundo quando a velocidade do escoamento é mais alta, principalmente na ocasião das marés vivas.
Na segunda fase deste trabalho, que decorreu em 1994, além da analise da variação anual destes parametros procurou-se documentar o efeito da variação quinzenal da amplitude da maré, repetindo as campanhas com um intervalo de uma semana. Com os resultados obtidos foram construidas as Fig. 3 e 4.

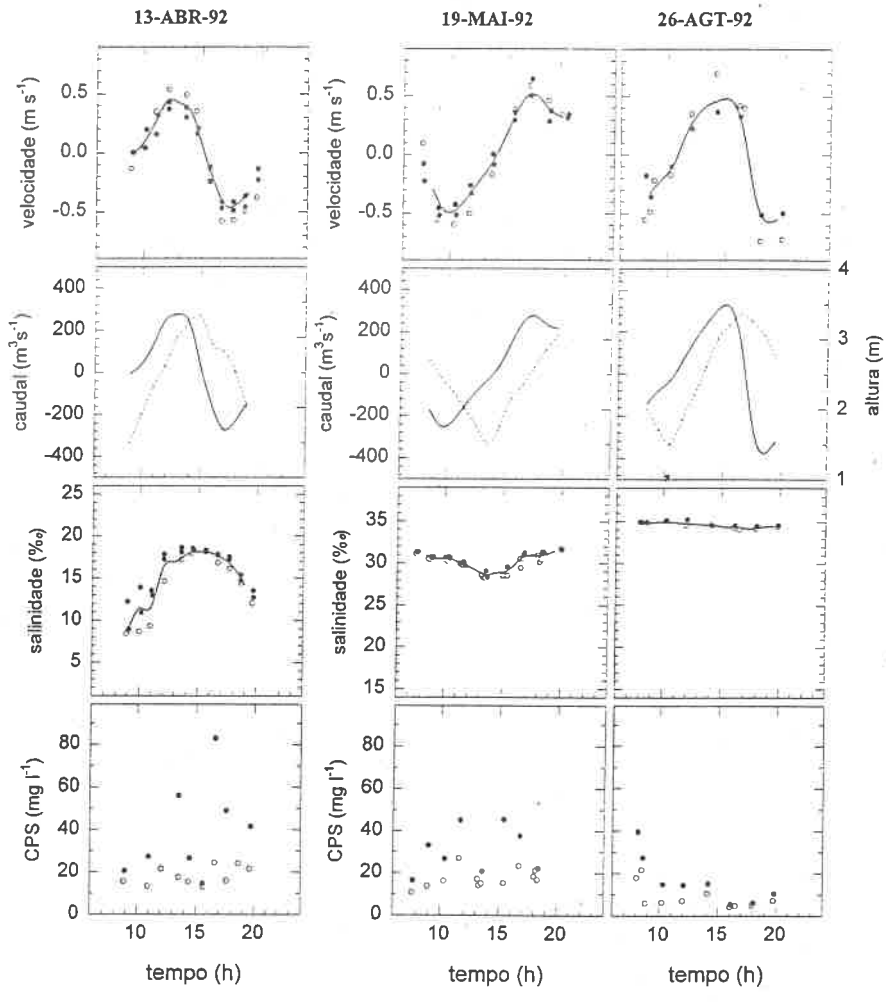


Figura 3. Gráficos dos resultados obtidos na secção do Chegado. Simbolos abertos para os resultados à superfície, simbolos a cheio para os resultados no fundo. As linhas representam valores médios calculados por interpolação.

