



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



Faculdade de Ciências
Departamento de Química
Curso de Química

Trabalho de Licenciatura

Controlo da Qualidade da Água do Rio Infulene para fins de Irrigação



Autor: Gil Virgílio Guilherme Chibantão

Maputo, Junho de 2012



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



Faculdade de Ciências
Departamento de Química
Curso de Química

Trabalho de Licenciatura

Controlo da Qualidade da Água do Rio Infulene para fins de Irrigação



Autor: Gil Virgílio Guilherme Chibantão

Supervisora: Prof^ª. Doutora Fung Dai Kin

Co-Supervisor: dr. Moisés Eugénio Mabui

Maputo, Junho de 2012

Agradecimentos

- Primeiro agradecer a DEUS, que pela infinita misericórdia, abriu o caminho, me iluminou e me deu forças para efectuar este trabalho.
- Um especial agradecimento à minha supervisora **Prof^a. Doutora Fung Dai Kin** e ao meu co-supervisor **dr. Moisés Eugénio Mabui** pela concessão do estágio laboratorial e que de forma sábia me orientaram para tornar possível a realização do presente trabalho.
- Agradecimentos calorosos ao **dr. Jaime Mandlate**, que sem palavras suficientes que descrevam a tamanha humildade e simplicidade, perdeu dias e dias dos seus afazeres para dar a sua ajuda na materialização deste trabalho.
- Aos meus irmãos Leopoldino, Jorge e Virgínia, primos Agi Cassimo, Jeremias Muazeia, Sérgio Pinheiro, Jamal, Gimiél, Guilherme, Hilária e Isa pelo carinho e muita atenção, à minha namorada Ricardina Sousa, pelo amor incansável que me concedeu fazendo com que fosse uma peça fundamental para o meu sucesso, aos amigos Danilo, Avelino, Lazaro, Genildo, Noélio, João Luís, Zito Carlos, Hanorabio e aos demais que de qualquer forma deram o seu contributo moral.
- Aos colegas em geral, em especial **Eanes Supaer**, Fijamo Lourenço, Custódio Chicumule, Hercílio Zimila, Dércia, Chitaca, Maria Elisa, Odete, Condoeira, Culpa, Beto e Ana pela paciência, troca de experiências ao longo do curso e, sobretudo, pelo carinho que me deram durante todo o tempo.
- A todo o corpo de docentes e técnicos, em especial dr^a. Carla, Amina, Eleutério, Maria, Macuácuca e Machava do LEM, Eurcínia e Elda do departamento de Química, Sr. Carlos do IIAM, ao pessoal do Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Medicina e a todos aqueles que directa ou indirectamente influenciaram de forma positiva ou negativa e que de qualquer modo tirei lição de aprendizagem.

A todos, muito obrigado.

DECLARAÇÃO DE PALAVRA DE HONRA

Declaro que o presente trabalho é integralmente da minha autoria e que foi elaborado com base nos recursos a que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, _____ de _____ de 2012

Gil Virgílio Guilherme Chibantão

Dedicatória

Aos meus pais **Virgílio Guilherme** e **Maria do Céu Lobo Martins** para quem não existem palavras suficientes que possam qualificar aquilo que eles foram e continuam sendo para mim, apenas dizer a

eles,

Muito obrigado

RESUMO

No presente trabalho fez-se a determinação da qualidade da água do rio Infulene para fins de irrigação. As amostras foram colhidas em sete pontos do rio (2 na Lusovinhos, 2 na Fapacar, 1 na 2M, 1 na EHI e 1 na Pontinha-ETAR), no mês de Dezembro de 2011. Para o estudo, foram determinados os parâmetros: pH, t^a , TDS, CE, cor, turvação, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ medidos no local da amostragem por aparelhos portáteis; CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , DQO, Ca e Mg por volumetria; SO_4^{2-} por gravimetria; Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Pb, Mn e K por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS); Na e K por fotometria de chama (FC) e coliformes fecais e totais pelo método de membrana filtrante.

Devido à ausência de material de referência para o controlo dos resultados, recorreu-se a quatro laboratórios (LEM, IIAM, Faculdade de Medicina e Departamento de Química da UEM) e diferentes métodos de análise, clássicos e instrumentais. A precisão na determinação dos parâmetros variou de muito boa a boa com %RSD de 0,00-8.77% com excepção do Ca no LEM para o ponto F2 onde a %RSD foi de 11.4%. Da comparação das médias dos resultados obtidos por vários métodos bem como por aparelhos de diferentes laboratórios, verificou-se que houve diferença significativa para o Ca e Mg.

Foram usadas normas da FAO, NP e NAS, para a interpretação dos resultados sobre a qualidade de água para fins de irrigação. Tomaram-se as normas da FAO como referência e segundo estas, pode-se dizer que a água do rio Infulene é de boa qualidade para fins de irrigação, exceptuando no que se refere aos resultados de CO_3^{2-} e K que se apresentam acima dos limites recomendados.

Os iões CO_3^{2-} não manifestam efeitos tóxicos no desenvolvimento das plantas, afectando apenas a estética das folhas e frutos e obstrução do equipamento de irrigação enquanto o K é um micronutriente importante, mas leva a um crescimento rápido e prematuro das plantas; também não apresenta efeitos tóxicos.

Quando aplicada a técnica de irrigação por aspersão segundo as normas da FAO os iões Cl^- apresentam grau de restrição moderada a nenhuma e Na^+ grau de restrição moderada. O Fe apesar de se apresentar acima do limite recomendado pelas normas da FAO está abaixo dos limites recomendados pelas NP e NAS. Os valores para os parâmetros turvação, NO_2^- , DQO e coliformes servirão de informação, dado que, das normas consultadas não foram encontrados valores de referência. Os valores de Cu, Mn e Pb encontram-se abaixo do limite de detecção do aparelho.

Nota-se uma irregularidade na variação do teor dos parâmetros analisados ao longo do rio.

ÍNDICE DE CONTEÚDOS

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objectivos	3
1.1.1. Geral.....	3
1.1.2. Específicos	3
1.2. Metodologia	3
1.2.1. Revisão bibliográfica	3
1.2.2. Trabalho do campo.....	3
1.2.3. Trabalho laboratorial.....	3
1.2.4. Tratamento dos resultados	4
1.2.5. Elaboração do relatório final.....	4
2. DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	5
2.1. Rio Infulene: Localização e generalidades	5
2.2. Clima da cidade de Maputo	6
2.3. Geologia e Agricultura.....	6
2.4. Qualidade das águas do rio Infulene	7
2.5. Escolha dos pontos de amostragem	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1. Factores que influenciam a disponibilidade e a qualidade da água no solo.....	9
3.2. Parâmetros em análise.....	10
3.2.1. Temperatura	10
3.2.2. pH.....	10
3.2.3. Cloretos.....	10
3.2.4. Sódio	11
3.2.5. Nitratos, Nitritos e Amónio.....	11

3.2.6. Condutividade eléctrica.....	11
3.2.7. Turvação.....	11
3.2.8. Demanda Química de Oxigénio.....	12
3.2.9. Sulfatos.....	12
3.2.10. Carbonatos e Bicarbonatos.....	12
3.2.11. Cálcio e Magnésio.....	13
3.2.12. Cobre e Zinco.....	13
3.2.13. Chumbo.....	13
3.2.14. Ferro.....	13
3.2.15. Manganês.....	14
3.2.16. Potássio.....	14
3.3. Graus de restrição e limites máximos dos parâmetros segundo normas da FAO, NP e NAS14	
4. MÉTODOS DE ANÁLISE.....	16
4.1. Volumetria.....	16
4.2. Gravimetria.....	16
4.3. Turbidimetria.....	16
4.4. Condutimetria.....	16
4.5. Fotometria de chama.....	17
4.6. Espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama (FAAS).....	17
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
5.1. Equipamentos, materiais e reagentes.....	18
5.2. Lavagem do material.....	19
5.3. Amostragem.....	20
5.3.1. Conservação das amostras.....	20
5.4. Procedimentos para a análise dos parâmetros.....	21

5.4.1. Determinação de pH, CE, Turvação, TDS, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+	21
5.4.2. Determinação de Cloretos	22
5.4.3. Determinação de Sulfatos	23
5.4.4. Determinação de Carbonatos e Bicarbonatos	24
5.4.5. Determinação da Demanda Química de Oxigénio (DQO)	25
5.4.6. Determinação de Ca e Mg por volumetria de complexação com EDTA.....	26
5.4.7. Determinação de coliformes	27
5.4.8. Determinação de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Pb e Mn por FAAS e Na e K por FC.....	28
5.5. Condições instrumentais de determinação de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Pb, Na e K.....	28
6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	30
6.1. Precisão	30
6.1.1. Desvio padrão	30
6.1.2. Desvio padrão relativo	30
6.2. Sensibilidade	31
6.3. Limite de detecção	31
6.4. Limite de quantificação.....	31
6.5. Teste-t emparelhado	31
6.6. ANOVA	32
7. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	34
8. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	38
8.1. Comparação das médias experimentais	38
8.2. Comparação dos resultados com as normas da FAO, NP e NAS.....	39
8.2.1. pH, CE, TDS, turvação, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+	39
8.2.3. Cloretos	43
8.2.4. Sulfatos.....	45

8.2.5. Cálcio	46
8.2.6. Magnésio	47
8.2.7. Ferro	48
8.2.8. Zinco	49
8.2.9. Sódio	50
8.2.10. Potássio	51
8.2.11. Cobre, Manganês, Chumbo e Demanda Química de Oxigénio.....	52
9. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	53
BIBLIOGRAFIA.....	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Grau de restrição para parâmetros de qualidade da água para fins de irrigação.....	15
Tabela 2: Valores máximos recomendáveis e valores máximos admissíveis de qualidade da água para fins de irrigação.....	15
Tabela 3: Técnicas de conservação das amostras.	20
Tabela 4: Parâmetros instrumentais para a determinação de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Na e K.....	29
Tabela 5: Fórmulas para o cálculo em ANOVA bimodal.....	33
Tabela 6: Resultados dos parâmetros t^a , pH, TDS, condutividade, turvação, cor, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ das amostras do rio Infulene.....	34
Tabela 7: Resultados dos parâmetros microbiológicos coliformes fecais e totais.....	34
Tabela 8: Resultados dos parâmetros de qualidade da água de amostras do rio Infulene em mg/L.	35
Tabela 9: Resultados de análises de CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca, Mg e Na em meq/L.	37
Tabela 10: Limites de detecção e de quantificação dos elementos em análise pelos métodos de FAAS e FC.....	37
Tabela 11: Valores de t_{cal} , t_{crit} , para os parâmetros analisados por teste t-emparelhado.....	38
Tabela 12: Valores de F_{cal} e F_{crit} para os parâmetros analisados por ANOVA.....	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da localização do rio Infulene e os pontos de amostragem.	5
Figura 2: Diagrama ilustrativo de pH da água em diferentes pontos de amostragem do rio.	39
Figura 3: Diagrama ilustrativo de CE da água em diferentes pontos de amostragem do rio.	40
Figura 4: Diagrama ilustrativo de TDS da água em diferentes pontos de amostragem do rio.	40
Figura 5: Diagrama de conc. de NO_3^- em diferentes pontos de amostragem do rio.	41
Figura 6: Diagrama de conc. de CO_3^{2-} em diferentes pontos de amostragem do rio.	43
Figura 7: Diagrama de conc. de HCO_3^- em diferentes pontos de amostragem do rio.	43
Figura 8: Diagrama de conc. em mg/L de Cl^- em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas NP para fins de irrigação.	44
Figura 9: Diagrama de conc. em meq/L de Cl^- em diferentes pontos de amostragem e os limites das normas da FAO para fins de irrigação.	44
Figura 10: Diagrama de conc. em mg/L de SO_4^{2-} em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO para fins de irrigação.	45
Figura 11: Diagrama de conc. em meq/L de SO_4^{2-} em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas NP para fins de irrigação.	45
Figura 12: Diagrama de conc. em meq/L de Ca em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO para a irrigação.	46
Figura 13: Diagrama de conc. em meq/L de Mg em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO para fins de irrigação.	47
Figura 14: Diagrama de conc. de Fe em diferentes pontos de amostragem e limites máximos recomendados pelas normas da FAO, NP e NAS.	49
Figura 15: Diagrama de conc. de Zn em diferentes pontos de amostragem e limites máximos recomendados pelas normas da FAO, NP e NAS.	50
Figura 16: Diagrama de conc. de Na em diferentes pontos de amostragem e limites máximos segundo as normas da FAO.	51
Figura 17: Diagrama de conc. de K em diferentes pontos de amostragem e limite máximo segundo as normas da FAO.	52

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: Preparação de soluções usadas na análise dos parâmetros.....	A-1
Anexo 2: Resultados de análises de DQO, Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- e SO_4^{2-} , Ca e Mg.....	A-3
Anexo 3: Preparação de soluções-padrão de Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Na e K.....	A-8
Anexo 4: Curvas de calibração de Ca e resultados de leituras de padrões e amostras	A-10
Anexo 5: Curvas de calibração de Mg e resultados de leituras de padrões e amostras	A-12
Anexo 6: Curvas de calibração de Fe e resultados de leituras de padrões e amostras.....	A-14
Anexo 7: Curvas de calibração de Zn e resultados de leituras de padrões e amostras	A-17
Anexo 8: Curvas de calibração de Cu e resultados de leituras de padrões e amostras	A-20
Anexo 9: Curvas de calibração de Mn e resultados de leituras de padrões e amostras	A-21
Anexo 10: Curva de calibração de Pb e resultados de leituras de padrões e amostras	A-22
Anexo 11: Curvas de calibração de K e resultados de leituras de padrões e amostras.....	A-23
Anexo 12: Curvas de calibração de Na e resultados de leituras de padrões e amostras	A-25
Anexo 13: Ilustração de cálculo de ANOVA.	A-27
Anexo 14: Ilustração de cálculo de teste t - emparelhado.	A-28

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ARA SUL – Administração Regional de Águas na zona sul

CE – Condutividade Eléctrica

DQO – Demanda Química de Oxigénio

DQ – Departamento de Química

EHI – Estação Hidrométrica de Infulene

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FAAS - Espectrofotometria de Absorção Atómica com Atomizador de Chama

FC – Fotometria de chama

f_d – Factor de diluição

F.M. – Faculdade de Medicina

IA - Irrigação por aspersão

IIAM – Instituto de Investigação Agrária de Moçambique

IS- Irrigação por superfície

LEM – Laboratório de Engenharia de Moçambique

NP – Normas Portuguesas

NAS- Normas da África do Sul

t^a – Temperatura

TDS – Sólidos Totais Dissolvidos

TSS – Sólidos Totais Suspensos

VMA – Valor máximo admissível

VMR – Valor máximo recomendado

1. INTRODUÇÃO

A água é uma substância muito importante para a sobrevivência de todo o ser vivo. Este bem vem sofrendo desgaste devido à má utilização e constante despejo de agentes contaminantes que por sua vez, inutilizam a sua função. A água desempenha um papel importante como meio de vida de certas espécies, na produção de diversas culturas que contribuem para o desenvolvimento sócio-económico para além do próprio consumo.

Por isso, é extremamente importante a gestão deste recurso de forma racional e sustentável, pois, quando contaminada, a água constitui uma das principais vias de exposição a várias doenças no homem e insucesso na produção agrícola. Qualquer esforço efectuado para melhorar o uso da água em práticas de irrigação contribuirá para um sucesso na produção. Isto significa que a agricultura pode ser limitada pela disponibilidade da água de boa qualidade [15].

A irrigação é mais um instrumento de manejo agrícola que, ao lado das demais práticas, integram um conjunto de actividades que tem por objectivo o aumento da produção, buscando criar e assegurar as condições ideais para o desenvolvimento da planta. A água absorvida pelas plantas, através das suas raízes, transporta nutrientes, reduz o calor e participa na composição da planta [4].

A função essencial da irrigação é de proporcionar à cultura quantidade regular de água, podendo ser o factor determinante do seu êxito ou não, dependendo da qualidade da água [4]. A qualidade da água de irrigação à disposição dos agricultores tem um impacto considerável sobre o sucesso do cultivo das plantas e a produtividade dessas plantas. O primeiro passo para entender como uma fonte de água de irrigação pode afectar um sistema solo-planta é tê-la analisado por um laboratório respeitável [33].

A qualidade da água refere-se às suas características que irão determinar na adequação a um uso específico, ou seja, que bem atende às necessidades do utente. A qualidade da água para a irrigação é definida por certas características físicas, químicas e biológicas [4, 44]. As características físicas da água são avaliadas pela presença de sólidos (suspensos, coloidais e dissolvidos na água), químicas por meio de aspectos (orgânicos e inorgânicos) e as biológicas, mediante análise microbiológica. A água dos rios é susceptível a estas características devido à sua interligação com várias fontes de poluição sendo as mais importantes os resíduos domésticos, resíduos agrícolas, efluentes industriais bem como influência dos factores atmosféricos, derrame de líquidos como o petróleo, a eutrofização e o aquecimento global [4].

Foram efectuados estudos da água do rio Infulene pela ARA SUL em 2008 para fins de consumo, onde foram determinados os parâmetros temperatura (t^a), turvação, condutividade eléctrica (CE), pH, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ e dureza total. Para complementar, no presente estudo pretende-se ampliar a divulgação da informação sobre a qualidade da água na vertente de irrigação e incrementar os parâmetros estudados. O interesse em obter estes dados pode ser de extrema importância para várias instituições ligadas ao meio ambiente e para o público em geral que realiza as suas actividades com base naquela água.

O presente trabalho enquadra-se num projecto que está sendo levado a cabo pelo LEM, com objectivo de determinar os parâmetros físicos (t^a , cor, turvação, TDS e CE), químicos (pH, CO_3^{2-} , HCO_3^- , DQO, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ca, Mg, Pb, Zn, Fe, Mn, Cu, K e Na) e microbiológicos (coliformes totais e fecais) que definem a qualidade da água, no sentido de controlar a adequabilidade à irrigação, pela avaliação do nível de contaminação devido às descargas a partir das fábricas (Lusovinhos, Fapacar e 2M), da Estação hidrométrica de Infulene e da Estação de tratamento de águas residuais (o ponto de descarga do efluente da ETAR no rio Infulene é vulgarmente conhecido por Pontinha) ao longo do rio.

1.1. Objectivos

1.1.1. Geral

- Controlar da qualidade da água do rio Infulene para fins de irrigação.

1.1.2. Específicos

- Determinação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos que conferem a qualidade da água para fins de irrigação, utilizando métodos clássicos e instrumentais
- Comparação dos resultados obtidos por diversos métodos e aparelhos usados, aplicando métodos estatísticos
- Comparação dos resultados obtidos com normas da FAO, portuguesas e da África do Sul e concluir sobre a aplicabilidade da água do rio Infulene para fins de irrigação.

1.2. Metodologia

O trabalho foi realizado obedecendo à seguinte metodologia:

1.2.1. Revisão bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha de informações em artigos de revistas científicas, publicações da internet, trabalhos de licenciatura anteriores e livros de química analítica, sobre os aspectos que caracterizam a qualidade da água dos rios para fins de irrigação e os métodos de análise para os parâmetros identificados.

1.2.2. Trabalho do campo

O trabalho do campo consistiu na colheita das amostras e determinação dos parâmetros “in situ”.

1.2.3. Trabalho laboratorial

- Conservação das amostras
- Preparação das condições laboratoriais e lavagem do material
- Tratamento das amostras para a análise
- Determinação dos parâmetros identificados nas amostras.

1.2.4. Tratamento dos resultados

O tratamento dos resultados teve a seguinte sequência:

- Tratamento estatístico dos dados
- Discussão e interpretação dos resultados
- Conclusões e recomendação.

1.2.5. Elaboração do relatório final

O relatório foi elaborado tomando em consideração a pesquisa bibliográfica, resultados experimentais e tratamento dos dados.

2. DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM

2.1. Rio Infulene: Localização e generalidades

O rio Infulene integra a bacia do Infulene, que é uma pequena bacia hidrográfica nacional de regime de escoamento permanente. O rio Infulene situa-se na província de Maputo e faz fronteira com os municípios de Maputo e Matola. Corre na direcção norte-sul da província de Maputo paralelamente à estrada nacional nº1 e desagua no estuário Espírito Santo, que é um braço-de-mar na margem ocidental da baía de Maputo [2].

O rio Infulene tem cerca de 20 km de comprimento, 500 m de largura média, 130 Km² de área e uma descarga total que varia entre 0.2 a 7m³/s. Nesta bacia existe grande influência da água de retorno de indústrias e da ETAR [2].

A principal origem da sua água é a das infiltrações das encostas arenosas, sendo bastante explorada pelo sector familiar, privado e cooperativo nas chamadas zonas verdes da cidade de Maputo, para irrigação de hortifruticulturas, principalmente pelo método de valas de regulação do lençol freático. Verifica-se um considerável aumento de salinidade e contaminação pelas águas de esgoto [36].

A Figura 1 ilustra a localização do rio Infulene

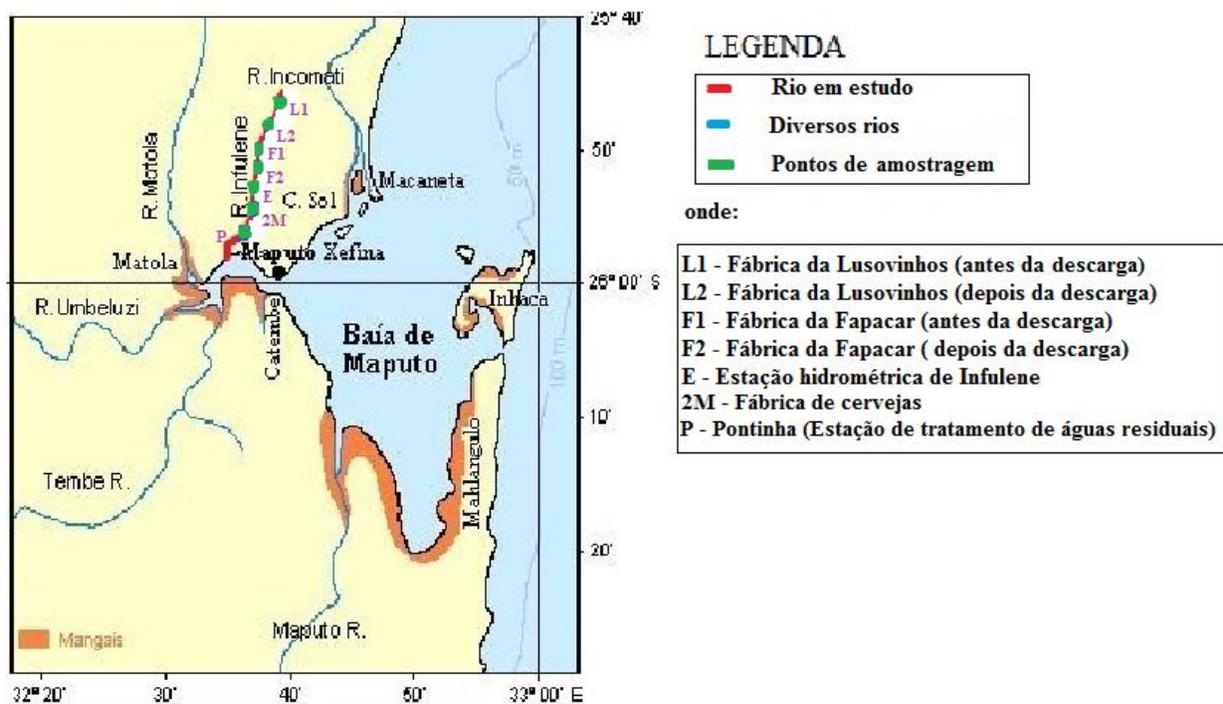


Figura 1: Ilustração da localização do rio Infulene e os pontos de amostragem [46].

2.2. Clima da cidade de Maputo

O clima de Maputo é tropical seco. O período mais quente do ano compreende os meses de Novembro a Abril e o mais frio os meses de Maio a Outubro. O período de maior precipitação ocorre nos meses mais quentes, entre Novembro e Março. A temperatura na cidade de Maputo tem atingido um máximo de 43°C nos meses de Janeiro e Novembro e uma precipitação de 152,4 mm no mês de Janeiro [36]. A humidade relativa média é de 78,5%, com pouca oscilação durante o ano. Os meses com maior humidade relativa são Fevereiro e Março com 81.0% e 80,5%, respectivamente, e os meses com menor humidade são Junho e Julho com 75.0% e 76.0%, respectivamente [46].

As chuvas de sementeira no Sul de Moçambique geralmente iniciam no mês de Outubro, prolongando-se até meados de Fevereiro; elas são mais intensas durante os meses de Dezembro e Janeiro, no entanto, durante os meses de Dezembro e Janeiro regista-se maior insolação, o que muitas vezes determina a perda de culturas, devido não só às elevadas temperaturas, mas também devido à irregularidades das chuvas, pois, neste período o vale de Infulene tende a inundar. A gravidade dessas inundações depende da quantidade de chuvas caídas e do estado de limpeza do vale [36].

2.3. Geologia e Agricultura

O vale do Infulene é caracterizado por solos pesados e pretos (solos aluvionares), principalmente na zona baixa do vale, sendo por isso, difíceis de trabalhá-los à mão. O aproveitamento desta zona baixa para a actividade agrícola realiza-se em ambas as margens do rio, numa extensão longitudinal que raramente ultrapassa 500 metros. Mais acima deste limite do rio situa-se a zona alta do vale do Infulene, onde os solos são arenosos com pouca capacidade de retenção da água, sendo por isso, usados para o plantio das culturas de sequeiro (principalmente o milho, mandioca, amendoim e feijão nhemba) [20, 36].

No vale de Infulene as actividades agrícolas decorrem principalmente no inverno (entre Abril e Julho), onde as temperaturas são apropriadas para a prática de horticultura. No verão, a população semeia na zona alta devido às intensas chuvas que vêm a criar inundações e onde apenas se pratica uma única época agrícola [36].

2.4. Qualidade das águas do rio Infulene

A qualidade da água muda ao longo do ano em função de factores meteorológicos e da eventual sazonalidade de lançamento de efluentes e dos caudais; em contrapartida também melhora pela capacidade de autodepuração dos próprios rios e diluição dos contaminantes pela recepção de boa qualidade de seus afluentes que pode atingir níveis de qualidade aceitável ou boa. É muito difícil que a recuperação seja total [5].

As águas superficiais utilizadas para a irrigação de horticulturas, principalmente nas zonas verdes de grandes centros urbanos, apresentam-se muitas vezes contaminadas por agentes físicos, químicos e microbiológicos. As hortaliças, em especial aquelas consumidas cruas, quando irrigadas com tais águas podem servir de veículos para a transmissão de doenças ao consumir e as mesmas águas podem infectar o solo. Assim, é importante fazer o controlo das águas utilizadas para irrigação, como prevenção para a saúde pública e conservação do solo [30].

Estudos efectuados pela ARA-SUL de Moçambique sobre a qualidade das águas da bacia do Infulene para o consumo humano, no primeiro trimestre de 2008 mostraram um nível elevado de turvação e nitratos em relação aos limites máximos admissíveis em todas as estações de monitoramento. E associado ao elevado teor de nitratos, notou-se igualmente a presença de amónia em concentrações elevadas. Os restantes parâmetros (t^a , pH, CE, dureza total e cloreto) estavam dentro dos limites admissíveis para o consumo humano.

A turvação no rio Infulene deve-se à presença em elevada concentração de partículas suspensas na água, provocando uma cor mais escura. A ocorrência de concentrações elevadas de nitratos está associada ao uso de fertilizantes e despejos de efluentes domésticos e industriais, o que aumenta o risco de doenças [2].