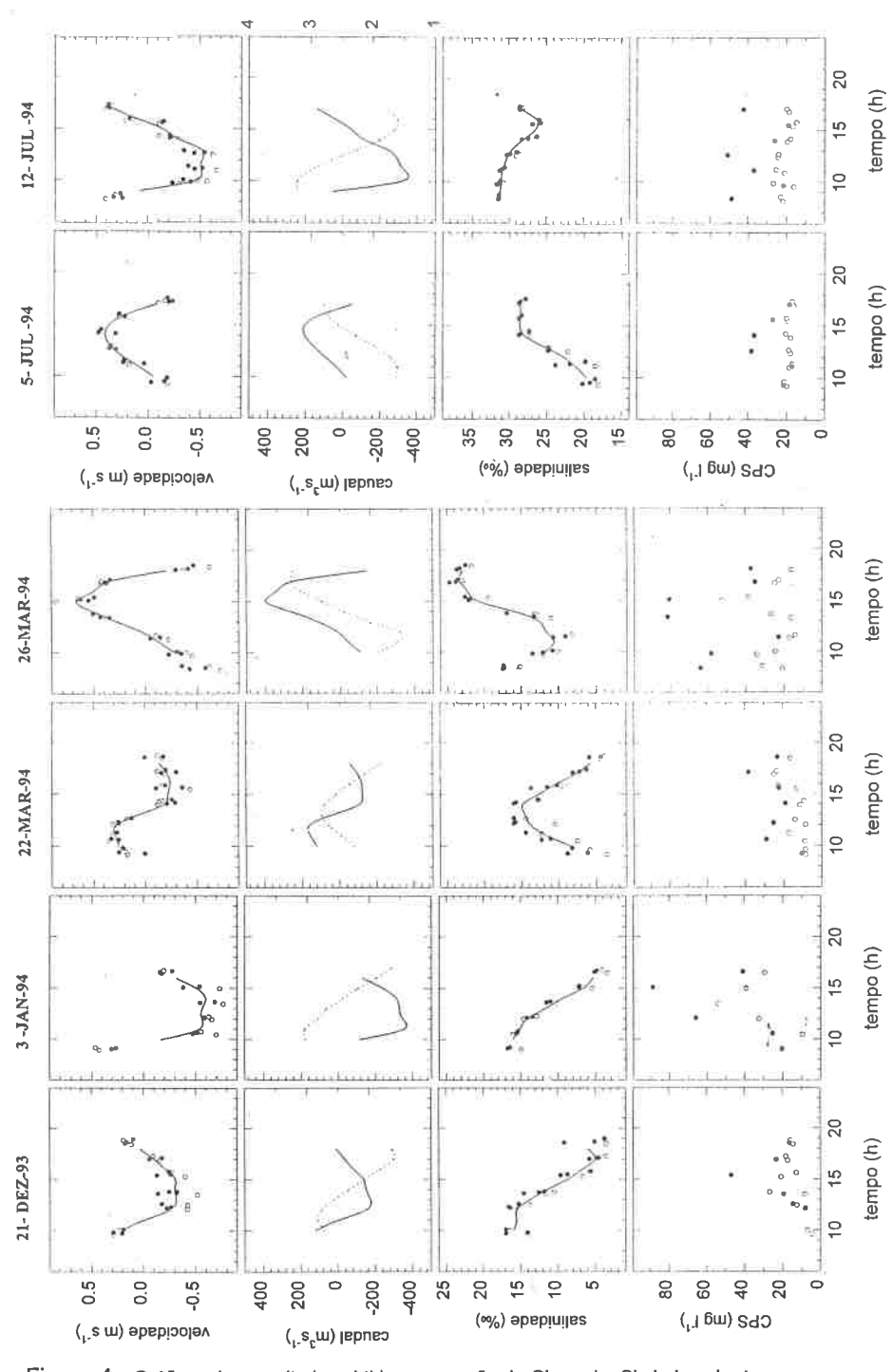


Figura 4. Gráficos dos resultados obtidos na secção do Chegado. Simbolos abertos para os resultados à superfície, simbolos a cheio para os resultados no fundo. As linhas representam valores médios calculados por interpolação.

Verificou-se que nas marés vivas, os caudais através da secção atingem um valor máximo próximo de 400 m^3s^{-1}. Nas marés mortas estes caudais não ultrapassam os 200 m^3s^{-1}. Nas marés vivas ocorre o aumento da salinidade bem como da CPS nas amostras do fundo. Este efeito de ressuspensão é mais intenso nos períodos em que o caudal dos rios se mantem elevado. Na maré viva de 26 de Agosto de 1992, em que a salinidade se manteve próximo de 35 ‰, a CPS não apresentou valores elevados.

As concentrações médias de partículas em suspensão nas amostras da superfície são inferiores a 30 mgl^{-1} e mesmo nas amostras do fundo não atingem valores tão elevados como os que têm sido observados noutros estuários. Estas partículas caracterizam-se por terem uma elevada fracção não volátil, isto é, são predominantemente de natureza mineral. Este material particulado deve provir dos sedimentos, que são mantidos na coluna de água por ressuspensão periodica, até que alcancem áreas calmas onde se possam acumular e consolidar. Os resultados de clorofila também indicam que a fracção de partículas que correspondem ao plancton é pequena. Pontualmente esta fracção pode ser maior, como aconteceu na baixa mar de 5 de Julho, quando a clorofila a atingiu valores próximos de 200 $\mu g l^{-1}$.