2.5. Escolha dos pontos de amostragem

Os pontos de amostragem foram escolhidos tomando em conta as fábricas de grande potência e capacidade de emissão de efluentes e empreendimentos construídos ao longo do rio que podem de certo modo contribuir para a contaminação das águas do rio Infulene. Foram escolhidas as fábricas da Lusovinhos (fábrica de vinhos) no bairro do Benfica, Fapacar (fábrica de papel) no bairro Zona Verde, 2M (fábrica de cervejas) no bairro de Infulene, Estação de tratamento de águas residuais e Estação hidrométrica de Infulene, no bairro de Infulene. Estas prováveis fontes de contaminação

desaguam os seus efluentes directamente no rio Infulene, efluentes esses que são detentores de substâncias com alto poder contaminante.

- Fábrica de vinhos – apresenta efluentes ricos em matéria orgânica, baixo pH, elevada corrosividade e altos índices de demanda bioquímica de oxigénio (DBO), além de elevada temperatura na saída da água dos destiladores. A vinhaça é constituída maioritariamente por matéria orgânica, basicamente sob a forma de ácidos orgânicos e, em menor quantidade por catiões como K, Ca e Mg [47].
- Fábrica de cervejas - é uma das importantes fontes de poluição dos rios, visto que utiliza também a água para a limpeza e desinfecção, transformando-se em efluente, para além das várias substâncias orgânicas também responsáveis como: restos de matéria-prima, cola de rótulos, produtos de limpeza e desinfecção, anti-espumantes, lubrificantes de esteira que diluídos em água transformam-se em efluente [47].
- Fábrica de papel - constitui fonte poluidora de grande magnitude porque no fabrico de papel consome-se grandes quantidades de água, que uma vez utilizada, é devolvida chegando aos rios e mares acrescentada de calor, fibras e outras substâncias dificilmente biodegradáveis usadas no fabrico do papel, além do próprio resto de papel que eleva a quantidade de resíduos na água. Outro facto é o método utilizado para fabricar a polpa chamado "sulfito"; o potencial poluidor causado pela utilização deste método é elevado, porque resulta na libertação de um líquido espesso de cor bem escura que é despejado na água [48].
- ETAR – a Estação de tratamentos de águas residuais pode ser considerada como uma fonte importante, uma vez que carrega junto aos seus efluentes grandes quantidades de resíduos domésticos e águas estagnadas, que apesar do tratamento, não há total eliminação dos agentes contaminantes [46].
- Estação hidrométrica de Infulene – não tão importante como os pontos citados anteriormente, é um local em que muitas empresas de construção usam como fonte de água para as suas actividades, facto que pode contribuir para a emissão de resíduos de poeiras provocadas por camiões, gotejamento de combustível, entre outros aspectos [30].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Factores que influenciam a disponibilidade e a qualidade da água no solo

O solo é constituído de materiais sólidos, líquidos e gasosos. A parte líquida é absorvida pelas raízes das plantas ou é drenada para as mais profundas camadas do solo, sendo necessária a reposição periódica pela chuva ou pela irrigação, para garantir uma produção vegetal adequada. O solo desempenha um papel de reservatório de água para as plantas. Os dois principais factores que influenciam a disponibilidade e a qualidade da água no solo para as culturas são a salinidade e a infiltração [4].

Os sais acumulados no solo, fornecidos principalmente pela água de irrigação ou pela própria natureza do solo, afectam directamente a cultura desde a germinação, densidade das culturas assim como o desenvolvimento vegetativo, reduzindo a sua produtividade ou em casos extremos levando à morte das plantas. Grande quantidade de sais é transportada pelas águas por via da irrigação ou águas naturais, culminando com a acumulação na zona radicular das plantas, e esta quantidade de sais vai aumentando com a profundidade do solo. Daí a necessidade de se aplicar um excesso de água para que os sais possam ser transportados a profundidades e fora do alcance do sistema radicular de forma a contribuir para a diminuição da concentração desses sais [4, 27].

A infiltração relaciona-se com a qualidade da água para fins de irrigação; quando a infiltração da água irrigada ocorre de forma muito lenta, permanecendo na superfície do solo por muito tempo, significa que a taxa de infiltração é sensivelmente reduzida. Este facto leva à diminuição da quantidade suficiente de água necessária para a cultura manter bons rendimentos [4].

Embora a taxa de infiltração da água no solo varie muito e possa ser fortemente influenciada pela qualidade da água de irrigação, factores do solo, como estrutura, grau de compactação, teor de matéria orgânica e composição química também podem influenciar fortemente na quantidade de água que penetra o solo [5].

Os dois factores mais comuns de qualidade da água que influenciam a taxa de infiltração normal são a salinidade da água (quantidade total de sais na água) e o teor de sódio em relação ao teor de cálcio e magnésio (relação de adsorção de sódio). A alta salinidade da água vai aumentar a infiltração. A água de baixa salinidade ou água com alto teor de sódio em relação ao cálcio vai diminuir a infiltração. Ambos factores podem operar ao mesmo tempo e problemas secundários podem também

desenvolver-se; a irrigação deve ser prolongada por um período longo de tempo para alcançar a infiltração adequada. Os problemas secundários incluem a formação de crostas em canteiros, plantas daninhas excessivas, distúrbios nutricionais, afogamento da cultura e apodrecimento das sementes [4, 5].

3.2. Parâmetros em análise

Os parâmetros analisados neste trabalho são de extrema importância na água para fins de irrigação, pois definem o êxito do desenvolvimento das plantas, sendo alguns nutrientes e outros tóxicos quando em excesso na água.

As principais fontes de contaminação da água do rio são o derrame de águas dos esgotos, resíduos domésticos, efluentes industriais, reacções bioquímicas, acções climáticas, fertilizantes artificiais e processos de erosão. A irrigação é uma das principais vias de exposição de agentes contaminantes às plantas quando efectuada com água contaminada. Estes contaminantes podem provocar distúrbios ao crescimento e produção normal das culturas e alterar a função do solo.

3.2.1. Temperatura

A temperatura da água superficial é influenciada por factores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade. A temperatura desempenha um papel principal de controlo no meio aquático, condicionando as influências de uma série de variáveis físico-químicas. Em geral, à medida que a temperatura aumenta de 0 a 30 °C, a viscosidade, a tensão superficial, a compressibilidade, o calor específico e a constante de ionização diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam [18].

3.2.2. pH

O pH é um parâmetro físico-químico que indica a concentração de iões H^+ em uma amostra, ou seja, é indicador da acidez ou basicidade de uma água [9]. Não apresenta efeitos tóxicos, mas é um indicador de uma água anormal. A água de qualidade para fins de irrigação deve apresentar-se na faixa de pH (6.5-8.4); acima desta, pode causar desequilíbrio nutricional ou pode conter um ião tóxico e abaixo da faixa pode causar corrosão acelerada no sistema de irrigação [4].

3.2.3. Cloretos

O Cl^- é um dos aniões presentes em grande quantidade na água [32].

A toxicidade do ião Cl^- nas plantas está associada à queimadura ou secagem do tecido foliar. Normalmente ocorre nas pontas das folhas, progredindo ao longo das bordas. Isto acontece devido ao facto de o ião Cl^- não ser absorvido pelo solo movendo-se facilmente para a zona radicular, onde é absorvido e transportado até às folhas [4].

3.2.4. Sódio

O Na^+ é um ião que contribui muito para a salinidade das águas superficiais e, tal como o Cl^- é muito abundante nas águas superficiais devido à grande solubilidade dos seus sais [27].

A toxicidade do ião Na^+ é idêntica à do Cl^- , levando à queima das folhas das plantas. A principal diferença situa-se no facto de a lesão sob excesso do ião Na^+ aparecer nas folhas mais velhas e progredir das bordas externas para o centro das folhas [4, 29].

3.2.5. Nitratos, Nitritos e Amónio

Os iões NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ são considerados de espécies muito importantes na saúde ambiental e são de igual forma muito requisitados pelas plantas devido à presença do nitrogénio na composição de cada um dos iões. Estes são nutrientes muito importantes para o desenvolvimento das plantas [23].

Devido ao seu poder nutriente, os iões NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ não apresentam efeitos tóxicos nas plantas quando presentes na água de irrigação, mas quando em excesso, causam um crescimento vegetativo rápido, levando a uma floração e frutificação prematuras. Este facto pode causar maturação tardia da frutose e conseqüentemente diminuição dos rendimentos das culturas [4, 19].

3.2.6. Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica (CE) é a medida da capacidade de uma solução aquosa em transmitir corrente eléctrica. Ela é proporcional à concentração das substâncias iónicas dissolvidas na água e é importante estudá-la, pois fornece indicação da presença de poluentes na água sem os quantificar [18]. Associado a altas temperaturas, a água de irrigação com valor de CE elevados pode causar de leves as mais graves queimaduras nas folhas das plantas, dependendo da sensibilidade destas aos sais [4].

3.2.7. Turvação

A turvação é devida à presença de sólidos em suspensão, como partículas inorgânicas (de entre elas a argila, a areia e o silte) e de detritos orgânicos, as algas e as bactérias que levam a um grau de

atenuação de penetração do feixe de luz, levando à redução do processo da fotossíntese, diminuição da vegetação aquática e conseqüentemente problemas no desenvolvimento dos peixes e outras espécies aquáticas. As principais fontes da turvação incluem a erosão das margens dos rios em estações chuvosas, mineração, esgotos sanitários e diversos efluentes industriais. Na irrigação, a turvação da água prejudica o desenvolvimento e a população de plantas [10].

3.2.8. Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) representa um dos importantes parâmetros a analisar para a avaliação da qualidade da água para fins de irrigação e não só. A DQO permite estimar a quantidade de poluentes orgânicos drenados para as águas por via de determinação da quantidade de oxigênio necessária para a oxidação desses poluentes por agentes oxidantes fortes como dicromato ou permanganato de potássio em uma solução ácida [39].

A toxicidade da água para fins de irrigação com valores elevados de DQO pode restringir o crescimento das plantas (NIEWEGLOWSKI, 2006 citado por [8]).

3.2.9. Sulfatos

O SO_4^{2-} apresenta-se como um dos iões de maior abundância na natureza [32]. O enxofre pode estar presente em águas residuais domésticas, principalmente na forma de sulfatos, sulfetos e gás sulfídrico. Quando em excesso o ião sulfato acumula-se nas folhas das plantas e torna-se tóxico para as células da parte média dessas folhas. Os efeitos no metabolismo das plantas são a depressão da fotossíntese, transpiração e respiração, sendo as folhas adultas as mais sensíveis. Os sulfatos também podem atacar os canais, tubulações e estruturas de concreto, ao se combinarem com parte do alumínio e cálcio do concreto para formar sulfatos de alumínio e de cálcio. Este ataque ocorre através da corrosão por expansão [17].

3.2.10. Carbonatos e Bicarbonatos

Os CO_3^{2-} e HCO_3^- são iões muito importantes na análise da água para fins de irrigação porque compõem um sistema que controla o equilíbrio que governa o pH da água [12].

Altas concentrações de iões CO_3^{2-} e HCO_3^- na água promovem a precipitação de Ca e Mg na forma de carbonatos, reduzindo a concentração de Ca e Mg no solo. A precipitação de CaCO_3 e MgCO_3 pode ocorrer nas tubulações, ocasionando obstrução parcial ou total e depositam-se no solo, provocando

problemas de infiltrações. O excesso de CO_3^{2-} e HCO_3^- pode ainda formar depósitos brancos nas folhas das plantas [4].

3.2.11. Cálcio e Magnésio

Os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} são catiões polivalentes associados à dureza da água e reagem com certos aniões na água, formando precipitados. Esta propriedade leva a que a precipitação se dê em materiais de irrigação, factor que leva a obstrução na passagem da água [4].

A toxicidade de Ca e Mg não é notável nas plantas mas provoca efeitos secundários como, a precipitação de fertilizantes e formação de precipitados na superfície do solo, causando problemas de infiltração da água para o abastecimento das plantas [5].

3.2.12. Cobre e Zinco

Os iões Zn^{2+} e Cu^{2+} são essenciais quando se encontram a baixas concentrações na água de irrigação e geralmente a toxicidade destes elementos é incomum [16]. Os iões Zn^{2+} e Cu^{2+} são micronutrientes essenciais às plantas, mas a níveis altos de concentração podem causar doenças que afectam o crescimento e o metabolismo normal das plantas [28, 43].

3.2.13. Chumbo

O Pb é um dos metais pesados mais tóxicos quando absorvido pelas plantas [26]. A toxicidade do Pb manifesta-se pela inibição de actividades enzimáticas, distúrbios de nutrição mineral, balanço hídrico, mudanças hormonais, alterações na permeabilidade da membrana celular e, em casos graves, a inibição do crescimento ou até a morte da planta [31, 32].

3.2.14. Ferro

O Fe é um micronutriente muito importante à vida de todos os seres vivos. Na água o Fe pode se apresentar sob três formas Fe (III), Fe (II) ou como forma de hidróxidos [45].

A toxicidade do Fe na água para fins de irrigação dá-se quando este elemento se encontra em elevadas concentrações, criando estresse nutricional nas plantas. O estresse nutricional é causado pelo facto do Fe criar revestimentos nas raízes, reduzindo a capacidade de absorção de nutrientes. Também ataca as folhas com o aparecimento de pontuações de cor castanha, levando a sua descoloração [11, 28].

3.2.15. Manganês

O Mn na água encontra-se predominantemente como forma de ião Mn^{2+} , que se estabiliza por complexação com ácidos. A toxicidade do Mn manifesta-se a níveis de concentrações elevadas ou quando o pH das raízes for maior que 5.5. Na água para fins de irrigação o Mn deposita-se nas folhas das plantas, formando manchas castanhas ou pretas e no equipamento de irrigação [42].

3.2.16. Potássio

O K no solo pode tomar diferentes formas, o que o torna não completamente disponível para as plantas. Nas águas apesar de o K formar sais muito solúveis encontra-se em concentrações baixas e isto pode ser explicado pelo facto de ser pouco abundante nas suas fontes de exposição [37].

O K não apresenta efeitos tóxicos e é um nutriente muito importante para o desenvolvimento das plantas. As suas principais fontes são a lixiviação das terras agrícolas ricas em fertilizantes, decomposição das rochas constituídas de K e descargas de efluentes industriais [18].

3.2.17. Coliformes fecais e totais

Os coliformes encontram-se presentes na água por meio da contaminação bacteriana por fezes humanas, de animais e outras bactérias naturalmente presentes no solo e na vegetação [29, 24].

O consumo de legumes crus contaminados por água para fins de irrigação, infectados por altos níveis de concentração de coliformes, pode apresentar riscos de infecção bacteriana e viral que culminam em doenças gastrointestinais, diarreicas ou respiratórias especificamente em legumes (repolhos, cenouras, tomates verdes, tomates vermelhos, cebola, alface, rabanetes, pepinos e coentro). O limite de coliformes em água para fins de irrigação é 1000 por 100 mL [7, 36].

3.3. Graus de restrição e limites máximos dos parâmetros segundo normas da FAO, NP e NAS

A avaliação dos parâmetros para o uso adequado da água para fins de irrigação é associada aos valores máximos recomendáveis ou admissíveis, que determinam o intervalo ou valor que deve ser usado para que não haja riscos de estresse ou morte das culturas.

As tabelas 1 e 2 apresentam os graus de restrição para alguns parâmetros de qualidade da água para fins de irrigação estabelecidos pela FAO e os valores máximos recomendáveis e admissíveis para fins de irrigação de acordo com as normas da FAO, NP e NAS.

Tabela 1: Grau de restrição para parâmetros de qualidade da água para fins de irrigação [4].

Parâmetros de qualidade da água	Unidade	Tipo de irrigação	Grau de restrição de uso		
			Nenhum	Moderado	Grave
CE	μS/cm	---	<700	700-3000	> 3000
TDS	mg / L	---	<450	450-2000	> 2000
Na ⁺	meq/L	IS	<3	3 – 9	> 9
Na ⁺	meq/L	IA	<3	> 3	---
Cl ⁻	meq/L	IS	<4	4 – 10	> 10
Cl ⁻	meq/L	IA	<3	> 3	---
NO ₃ ⁻	mg/L	---	<5	5 – 30	> 30
HCO ₃ ⁻	meq/L	IA	<1.5	1.5 – 8.5	> 8.5
pH	---		Intervalo normal 6.5 – 8.4		

IA – Irrigação por aspersão; IS – Irrigação por superfície; --- não disponível

Moçambique não dispõe de normas para águas do rio destinadas à irrigação, daí que, para qualificar a água do rio Infulene seguiram-se normas da FAO, NP, NAS, ilustradas na tabela 2.

Tabela 2: Valores máximos recomendáveis e valores máximos admissíveis de qualidade da água para fins de irrigação

Parâmetro	Irrigação - FAO		Irrigação – NP		Irrigação - NAS	
	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
pH	---	---	6.4-8.4	4.5-9.0	---	---
TDS (mg/L)	0.0-2000	---	640.0	---	---	---
CE (μS/cm)	3000	---	1000	---	---	---
Ca (meq/L)	20.0	---	---	---	---	---
Mg (meq/L)	5.0	---	---	---	---	---
CO ₃ ²⁻ (meq/L)	0.1	---	---	---	---	---
HCO ₃ ⁻ (meq/L)	10.0	---	---	---	---	---
SO ₄ ²⁻ (meq/L)	20.0	---	575.0	---	---	---
Cl ⁻ (mg/L)	---	---	70.0	---	---	---
NO ₃ ⁻ (mg/L)	5.0	---	50.0	---	---	---
NH ₄ ⁺ (mg/L)	10.0	---	---	---	---	---
K (mg/L)	2.0	---	---	---	---	---
Na (mg/L)	40.0	---	---	---	---	---
Cu (mg/L)	0.2	---	0.2	5.0	0.0-0.20	---
Fe (mg/L)	1.0	---	5.0	---	0.0-5.0	---
Mn (mg/L)	0.2	---	0.2	10.0	0.0-0.20	---
Pb (mg/L)	5.0	---	5.0	20.0	0.0-0.2	---
Zn (mg/L)	2.0	---	2.0	10.0	0.0-1.0	---

Fontes: [4] e Decreto-Lei n.º 236/98 do Diário da República 176, I Série, 1998, citado por [8]; --- não disponível

4. MÉTODOS DE ANÁLISE

Para a análise das amostras da água foram usados métodos clássicos como a volumetria para a determinação de CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , DQO, Ca e Mg e gravimetria para a determinação de SO_4^{2-} . Também foram usados métodos instrumentais especificamente espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) para a análise de Ca, Mg, Pb, Fe, Zn, Mn, Cu e K, fotometria de chama (FC) para análise de Na e K; CE, turvação e TDS, NO_3^- , NH_4^+ e NO_2^- por condutimetria, turbidimetria e fotómetro portátil ELE Internacional respetivamente.

4.1. Volumetria

A volumetria é efectuada fazendo-se reagir uma solução de concentração rigorosamente conhecida (solução-padrão) geralmente contida numa bureta com a solução de concentração desconhecida [40].

4.2. Gravimetria

A análise gravimétrica consiste em isolar e pesar um elemento ou composto definido na forma tão pura quanto possível. O elemento ou composto é separado de uma porção de substâncias ou solução que está sendo analisada [1].

4.3. Turbidimetria

A turbidimetria baseia-se no fenómeno do espalhamento da radiação electromagnética por partículas em suspensão com dimensões de 1 nm a $1\mu\text{m}$ [14]. Quando se faz passar um feixe de radiação através de uma suspensão não absorvente, uma parte deste feixe de radiação é espalhada e isto faz com que ocorra uma atenuação na potência do feixe incidente. A turbidimetria utiliza a medida da atenuação na potência do feixe incidente, relacionando com a concentração da espécie química em suspensão [35].

4.4. Condutimetria

A condutimetria baseia-se em medidas da condutividade ou condutância eléctrica das soluções iónicas. A condução da electricidade está relacionada com a migração de iões negativos e positivos, quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eléctrodos mergulhados na solução electrolítica. Os iões negativos migram para o eléctrodo positivo e os iões positivos para o eléctrodo negativo. A condutância de uma solução iónica depende da natureza dos iões, ou seja, da carga, da mobilidade dos iões e do número de iões presentes [10, 35].

4.5. Fotometria de chama

A fotometria de chama é a mais simples das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica. Nesse caso, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos ao receberem energia de uma chama geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, libertam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico [25].

Este método é aplicado normalmente na determinação de metais alcalinos, especificamente Na, K e Li podendo também ser usado para determinação de metais alcalino-terrosos. Estes elementos são distinguíveis pela coloração característica que emitem quando são submetidos ao aquecimento numa chama [38, 40]. A fotometria de chama apresenta interferência, sendo a mais importante a de ionização [14].

4.6. Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS)

A espectrofotometria de absorção atômica tem como base a absorção da radiação electromagnética nas zonas do visível e ultravioleta por átomos do anólito no estado gasoso e fundamental. Quando uma luz de comprimento de onda de ressonância passa por uma chama que contém átomos no estado gasoso, uma parte da luz é absorvida e o grau desta absorção será proporcional à quantidade dos átomos no estado fundamental presentes na chama. Esta proporcionalidade é descrita pela lei de Lambert-Beer dada pela equação 1 [40].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a \times b \times C \quad (1)$$

onde:

A – Absorvância

a – Absorptividade

b – Comprimento da trajetória da luz na chama

C- Concentração dos átomos gasosos

I - Intensidade da radiação transmitida

I₀ – Intensidade da radiação incidente.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Equipamentos, materiais e reagentes

Equipamentos

- Espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por chama PERKIN-ELMER ANALYST – 200 (FM/UEM e IIAM)
- Espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por chama SHIMADZU AA-6800 (LEM)
- Fotómetro de Chama SHERWOOD, modelo 410 (DQ/UEM e LEM)
- Condutímetro, ELE International modelo 7100
- pH-metro, ELE International modelo 7100
- Sistema de fotómetro portátil para análise de água, ELE International modelo 7100
- Turbidímetro, ELE International modelo 7100
- Incubadora (PAQUALAB UNIVERSAL)
- Mufla (CARBOLITE, AAF1100)
- Balança analítica (ADAM, e = 0.0001g)
- Banho de areia
- Estufa
- Excicador
- Placa de aquecimento

Materiais

- Balões volumétricos de vidro e de polietileno
- Buretas
- Cadinhos de platina e de porcelana
- Copos de precipitação
- Erlenmeyers
- Frascos de plástico e de vidro
- Funil
- Papel indicador e de filtro
- Pipetas volumétricas
- Colman

Reagentes

- AgNO₃ ANALAR
- BaCl₂.2H₂O (99%), Fluka
- KCl (99.8%), ANALAR BDH
- KMnO₄ (99%), Promark chemicals
- K₂CrO₄ ANALAR
- LaCl₃.7H₂O (99%), Glassworld
- NaCl (99.5%), Glassworld
- NaOH (97.5%), Promark chemicals
- Na₂CO₃ (99%), UNILAB
- Na₂C₂O₄ (99.5), BDH
- HCl Conc. (32%), Glassworld
- HNO₃ Conc. (55%), Glassworld
- H₂SO₄ Conc. (98%), Rochelle chemicals
- Soluções-padrão de Ca, Mg, Fe, Na, K, Cu, Pb e Zn com 1000 mg/L de cada um destes elementos em 1N de HNO₃ da SMM Instruments (PTY) LTD
- EBT
- Fenolftaleína
- Murexida
- Verde de bromocresol
- Vermelho de metilo

5.2. Lavagem do material

A lavagem do material obedeceu à seguinte ordem:

- Lavou-se o material com água da torneira e detergente
- Lavou-se com água destilada
- Mergulhou-se em HCl a 20% durante dois dias
- Lavou-se com água destilada
- Mergulhou-se em HNO₃ a 20% durante 2 dias
- Lavou-se com água destilada
- Levou-se à estufa a uma temperatura de 50 °C para secagem durante 45 min.

5.3. Amostragem

A recolha das amostras efectuou-se em sete pontos ao longo do rio Infulene sendo 5 pontos perto de efluentes industriais (2 na fábrica da Lusovinhos, 2 na fábrica da Fapacar e 1 na fábrica da 2M), 1 ponto na EHI e 1 ponto na Pontinha-ETAR. Estas amostras foram colhidas no mês de Dezembro (época chuvosa). A colheita foi efectuada por imersão directa do frasco previamente lavado na água do local da amostragem.

5.3.1. Conservação das amostras

A conservação das amostras teve início no local da amostragem logo após a colheita, onde foram colocados em frascos de plástico e de vidro e introduzidos os reagentes específicos para conservação de cada parâmetro. Os frascos foram bem fechados e colocados em um colman com gelo. Foram usados os procedimentos indicados na tabela 3 [10].

Tabela 3: Técnicas de conservação das amostras [10].

Parâmetros	Frasco	Técnica de conservação	Tempo máximo de conservação
Cl ⁻	Polietileno	NaOH a 10% até pH 11; refrigeração	7 dias
SO ₄ ²⁻	Polietileno	Refrigeração a 4°C	7 dias
CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻	Polietileno	Refrigeração a 4°C	24h
DQO	Vidro	H ₂ SO ₄ conc. até pH 2, refrigeração a 4°C	24h
Na, Ca, Mg, K	Polietileno	---	7 dias
Cu, Fe, Zn, Pb	Polietileno	Filtração e adição de 3 mL de HNO ₃	6 meses
Coliformes totais e fecais	Vidro	Refrigeração a 4°C	---

--- não disponível.

5.4. Procedimentos para a análise dos parâmetros

5.4.1. Determinação de pH, CE, Turvação, TDS, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+

Os parâmetros CE e TDS foram medidos pelo condutímetro, turvação pelo turbidímetro e pH pelo pH-metro todos de marca ELE Internacional. Os iões NO_3^- , NH_4^+ e NO_2^- foram determinados pela leitura directa por fotómetro portátil ELE Internacional que tem como princípio a medida da intensidade da cor produzida pela reacção do anólito na amostra com reagentes químicos específicos.

Procedimentos

Nitratos

Num tubo de ensaio de 50 mL de fabrico específico, colocou-se 20 mL da amostra de água, adicionou-se uma colher de pó de zinco fino cinzento e agitou-se para facilitar a redução do ião NO_3^- a NO_2^- e deixou-se repousar por 10 min. Decantou-se 10 mL desta última solução, adicionou-se um comprimido nitrocol, triturou-se e agitou-se a solução até a dissolução completa do comprimido, deixou-se por 10 min para o desenvolvimento da cor vermelha e foi lida de seguida.

A adição do comprimido nitrocol é importante para o desenvolvimento da cor, pois contém na sua composição o ácido sulfanílico que, na presença de N-(1-naftil) etilenodiamina, ambos contidos no mesmo comprimido reagem com os nitritos para formar um corante avermelhado. A intensidade da cor produzida no teste é proporcional à concentração de nitratos [19].

Nitritos

A determinação dos iões NO_2^- foi efectuada introduzindo-se 10 mL da amostra de água para um tubo de ensaio de fabrico específico, adicionou-se um comprimido nitrocol e triturou-se; a solução foi agitada para o desenvolvimento da cor e lida de seguida no fotómetro.

De igual forma ao procedimento da determinação dos NO_3^- , NO_2^- são obtidos a partir da sua reacção em solução ácida com ácido sulfanílico na presença de N-(1-naftil)-etilenodiamina, resultando num azocomposto acoplado ao N-(1-naftil)-etilenodiamina para formar uma cor avermelhada. A intensidade da cor produzida no ensaio é proporcional à concentração do nitrito [19, 22].

Amónio

A determinação do ião NH_4^+ procedeu-se adicionando 10 mL da amostra de água num tubo de ensaio de fabrico específico e deitou-se em simultâneo os comprimidos palintest e nitrocol, que foram triturados e dissolvidos com agitação da solução. A determinação de NH_4^+ é baseada no

método de indofenol, que consiste na reacção de NH_4^+ na amostra com um sal alcalino na presença de cloro, para formar um complexo de cor verde azulada. A intensidade da cor produzida no ensaio é proporcional à concentração de NH_4^+ [22]. O método é aplicado para amostras com concentrações no intervalo de 0-1mg/L de nitrogénio [19].