4 - Discussão

Foi observado no canal do Chegado que os valores médios de CPS não ultrapassam 30 mgl^{-1} e ocorrem nos períodos em que o caudal do Antuã é maior, sendo então a salinidade inferior a 20‰. Nos períodos em que o caudal do Antuã é mais baixo, a CPS média nas amostras da superfície é inferior a 10 mg l^{-1}, indicando que o sedimento fino retido na laguna foi depositado nas áreas de lamaçais que se encontram nas margens dos canais. Este tipo de comportamento, que foi também observado por SILVA et al. (1994) no canal da Testada, difere da resposta típica dos estuários de mistura intensa. Na revisão ao balanço de massa de sedimento em estuários EISMA (1986) indica que nesse tipo de estuários os sedimentos que se acumulam formando um máximo de turbidez, podem ser arrastados para o mar na ocasião de caudais elevados. Este tipo de resposta não foi observado na Ria de Aveiro.

Com os valores obtidos é possivel estimar a massa de partículas que é movimentada em suspensão na água pelas marés no canal do Chegado. A massa média obtida com o conjunto de dados apresentado é de 71370 kg de partículas por ciclo de maré. Pode igualmente ser calculada a massa de mercúrio adsorvido a estas partículas, sabendo a concentração do mercúrio adsorvido. Os resultados de HALL et al. (1987) indicam que a concentração média de mercúrio no sedimento fino, colhido à superfície do leito dos canais para o interior da secção do Chegado, é da ordem de 20 $mgkg^{-1}$.

Por outro lado, verificou-se que a abundancia das partículas depende da ressuspensão provocada pelas correntes de maré. Então, pode ser usada a concentração de mercurio adsorvido no sedimento fino superficial, para caracterizar as partículas em suspensão. Obtem-se assim o valor de 1,4 kg para a massa de mercúrio, que é movimentada no canal do Chegado em cada maré. Só uma fracção desta massa pode ser efectivamente perdida para o exterior da área do Laranjo, tendo em atenção o carácter cíclico dos fluxos. Assim, pode-se fixar o limite máximo para a dispersão de mercúrio adsorvido a partículas, em cerca de 1 tonelada por ano. Como HALL et al (1987) estimaram a massa de Hg acumulado no sedimento do Laranjo em 43 toneladas, conclui-se que, por ano, menos de 2% desse mercúrio pode ser removido adsorvido às partículas em suspensão na água.

5 - Referências

EISMA, D., 1986. The Mass Balance of Sediments in Estuaries, A Review. In: Estuarine Processes, An Application to the Tagus Estuary. Lisboa, 13-16 Dez. 1982, p. 23-40.

GREENBERG, A.E., L.S. CLESCERI, A.D. EATON (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, p. 2-53 - 2-57.

HALL, A., A.C. DUARTE, M.T.M. CALDEIRA and M.F.B. LUCAS, 1987. Sources and Sinks of Mercury In the Coastal Lagoon of Aveiro, Portugal, The Science of Total Environment, 64: 75-87.

KJERFVE, B., L.H. STEVENSON, J.A. PROEHL, T.H. CHRZANOWSKI and W.M. KITCHENS, 1981. Estimation of material fluxes in an estuarine cross section: A critical analysis of spatial measurement density and errors. Limnology and Oceanography, 26: 325-335.

MORRIS, A.W., A.J. BALE, R.J.M. HOWLAND, G.E. MILLWARD, D.R. ACKROYD, D.H. CORING, and R.T.T. RANTALA, 1986. Sediment Mobility and its Contribution to Trace Metal Cycling and Retention in a Macrotidal Estuary. Water Science and Technology, 18: 111-119.

PARSONS, T.R., Y. MAITA and C.M. LALLI, 1984. A Manual of Chemical and Biological Methods for the Seawater Analysis. Pergamon Press, Oxford.

SILVA, J.F., D. RODRIGUES e H. APOLO, 1994. Medição de Fluxos numa Secção da Ria de Aveiro; Implicações na Dispersão de Poluentes. Em: 4ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, p. I24-I32.

SILVA, J.F., 1995. Circulação da Água na Ria de Aveiro, Contribuição para o Estudo da Qualidade da Água, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.

WINDOM, H.L., S.J.SCHROPP, F.D. CALDER, J.D. RYAN, R.G.SMITH, L.C. BURNEY, F.G. LEWIS, and C.H. RAWLINSON, 1989. Natural Trace Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments of Southeastern United States. Environmental Science and Technology, 23: 314-320.

V Conferência Nacional sobre Qualidade Ambiental

UNIVERSIDADE de AVEIRO

5ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente
10 a 12 de Abril de 1996
Centro Cultural e de Congressos de Aveiro