5.4.2. Determinação de Cloretos

Para a determinação de Cl^- foram aplicados dois métodos, o método de titulação mercurimétrico e o método de titulação com o AgNO_3 (método argentimétrico).

O método de titulação com o AgNO_3 é um método de titulação de precipitação. Neste método, o ião Cl^- é determinado pelo tratamento da amostra com uma solução padrão de AgNO_3 na presença do indicador K_2CrO_4 . O ponto final da titulação é indicado pela formação do Ag_2CrO_4 de cor vermelho-tijolo, depois da precipitação do AgCl de cor branca [10].

Para tal, em 100 mL da amostra adicionou-se 1 mL de indicador K_2CrO_4 e titulou-se com a solução padrão de AgNO_3 a 0,1N, até o aparecimento do precipitado da cor vermelho-tijolo. A titulação foi acompanhada com um ensaio em branco feito com água destilada. Para a apresentação do resultado usou-se a expressão 2 [10]:

$$\text{Cl}^- (\text{mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 35.5}{V} \times 1000 \quad (2)$$

sendo:

V_1 – volume do titulante gasto na titulação da amostra (mL)

V_2 – volume do titulante gasto na titulação do branco (mL)

N – normalidade da solução titulante (N)

V – volume da amostra (mL)

35.5 - constante (massa atómica de Cl)

O método de titulação mercurimétrico é usado principalmente para determinar a concentração do ião cloreto em águas industriais, dado que não apresenta muitas interferências. É efectuado pela adição de solução diluída de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a uma solução acidificada da amostra de água na presença do indicador azul misto (difenilcarbazona-bromofenol) [3].

Para proceder à determinação do ião Cl^- , tomou-se 50 mL da amostra, adicionou-se 10 gotas de solução de indicador misto e agitou-se até o desenvolvimento da cor azul-violeta; adicionou-se a solução de HNO_3 0.3% até que a cor da solução mudou para amarela. Titulou-se com a solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.025N até mudança da cor para azul-violeta [3]. Para a apresentação do resultado usou-se a expressão 3:

$$\text{Cl}^- (\text{mg/L}) = \frac{[(V_1 - V_2)] \times N \times 35.5}{V} \times 1000 \quad (3)$$

onde:

N - normalidade da solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

V - volume da amostra (mL)

V_1 - volume da solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ necessária para a titulação da amostra (mL)

V_2 - volume da solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ necessária para a titulação do branco (mL)

35.5 - constante (massa atômica de Cl).

5.4.3. Determinação de Sulfatos

Pipetou-se 100 mL da amostra para um copo, adicionou-se 2 mL da solução de ácido clorídrico (1:1) e ferveu-se. Em seguida adicionou-se lentamente, ao mesmo tempo com agitação, a solução de BaCl_2 10% também fervente e colocou-se em banho-maria durante 2 horas. Filtrou-se o precipitado, lavou-se com água quente para completar a eliminação dos cloretos, colocou-se num cadinho previamente calcinado e tarado, calcinou-se a 800°C na mufla. Finalmente deixou-se arrefecer no exsiccador e pesou-se [10, 38].

Para a determinação do teor de sulfatos usou-se a expressão 4.

$$\text{SO}_4^{2-} (\text{mg/L}) = \frac{(m_1 - m) \times 0.4115 \times 1000}{V} \times 1000 \quad (4)$$

onde:

m – massa do cadinho vazio (g)

m_1 – massa do cadinho com o resíduo calcinado (g)

V - volume da amostra tomado (mL)

0.4115- constante $\text{Mr}(\text{SO}_4^{2-}) / \text{Mr}(\text{BaSO}_4)$

5.4.4. Determinação de Carbonatos e Bicarbonatos

Os CO_3^{2-} e HCO_3^- foram determinados pela conversão da alcalinidade total, dado que a alcalinidade à fenolftaleína foi nula para todas as amostras. Este processo foi efectuado por titulação da amostra com ácido clorídrico 0,02 N, na presença do indicador fenolftaleína para a determinação da alcalinidade à fenolftaleína e indicador misto verde de bromocresol/vermelho de metilo para a determinação da alcalinidade total; os pontos de equivalência das alcalinidades dam-se a $\text{pH} = 8$ e a $\text{pH} = 5$ respectivamente [10].

Para a determinação da alcalinidade à fenolftaleína pipetou-se 100 mL da amostra num copo, juntou-se 0.1 mL de indicador fenolftaleína e agitou-se. Não se verificou coloração da solução com a adição do indicador, considerando-se nula a alcalinidade à fenolftaleína. Procedeu-se a determinação da alcalinidade total.

Para a determinação da alcalinidade total procedeu-se adicionando 0.1 mL do indicador misto verde de bromocresol/vermelho de metilo à solução usada para a determinação da alcalinidade à fenolftaleína, agitou-se e titulou-se com HCl 0.02N até a mudança da cor azul-violeta para amarela [24]. Os resultados são expressos segundo as fórmulas 5, 6 e 7.

$$A_t (\text{meq/L}) = \frac{V_a \times N \times 1000}{V} \quad (5)$$

sendo:

A_t - alcalinidade total (meq/L)

V_a – volume de HCl 0,02 N gastos até a viragem do indicador misto incluindo fenolftaleína (mL)

V – volume da amostra (mL)

N – normalidade do HCl.

Fórmulas para a conversão de alcalinidade a teores de Carbonatos e bicarbonatos:

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} (\text{mg/L}) = A_t \times 50 \quad (6)$$

$$C_{\text{HCO}_3^-} (\text{mg/L}) = A_t \times 61 \quad (7)$$

onde:

A_t – alcalinidade total (meq/L)

$C_{\text{CO}_3^{2-}}$ e $C_{\text{HCO}_3^-}$ – concentrações de CO_3^{2-} e HCO_3^- , respectivamente (mg/L)

50 e 61 – factores de conversão de alcalinidade à teores de CO_3^{2-} e HCO_3^- , respectivamente.

5.4.5. Determinação da Demanda Química de Oxigénio (DQO)

Os compostos orgânicos são susceptíveis à oxidação quando submetidos à acção de agentes oxidantes fortes (dicromato ou permanganato de potássio) em soluções ácidas. A DQO corresponde à quantidade de oxigénio requerida para a oxidação destes compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis existentes na água [10]. Para esta análise foi usado o KMnO_4 em meio ácido sulfúrico.

Preparação da cápsula de porcelana

Pipetou-se 100 mL de água destilada para cápsula de porcelana, adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 (1:3) e agitou-se com uma vareta. Juntou-se de seguida 5 mL de KMnO_4 a 0.01N e agitou-se novamente. Aqueceu-se a solução até a ebulição, tendo se mantido durante 10 min. Durante este tempo molhou-se continuamente a superfície interna da cápsula com a solução fervente para a dissolução completa da matéria orgânica. Depois de 10 min, retirou-se a cápsula com a solução da chama e adicionou-se, agitando, a solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 0.01N até o desaparecimento da cor violeta. Juntou-se no fim algumas gotas de KMnO_4 a 0.01N até se obter novamente a cor violeta. A cápsula só foi vazada no momento do ensaio [10].

Aferição do KMnO_4

Pipetou-se 10 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 0.01N e titulou-se com a solução de KMnO_4 a 0.01N. Anotou-se o volume gasto na titulação e determinou-se a concentração real do KMnO_4 .

Para a determinação de DQO na amostra, pipetou-se 100 mL da amostra para a cápsula acabada de preparar, adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 (1:3) e agitou-se com uma vareta. Juntou-se de seguida o volume gasto de KMnO_4 na aferição, agitou-se novamente. Deixou-se a solução ferver durante 10 min, em seguida adicionou-se a quente 10 mL da solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 0.01N igual ao que se usou na aferição do KMnO_4 e por fim titulou-se o excesso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com a solução de KMnO_4 . Anotou-se o volume gasto na titulação. Para a determinação de DQO usou-se a expressão 8 [10].

NOTA: Se durante a fervura a cor do KMnO_4 desaparecesse rejeitava-se o conteúdo e repetia-se o ensaio com um volume superior do KMnO_4 .

$$C_{\text{O}_2} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \times 8 \times 1000}{V} \quad (\text{mg/L}) \quad (8)$$

onde:

C_{O_2} - teor de oxigénio consumido (mg/L)

N_1 - normalidade da solução de KMnO_4 (N)

N_2 - normalidade da solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (N)

V_1 - volume total da solução de KMnO_4 utilizados (mL)

V_2 - volume da solução de ácido $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mL)

V - volume da amostra em análise (mL)

5.4.6. Determinação de Ca e Mg por volumetria de complexação com EDTA

▪ Determinação de Ca

Pipetou-se 20 mL da solução amostra para um erlenmeyer, ajustou-se o pH a 13 adicionando-se 13 mL de uma solução de NaOH 1N e juntou-se uma pequena quantidade de murexida em pó. Deitou-se gota a gota a solução aferida de EDTA 0.1 M (dissolvida com mínimo volume de NH_3 e aferida com a solução de CaCO_3 0.1M), contida numa bureta, agitou-se até aparecer uma cor azul-violeta [39]. A concentração de cálcio obtém-se pela expressão 9:

$$C_{\text{EDTA}} \times V_{1(\text{EDTA})} = C_{\text{Ca}} \times V_a \quad (9)$$

onde:

C_{Ca} – concentração de Ca (M)

C_{EDTA} – concentração de EDTA (M)

$V_{1(\text{EDTA})}$ – volume de EDTA gasto na titulação de Ca (mL)

V_a – volume da amostra tomada para determinação de Ca (mL)

Modo operativo para determinação de Ca+Mg

Introduziu-se num erlenmeyer pela seguinte ordem:

10 mL de solução-tampão

5 mL de solução de KCN 10%

20 mL de H₂O destilada.

Deitou-se 20 mL da solução amostra, esperou-se 5 min e juntou-se pequena quantidade do indicador EBT em pó e agitou-se. Deitou-se gota a gota a solução de EDTA 0.1 M contida numa bureta. A cor da solução mudou para verde. Continuou-se a titulação até à mudança brusca da cor para azul [39].

O volume de EDTA gasto na titulação de Mg e a respectiva concentração na amostra obtém-se pelas expressões 10 e 11.

- Determinação do volume de EDTA gasto na titulação de Mg:

$$V_{3(EDTA)} = V_{2(EDTA)} - V_{1(EDTA)} \quad (10)$$

- Determinação da concentração de Mg na amostra:

$$C_{Mg} \times V_a = V_{3(EDTA)} \times C_{EDTA} \quad (11)$$

onde:

C_{Mg} – concentração de Mg (M)

C_{EDTA} – concentração de EDTA (M)

V_a – volume da amostra tomada para determinação de Mg (mL)

$V_{1(EDTA)}$ – volume de EDTA gasto na titulação de Ca (mL)

$V_{2(EDTA)}$ – volume de EDTA gasto na titulação de Ca+Mg (mL)

$V_{3(EDTA)}$ – volume de EDTA gasto na titulação de Mg (mL)

5.4.7. Determinação de coliformes

Os coliformes foram determinados pelo método de membrana filtrante e procedeu-se de seguinte modo:

Esterilizou-se o filtro de sucção e as cápsulas metálicas previamente limpas com água destilada e secas na estufa, usando álcool etílico, colocou-se a membrana no filtro e filtrou-se 100 mL da amostra de água. Depois de filtrada, retirou-se a membrana cuidadosamente com uma pinça e colocou-se nas cápsulas metálicas contendo uma almofada molhada com uma solução nutriente (lactose), tapou-se e colocou-se na incubadora durante 10 horas. Depois deste tempo retirou-se e

contou-se com ajuda duma lupa [41]. Os coliformes fecais são obtidos a uma temperatura de 35 °C e os coliformes totais a uma temperatura de 45 °C [39].

5.4.8. Determinação de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Pb e Mn por FAAS e Na e K por FC

- Preparação de soluções intermediárias para a determinação de metais

As soluções-padrão foram preparadas a partir das soluções-stock de 1000 mg/L de Ca, Mg, Fe, Pb, Na, K, Mn, Zn e Cu.

- Para a preparação das soluções-padrão intermediárias de Ca, Mg, Fe, Cu, Pb e Mn a 50 mg/L

Tomou-se 2.5 mL da solução-stock para um balão de 50 mL e fez-se o volume com água destilada.

- Para a preparação das soluções-padrão intermediárias de Na e K a 100 mg/L

Tomou-se 10 mL da solução-stock para um balão de 100 mL e fez-se o volume com água destilada.

- Para a preparação da soluções-padrão intermediária de Zn a 10 mg/L

Tomou-se 1 mL da solução-stock de Zn para um balão de 100 mL e fez-se o volume com água destilada.

- Preparação das amostras para a determinação dos metais

Preparação de amostras para leitura de Ca e Mg: Pipetou-se 10 mL da amostra para balões de 100 mL e adicionou-se 6 mL da solução de lantânio a 20000 mg/L e 0.5 mL de HCl. Fez-se o volume com água destilada.

Preparação de amostras para leitura de Fe, Cu, Zn, Pb e Mn: Devido à concentração baixa destes parâmetros nas amostras não foi necessário fazer diluição, apenas adicionou-se 0.5 mL de HCl conc. num balão de 100 mL e completou-se o volume com a própria amostra.

5.5. Condições instrumentais de determinação de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Pb, Na e K

A tabela 4 mostra os parâmetros instrumentais para determinação de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Pb Na e K.

Tabela 4: Parâmetros instrumentais para a determinação de Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Pb, Na e K [34].

Parâmetro	Curva de calibração normal								
	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Na	K
Comprimento de onda (nm)	422.7	285.2	248.3	213.9	324.8	217.0	279.5	589.6	766.5
Corrente da Lâmpada (mA)	10	8	12	8	6	12	10	---	---
Largura da fenda (nm)	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.2	---	---
Fluxo do acetileno (L/min)	2.0	1.8	2.2	2.0	1.8	2.0	2.0	---	---
Altura do queimador (mm)	7	7	7	7	7	7	7	---	---
Chama oxidante	Ar/acetileno	Ar/acetileno	Ar/acetileno	Ar/acetileno	Ar/acetileno	Ar/acetileno	Ar/acetileno	ar/C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀	ar/C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀
Zona de trabalho (mg/L)	0.1-2.0	0.1-0.4	0.5-2.0	0.1-0.4	0.5-2.0	0.1-4.0	0.1-4.0	0.3-100	0.2-100

--- não disponível

6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Para a análise das amostras das águas foram consideradas três réplicas e como forma de controlar os resultados, dada à ausência de material de referência, recorreu-se a vários laboratórios e tipos de métodos possíveis. Foram usados dois tipos de testes para comparação das médias das concentrações das amostras obtidas, o teste-t emparelhado e ANOVA bimodal. Para a discussão dos resultados teve-se em conta os seguintes parâmetros:

6.1. Precisão

Precisão de um método é a concordância entre duas ou mais medições realizadas da mesma maneira, ou seja, indica o grau de concordância entre resultados individuais dentro de uma série de medidas. Os termos usados neste trabalho para descrever a precisão são o desvio padrão e o desvio padrão relativo dados pelas expressões 12 e 13 respectivamente [13, 38].

6.1.1. Desvio padrão

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (12)$$

6.1.2. Desvio padrão relativo

$$\%RSD = \frac{s}{X_i} \times 100 \quad (13)$$

onde:

n – número de réplicas

s – desvio padrão

\bar{X} – média experimental

X_i – valor individual experimental

%RSD – desvio padrão relativo percentual

$$s = s_R \times \bar{X} \quad (14)$$

$$s_R = \sqrt{\frac{(\%RSD_1)^2}{100} + \frac{(\%RSD_2)^2}{100} + \dots + \frac{(\%RSD_n)^2}{100}} \quad (15)$$

onde:

s_R – desvio padrão resultante de réplicas; é calculado a partir do somatório dos quadrados dos valores de %RSD das três réplicas.

\bar{X} – média experimental

%RSD – desvio padrão relativo das réplicas

6.2. Sensibilidade

Define-se sensibilidade como a medida da capacidade de um instrumento ou método em distinguir entre pequenas diferenças na concentração do anólito. A sensibilidade é definida pelos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) [13].

6.3. Limite de detecção

O LD é a menor concentração da espécie de interesse que pode ser detectada pela técnica instrumental. É expressa pela fórmula 16 [13].

$$LD = \frac{3s_{y/x}}{d} \quad (16)$$

6.4. Limite de quantificação

LQ é a mais baixa concentração que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exactidão do método [21]. O LQ é expresso através da fórmula 17.

$$LQ = \frac{10s_{y/x}}{d} \quad (17)$$

onde:

$s_{y/x}$ – desvio padrão dos resíduos

d – declive da curva de calibração

6.5. Teste-t emparelhado

Foi usado o teste-t emparelhado para comparar os resultados obtidos por dois laboratórios e por dois métodos.

Para a comparação das médias foram formuladas duas hipóteses, a hipótese nula e a hipótese alternativa:

Hipóteses

H_0 : $\bar{x} = \mu$: não há diferença significativa entre as médias experimentais obtidas em ambos os métodos ou laboratórios.

H_A : $\bar{x} \neq \mu$: há diferença significativa entre as médias experimentais obtidas em ambos os métodos ou laboratórios.

Para este trabalho foram usados os testes unilateral (1T) para comparação de Na e K e bilateral (2T) para Mg, Ca e Cl. O t_{crit} a uma determinada probabilidade é tabelado e tem em conta o número de medições (n) ou o número de graus de liberdade (v); pode-se dizer que:

Aceita-se a H_0 se $t_{crit} > t_{cal}$ e

Rejeita-se a H_0 se $t_{crit} < t_{cal}$

O t_{cal} é calculado pela expressão 18 e um exemplo é mostrado nos anexos:

$$t_{cal} = \frac{\bar{x}_{dif}}{s_{dif}} \sqrt{n} \quad (18)$$

onde:

t_{crit} - valor de t-student crítico

t_{cal} - valor de t-student calculado

H_0 - hipótese nula

H_A - hipótese alternativa

\bar{x} - média experimental

6.6. ANOVA

ANOVA é uma técnica de variância que permite efectuar comparações múltiplas, ou seja, de mais de dois conjuntos de dados e que permite também a análise de medições que dependem de vários factores que actuam simultaneamente, de modo a decidir que efeitos são importantes e como estimá-los. Este teste foi usado neste trabalho para comparar a variância das médias dos resultados entre-amostras e entre-laboratórios para os parâmetros determinados em três laboratórios. As fórmulas para o cálculo em ANOVA bimodal são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Fórmulas para o cálculo em ANOVA bimodal [13].

Fonte de variação	Soma de quadrados (SS)	Graus de liberdade (v)	MS
Entre-laboratório	$\frac{\sum_{j=1}^c (T_j^2)}{r - T^2 / N}$	c - 1	$\frac{SS_{\text{Entre-laboratórios}}}{v_{\text{Entre-laboratórios}}}$
Entre-pontos de amostragem	$\frac{\sum_{i=1}^r (T_i^2)}{c - T^2 / N}$	r - 1	$\frac{SS_{\text{Entre-amostras}}}{v_{\text{Entre-amostras}}}$
Resíduo (erro experimental)	Por subtração	Por subtração	$\frac{SS_{\text{Resíduo}}}{v_{\text{Resíduo}}}$
Total	$\sum_i \sum_j x_{ij}^2 - T^2 / N$	N - 1	

O F_{cal} é determinado pelas expressões 19 e 20 e um exemplo é mostrado nos anexos:

- Comparação entre-laboratórios:

$$F_{\text{cal}} = \frac{MS_{\text{Entre-laboratórios}}}{MS_{\text{Resíduo}}} \quad (19)$$

- Comparação entre-amostras:

$$F_{\text{cal}} = \frac{MS_{\text{Entre-amostras}}}{MS_{\text{Resíduo}}} \quad (20)$$

onde:

$N = r \times c$ (r – níveis de amostras e c – níveis de laboratórios)

T_i e T_j – soma das diferenças entre os valores de cada medição e um número aleatório nas amostras e nos laboratórios respectivamente

T – soma de todas as medições, grande total.

O teste ANOVA foi usado apenas para Fe e Zn por serem os parâmetros que foram analisados em três laboratórios e, portanto apresentarem três grupos de dados.

Foi usado o teste de Grubbs para a rejeição de valores duvidosos pela expressão 21:

$$G = \frac{|\text{Valor duvidoso} - \bar{x}|}{s} \quad (21)$$

se, $G_{\text{cal}} > G_{\text{crit}} \Rightarrow$ Rejeita-se o valor duvidoso

onde:

\bar{x} - média das medições e s – desvio padrão das medições.

7. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

As tabelas 6, 7 e 9 apresentam os resultados médios obtidos na análise das amostras e a tabela 8 apresenta os resultados médios em limites de confiança, os desvios e %RSD.

Tabela 6: Resultados dos parâmetros t^a , pH, TDS, condutividade, turvação, cor, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ das amostras do rio Infulene.

Parâmetros	L1	L2	F1	F2	E	2M	P
t^a (°C)	23.7	25.7	23.5	24.6	26.1	34.1	26.8
pH	7.06	7.63	7.02	7.10	7.23	7.82	7.10
TDS (mg/L)	5.95	22.9	27.3	28.4	44.8	42.2	46.5
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	10.0	37.9	45.0	45.6	74.4	70.1	78.2
Turvação (NTU)	30.4	74.5	10.3	11.1	17.6	74.7	74.9
Cor (mg/L Pt)	410.0	430.0	283.0	278.0	437.0	73.0	445.0
NO_3^- (mg/L)	1.05	2.32	2.53	0.22	2.58	3.70	1.07
NO_2^- (mg/L)	0.20	0.16	0.24	0.12	0.08	0.05	5.37
NH_4^+ (mg/L)	<<	<<	<<	<<	<<	<<	<<

Pontos de amostragem: L - Fábrica da Lusovinhos; F- Fábrica da Fapacar; E- Estação Hidrométrica de Infulene; 2M - Fábrica da 2M; P – Pontinha - (Estação de tratamento de águas residuais); 1, 2 - pontos antes e depois da zona da descarga dos efluentes para cada ponto de amostragem respectivamente; << - concentração abaixo do limite de detecção do aparelho.

Tabela 7: Resultados dos parâmetros microbiológicos coliformes fecais e totais.

Parâmetro	L1	L2	F1	F2	E	2M	P
Col. fecais	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Col. Totais	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

L, F, E, 2M, P, 1 e 2: idem tabela 6.

Controlo da Qualidade da Água do rio Infulene para Irrigação

Tabela 8: Resultados de parâmetros de qualidade da água de amostras do rio Infulene em mg/L.

Parâmetros	L1			L2			F1			F2		
	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	s	% RSD	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	s	% RSD	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	s	% RSD	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	s	% RSD
CO ₃ ²⁻	166.7±7.5	3.33	2.00	115.8±8.6	3.82	3.29	142.5±9.7	4.33	3.04	183.3±8.6	3.82	2.08
HCO ₃ ⁻	200.0±15.5	6.93	3.46	139.0±10.3	4.58	3.29	171.0±11.6	5.19	3.03	220.0±10.2	4.58	2.08
*Cl ⁻	147.9±4.6	2.05	1.39	192.9±4.6	2.05	1.06	73.2±4.6	2.05	2.79	71.0±0.0	0.00	0.00
**Cl ⁻	109.8±4.5	2.02	1.51	179.9±4.5	2.02	1.15	79.3±4.6	2.07	2.62	84.0±4.5	2.02	2.40
DQO	31.1±0.1	0.05	0.16	32.9±0.1	0.05	0.15	22.4±0.1	0.05	0.26	29.4±0.1	0.06	0.19
SO ₄ ²⁻	111.5±2.9	1.05	2.46	160.1±5.5	2.45	1.54	81.1±0.4	0.20	8.06	101.0±1.0	0.46	0.56
***Ca	28.3±0.3	0.12	0.41	21.1±0.5	0.23	1.09	24.6±1.0	0.46	1.88	27.6±0.7	0.32	1.16
Ca-LEM	31.7±3.6	1.60	5.07	25.7±1.6	0.72	2.81	22.6±2.8	1.23	5.74	29.9±7.7	3.42	11.4
Ca-IIAM	30.8±5.9	2.63	8.56	23.1±2.1	0.92	3.99	25.9±1.9	0.88	3.39	29.5±3.5	1.56	5.27
****Mg	19.5±0.1	0.06	0.30	42.4±0.5	0.21	3.19	19.3±0.9	0.38	1.96	18.9±0.5	0.21	1.09
Mg-LEM	17.1±3.3	1.47	8.56	45.8±1.5	0.69	1.51	22.7±3.5	1.55	6.83	21.6±3.8	1.70	7.88
Mg-IIAM	16.2±2.3	1.02	6.29	44.6±4.2	1.89	4.26	23.4±2.2	0.97	4.14	22.8±3.7	1.67	7.32
Fe - LEM	1.29±0.11	0.05	4.19	0.88±0.07	0.03	4.07	1.85±0.00	0.00 ₂	0.13	1.66±0.22	0.10	6.21
Fe - IIAM	1.84±0.34	0.15	8.39	0.82±0.09	0.04	4.97	0.86±0.07	0.03	3.01	0.96±0.01	0.00 ₃	0.37
Fe -F.M.	1.33±0.25	0.11	8.26	0.76±0.07	0.03	3.42	1.32±0.20	0.09	7.55	0.88±0.02	0.01	1.02
Cu - LEM	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cu - IIAM	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cu -F.M.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Zn - LEM	0.03±0.00	0.00	3.28	---	---	---	0.07±0.01	0.00 ₄	5.44	0.05±0.01	0.00 ₃	7.23
Zn - IIAM	0.02±0.00	0.00	5.49	0.05±0.00	0.00	3.83	0.06±0.00	0.00 ₂	3.08	---	---	---
Zn-F.M.	0.03±0.00	0.00	1.64	---	---	---	0.07±0.02	0.01	7.90	0.04±0.00	0.00	7.69
Mn - LEM	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Mn - IIAM	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Pb - LEM	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na - LEM	584.6±1.3	0.57	0.10	513.4±18.7	8.34	1.62	252.6±2.5	1.11	0.44	320.0±7.2	3.21	1.00
Na -D.Q.	460.0±44.8	20.0	4.35	433.3±26.0	11.6	2.67	210.0±2.2	1.00	4.76	210.0±22.4	10.0	4.70
K-LEM	17.6±1.4	0.62	3.55	7.83±0.76	0.34	4.30	9.31±0.40	0.18	1.92	9.89±1.34	0.60	6.03
K-D.Q	10.9±0.1	0.00	---	10.9±0.0	0.00	---	10.9±0.0	0.00	---	10.9±0.0	0.00	---

Tabela 8 (Cont.): Resultados de parâmetros de qualidade da água de amostras do rio Infulene em mg/L.

Parâmetros	E			2M			P		
	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	s	% RSD	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	s	% RSD	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	s	% RSD
CO ₃ ²⁻	162.5±1.9	0.83	0.40	210.8±0.0	0.00	0.00	550.8±3.2	1.44	0.26
HCO ₃ ⁻	196.0±3.9	1.73	0.88	253.0±3.9	1.73	0.68	661.0±3.9	1.73	0.26
*Cl ⁻	114.7±4.6	2.05	1.79	75.7±4.6	2.05	2.71	107.7±4.6	2.05	1.90
**Cl ⁻	117.2±2.5	2.02	1.82	61.6±4.5	2.02	3.28	112.4±5.7	2.54	2.45
DQO	14.3±0.1	0.05	0.36	13.3±0.2	0.11	0.82	39.9±0.1	0.06	0.14
SO ₄ ²⁻	60.1±0.9	0.40	1.56	75.5±3.7	1.65	2.53	120.4±9.7	4.35	4.99
***Ca	59.5±2.9	1.33	2.42	56.5±1.3	0.58	1.02	58.8±0.3	0.15	0.26
Ca-LEM	57.6±0.9	0.43	0.75	60.4±1.0	0.46	0.76	62.9±5.3	2.35	3.74
Ca -IIAM	58.5±5.3	2.38	4.07	58.5±1.8	0.80	0.36	61.8±4.3	1.91	3.09
****Mg	32.4±5.2	9.84	8.12	29.3±0.4	0.17	0.59	26.7±3.0	1.36	5.08
Mg-LEM	29.8±3.9	1.75	5.84	29.9±3.5	1.56	5.23	34.0±1.7	0.75	2.2
Mg -IIAM	30.6±3.9	1.78	5.83	32.4±5.3	2.37	7.34	33.9±4.9	2.21	6.53
Fe - LEM	0.63±0.02	0.01	1.87	0.38±0.04	0.02	6.46	1.60±0.17	0.08	5.12
Fe - IIAM	0.54±0.07	0.03	5.57	0.41±0.02	0.01	1.84	1.50±0.27	0.12	8.39
Fe -F.M.	0.40±0.04	0.02	4.49	---	---	---	1.00±0.11	0.05	4.55
Cu - LEM	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cu - IIAM	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cu -F.M.	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Zn - LEM	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Zn - IIAM	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Zn-F.M.	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Mn - EM	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Mn - IAM	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Pb - LEM	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na - LEM	424.1±20.1	8.98	2.12	628.6±2.9	1.28	0.20	411.1±15.8	7.06	1.72
Na -D.Q.	400.0±44.8	20.0	5.00	546.7±25.9	11.6	2.11	390.0±22.4	10.0	2.56
K-LEM	15.4±0.0	0.01	0.10	28.0±5.5	2.46	8.77	26.5±5.1	2.27	8.54
K-D.Q.	22.6±0.0	0.00	---	38.2±0.0	0.00	---	38.2±0.0	0.00	---

* Cl⁻ determinados pelo método mercurimétrico; ** Cl⁻ determinados pelo método argentimétrico; *** Ca determinado por volumetria de complexação com EDTA; **** Mg determinado por volumetria de complexação com EDTA; --- não foi detectado; \bar{X} - média de três réplicas; L, F, E, 2M, P, 1 e 2: idem tabela 6.

Tabela 9: Resultados de análises de CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca, Mg e Na em meq/L.

Parâmetros	L1	L2	F1	F2	E	2M	P
CO_3^{2-}	5.55	3.86	4.75	6.11	5.42	6.99	18.7
HCO_3^-	3.28	2.28	2.80	3.61	3.21	4.15	10.8
^a Cl^-	4.17	5.44	2.06	2.00	3.23	2.13	3.03
^b Cl^-	3.00	5.07	2.27	2.43	3.30	1.93	3.03
SO_4^{2-}	2.32	3.33	1.69	2.10	1.25	1.58	2.42
*Ca	1.58	1.28	1.52	1.49	2.87	3.01	3.30
**Ca-LEM	1.50	1.15	1.29	1.47	2.91	3.46	3.08
**Ca-IIAM	1.41	1.05	1.23	1.38	1.74	2.82	2.79
*Mg	0.98	1.93	0.96	0.95	0.75	0.96	1.33
**Mg-LEM	1.33	3.67	2.40	1.88	2.51	2.66	3.61
**Mg-IIAM	0.79	3.19	1.93	1.56	1.73	1.59	2.20
^c Na-LEM	25.4	22.3	10.9	13.9	18.6	27.3	17.9
^c Na-DQ	20.0	18.9	9.13	9.13	17.4	23.8	16.9

* determinação por EDTA; ** determinação por FAAS; ^a método mercurimétrico; ^b método argentimétrico; ^c determinação por FC; L, F, E, 2M, P, 1 e 2: idem tabela 7

Foi necessário apresentar a tabela com valores em unidades de meq/L de forma a adequar às unidades das normas utilizadas. Os parâmetros CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca, Mg e Na são apresentados em meq/L.

A tabela 10 apresenta limites de detecção e quantificação dos elementos analisados pelos métodos de FAAS e FC.

Tabela 10: Limites de detecção e de quantificação dos elementos em análise pelos métodos de FAAS e FC.

Laboratório		Parâmetros								
		Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Pb	Na	K
LEM	$S_{y/x}$	0.01	0.02	0.00 ₂	0.04	0.00 ₃	0.01	0.03	0.06	0.21
	LD (mg/L)	0.83	0.23	0.48	0.04	0.51	0.44	23.8	0.14	16.2
	LQ (mg/L)	2.78	0.77	1.59	0.15	1.71	1.46	79.2	0.47	54.6
IIAM	$S_{y/x}$	0.01	0.01	0.00 ₁	0.00 ₂	0.01	0.01	---	---	---
	LD (mg/L)	2.24	0.22	0.17	0.10	0.95	0.58	---	---	---
	LQ (mg/L)	7.48	0.72	0.58	0.19	3.15	1.92	---	---	---
FM	$S_{y/x}$	---	---	0.01	0.10	0.01	---	---	---	---
	LD (mg/L)	---	---	1.63	0.27	0.17	---	---	---	---
	LQ (mg/L)	---	---	5.45	0.89	0.58	---	---	---	---
DQ	$S_{y/x}$	---	---	---	---	---	---	---	0.08	2.15
	LD (mg/L)	---	---	---	---	---	---	---	0.18	5.02
	LQ (mg/L)	---	---	---	---	---	---	---	0.61	16.73

--- não foi possível efectuar as leituras do parâmetro neste laboratório.

8. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Devido à falta de material de referência, alguns parâmetros foram controlados recorrendo a diversos laboratórios e métodos de análise. Os parâmetros pH, CE, TDS, turvação, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ foram determinados uma única vez no local de amostragem. Os parâmetros CO_3^{2-} , HCO_3^- e DQO foram determinados por um único método devido à ausência de reagentes e materiais específicos para a determinação destes.

A determinação dos elementos dos metais foi efectuada em três laboratórios para Fe, Cu, Zn, em dois laboratórios para Ca, Mg, Mn, Na, K e em um laboratório para Pb, este último devido à ausência de lâmpadas para a sua análise.

8.1. Comparação das médias experimentais

Para a comparação das médias experimentais aplicou-se os testes t-emparelhado e ANOVA bimodal a um nível de confiança de 95% onde se verificou que não existia diferença significativa entre as médias das amostras para Cl⁻, Fe, Zn, Na e K dado que $t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}}$ e $F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$. Para Ca e Mg em que $t_{\text{cal}} > t_{\text{crit}}$, observou-se uma diferença significativa entre as médias das amostras obtidas em dois laboratórios segundo ilustrado nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Valores de t_{cal} , t_{crit} , para os parâmetros analisados por teste t-emparelhado.

Parâmetro	t_{cal}	t_{crit}	Obs.
Cl ⁻	0.47	2.45	$t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}}$
Ca	8.83	2.45	$t_{\text{cal}} > t_{\text{crit}}$
Mg	6.25	2.45	$t_{\text{cal}} > t_{\text{crit}}$
Na	1.78	1.94	$t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}}$
K	1.70	1.94	$t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}}$

Tabela 12: Valores de F_{cal} e F_{crit} para os parâmetros analisados por ANOVA.

Parâmetro	F_{cal}	F_{crit}	Obs.
Fe	1.36	4.13	$F_{\text{cal}} < F_{\text{crit}}$
Zn	0.87	9.55	$F_{\text{cal}} < F_{\text{crit}}$

A diferença significativa entre os valores das médias das amostras obtidos pelos métodos FAAS e volumetria de complexação para Ca e Mg pode ser atribuída à antiguidade de alguns reagentes usados para a determinação por volumetria.

8.2. Comparação dos resultados com as normas da FAO, NP e NAS

Para o controlo da qualidade da água do rio Infulene para fins de irrigação neste trabalho, foram tomadas as normas da FAO, NP e NAS. Foram analisados os pontos situados antes e depois das descargas dos efluentes das fábricas da Lusovinhos e da Fapacar para se verificar a variação do teor dos parâmetros.

8.2.1. pH, CE, TDS, turvação, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+

Em relação à água para fins de irrigação, não há dados referenciados nas normas utilizadas para a análise dos limites permitidos para turvação e NO_2^- daí que não são representados os seus respectivos diagramas; os dois parâmetros foram obtidos por aparelhos portáteis turbidímetro e fotómetro ELE International e os seus valores servirão de informação para futuras pesquisas de águas do rio.

Estes parâmetros são de grande importância em analisar, porque na água para fins de irrigação a turvação pode prejudicar o desenvolvimento e a população das plantas; por outro lado, os NO_2^- causam crescimento vegetativo excessivo e prematuro, levando à fraca produtividade das plantas.

Os valores de pH foram obtidos por pH-metro ELE International e estão dentro do intervalo recomendado pelas normas da FAO cujo grau de restrição varia de 6.5-8.4, assim como pelas NP, segundo mostra o diagrama da figura 2.

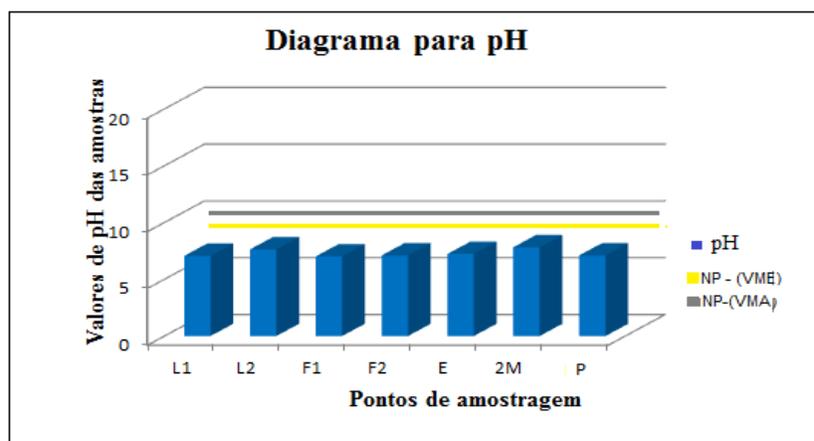


Figura 2: Diagrama ilustrativo de pH da água em diferentes pontos de amostragem do rio.

A CE depende da concentração das substâncias iónicas dissolvidas na água e, portanto, representa uma medida indirecta da concentração de poluentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são

adicionados, a condutividade da água aumenta. Os TDS na água do rio Infulene podem ter origem principalmente nas descargas industriais.

Altos valores de TDS consequentemente de CE podem indicar características corrosivas da água. Na irrigação a água com valor de CE acima do recomendado pode provocar leves queimaduras nas folhas das culturas mais sensíveis aos sais, principalmente a altas temperaturas no caso de irrigação por aspersão.

As águas do rio Infulene como mostram as figuras 3 e 4 apresentam valores de TDS e CE muito abaixo dos limites máximos recomendados pelas normas da FAO e pelas NP.

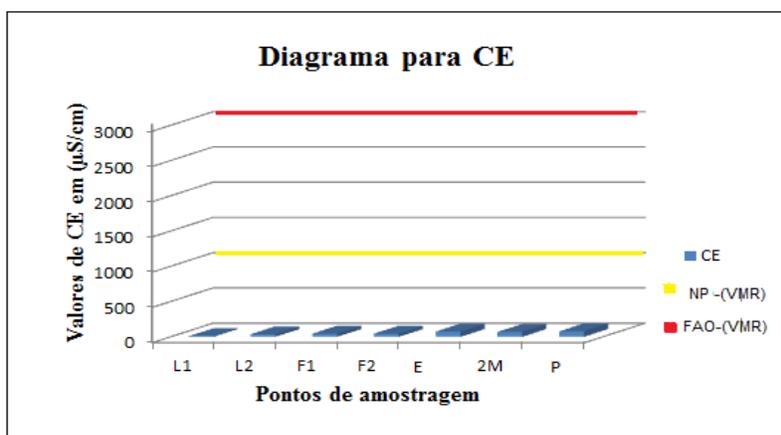


Figura 3: Diagrama ilustrativo de CE da água em diferentes pontos de amostragem do rio.

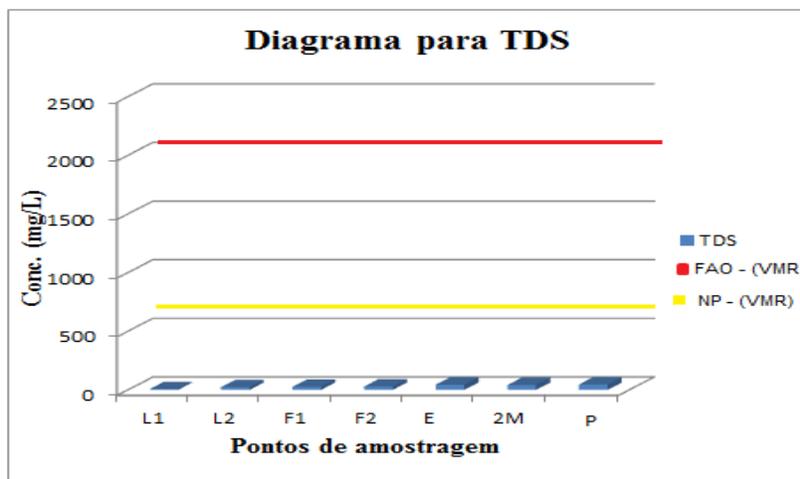


Figura 4: Diagrama ilustrativo de TDS da água em diferentes pontos de amostragem do rio.

Com o aparelho (fotómetro ELE International) usado não foi detectado o ião NH_4^+ . Os iões NH_4^+ em águas superficiais derivam principalmente de reacções de decomposição bioquímica de nitrogénio orgânico presente na água, redução de nitritos e nitratos, substâncias de húmus, resíduos domésticos e industriais, reacções essas que são de certo modo dificultadas devido ao escoamento dos componentes responsáveis pelas reacções pela constante corrente de água do rio [23].

Os iões NO_3^- na água do rio Infulene determinados pelo fotómetro ELE International estão dentro dos limites máximos recomendados segundo as normas da FAO e das NP, o que confere à água analisada a qualidade do seu uso na irrigação, em termos de NO_3^- . Não há valores referenciados nas NAS.

O excesso de compostos nitrogenados na água para irrigação causa um crescimento vegetativo rápido, levando a uma floração e frutificação prematuras. Este facto pode causar maturação tardia da frutose e conseqüentemente diminuição dos rendimentos das culturas [6, 19].

A figura 5 mostra o comportamento dos iões NO_3^- em diferentes pontos de amostragem do rio Infulene.

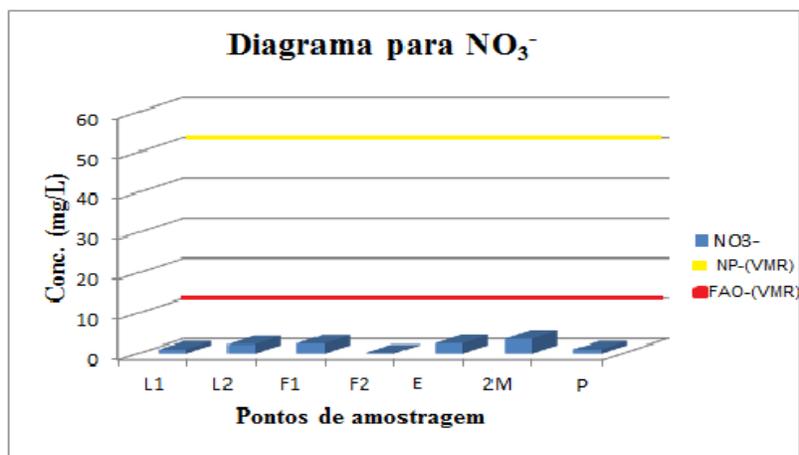


Figura 5: Diagrama de conc. de NO_3^- em diferentes pontos de amostragem do rio.

Da tabela 6 observa-se que houve aumento dos teores de CE e TDS e que não houve praticamente variação do pH ao passar do ponto L1 antes para o ponto L2 depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos e não houve praticamente variação dos parâmetros pH, CE e TDS do

ponto F1 para F2 depois da descarga do eflente da fábrica da Fapacar; observando o diagrama 5 e tabela 6 verifica-se que não houve grande variação do teor dos iões NO_3^- na passagem do ponto L1 para L2 situado depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos, havendo diminuição desses iões do ponto F1 para o ponto F2 depois da descarga do efluente da fábrica da Fapacar.

8.2.2. Carbonatos e Bicarbonatos

A determinação dos iões CO_3^{2-} e HCO_3^- foi efectuada pela conversão da alcalinidade total, dado que foi nula a alcalinidade à fenolftaleína. Tanto a concentração dos CO_3^{2-} como a dos HCO_3^- , foram obtidas com uma precisão muito boa, com valores de %RSD variando de 0.00-3.29% e 0.26-3.46%, respectivamente para as amostras de todos os pontos de colheita ao longo do rio.

Como mostram os diagramas das figuras 6 e 7 observou-se que em termos da qualidade da água do rio Infulene para fins de irrigação, tomando em consideração o teor de CO_3^{2-} , ela não é boa, dado que os resultados estão acima do valor máximo recomendado, segundo as normas da FAO, com maior destaque no ponto P, onde os resultados se encontram muito acima do valor máximo recomendado.

Para HCO_3^- , observou-se que os resultados estão abaixo do valor máximo recomendado pelas normas da FAO, exceptuando no ponto P, em que o resultado se encontra acima do valor máximo recomendado pelas mesmas normas. Portanto, pode-se considerar boa a qualidade da água do rio Infulene para fins de irrigação com base em HCO_3^- , com excepção do ponto P.

Apesar deste facto, o excesso dos iões HCO_3^- e CO_3^{2-} não manifesta grandes riscos de toxicidade para as plantas, afectando apenas na estética das folhas e frutos pela formação de depósitos brancos, o que reduz o valor comercial dos produtos ou provocar a precipitação do cálcio nas tubulações, diminuindo a eficiência de aplicação da água e elevando o risco de maior quantidade de sódio [12].

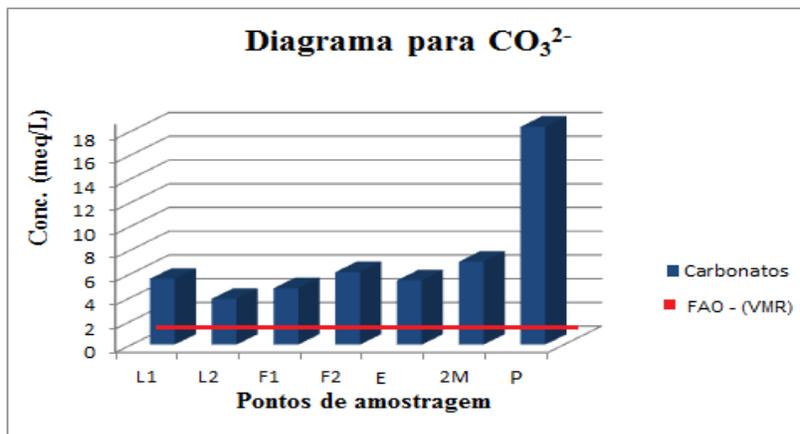


Figura 6: Diagrama de conc. de CO_3^{2-} em diferentes pontos de amostragem do rio

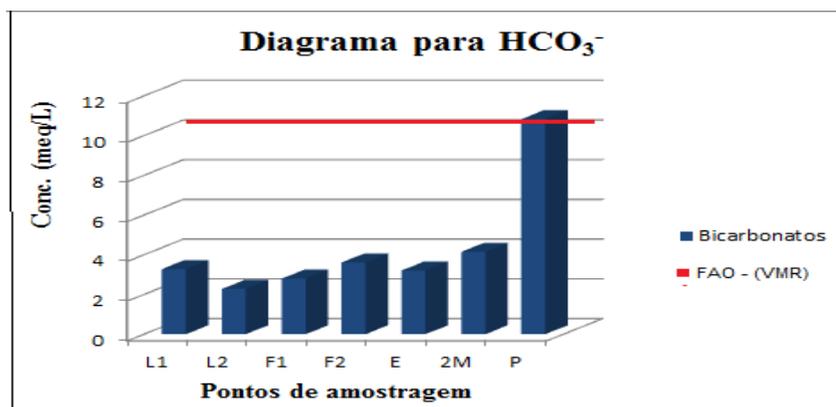


Figura 7: Diagrama de conc. de HCO_3^- em diferentes pontos de amostragem do rio.

Segundo os diagramas das figuras 6 e 7 observa-se que houve uma diminuição dos teores de CO_3^{2-} e HCO_3^- ao passar do ponto L1 antes para L2 depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos e um ligeiro aumento do ponto F1 antes para F2 depois da descarga do efluente da fábrica da Fapacar.

8.2.3. Cloretos

Os cloretos foram determinados por dois métodos, o método mercurimétrico, que usa como titulante o $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e método argentimétrico, que usa como titulante a solução de AgNO_3 .

A precisão dos resultados das amostras para os dois métodos foi muito boa, variando de 0.00-2.79% de %RSD para o método mercurimétrico e de 1.15-3.28% para o método argentimétrico.

Observando os teores de Cl^- ilustrados nos diagramas 8 e 9 e nas tabelas 8 e 9, as águas do rio Infulene não são aptas para irrigação das culturas, pois, segundo as NP os teores de Cl^- estão acima do limite máximo recomendado em todos os pontos de colheita das amostras ao longo do rio. Alto teor de Cl^- na água de irrigação tem como consequências a queimadura ou secagem do tecido foliar das folhas das plantas e normalmente ocorre das pontas das folhas progredindo ao longo das bordas [4].

Apesar deste facto, tomando em conta as normas da FAO, a água do rio Infulene pode ser usada para fins de irrigação utilizando a técnica de irrigação por aspersão, no caso dos pontos L1 e L2, por apresentar grau de restrição moderado e pela técnica de irrigação superficial para todos os pontos, por apresentar graus de restrição de moderado a nenhum como mostra a tabela 1.

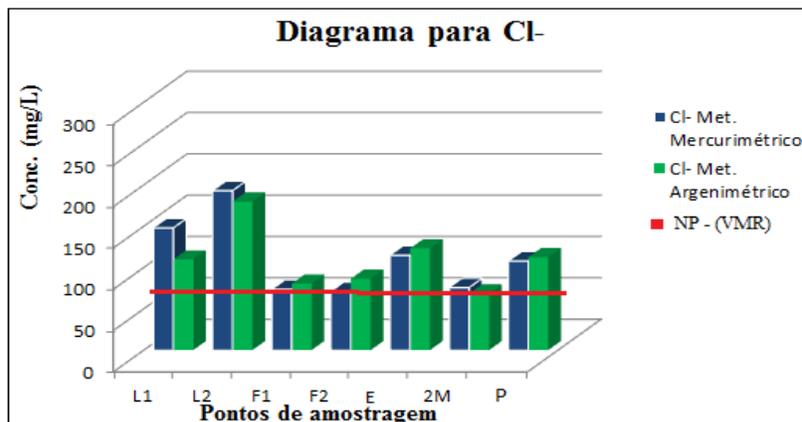


Figura 8: Diagrama de conc. de Cl^- em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas NP para fins de irrigação.

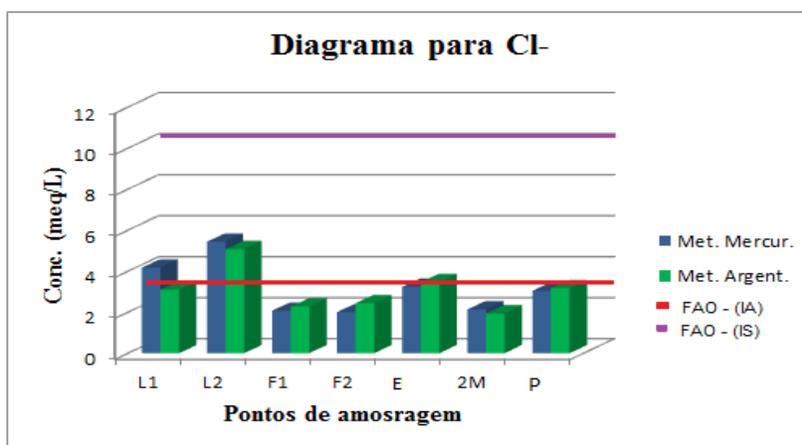


Figura 9: Diagrama de conc. de Cl^- em diferentes pontos de amostragem e os limites das normas da FAO para fins de irrigação.

O teor dos iões Cl^- aumenta ao se passar do ponto L1 antes para L2 depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos e não apresenta grande variação ao se passar do ponto F1 antes para F2 depois da descarga do efluente da fábrica da Fapacar como mostram os diagramas das figuras 8 e 9.

8.2.4. Sulfatos

A determinação de SO_4^{2-} foi efectuada por gravimetria e observou-se que a precisão dos resultados foi de muito boa a boa com %RSD variando de 0.40-8.06 %. Os teores de SO_4^{2-} estão abaixo dos valores limites recomendados pelas normas da FAO bem como para as NP para fins de irrigação. Sendo assim, considera-se que as águas do rio Infulene, segundo o teor de SO_4^{2-} , são aptas para o uso na irrigação.

As figuras 10 e 11 mostram o comportamento dos teores de SO_4^{2-} em diferentes pontos de amostragem e os limites das normas da FAO e NP.

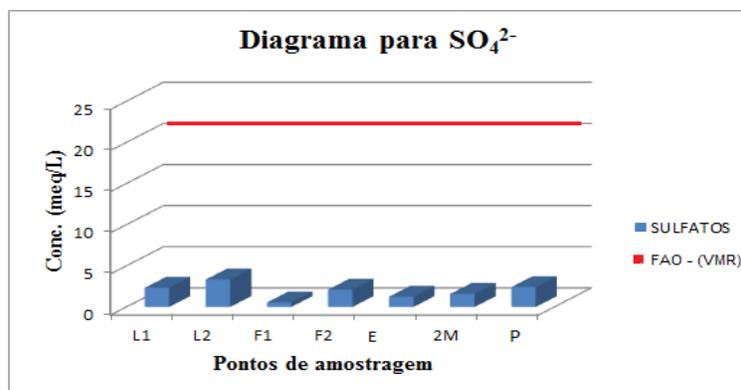


Figura 10: Diagrama de conc. de SO_4^{2-} em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO para fins de irrigação.

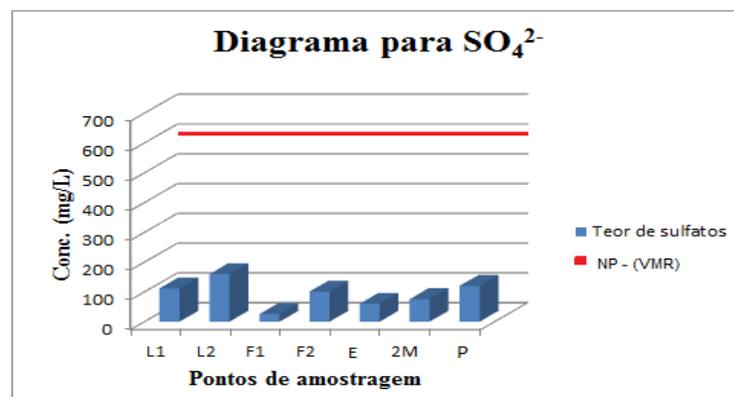


Figura 11: Diagrama de conc. de SO_4^{2-} em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas NP para fins de irrigação.

Analisando os diagramas da figura 11 nota-se que o teor de SO_4^{2-} sofreu um ligeiro aumento ao se passar do ponto L1 antes para L2 depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos e um aumento apreciável do ponto F1 antes para F2 depois da descarga do efluente da fábrica da Fapacar.

8.2.5. Cálcio

O cálcio foi determinado por FAAS nos laboratórios do LEM e IIAM e por complexação com EDTA no LEM. Os resultados foram obtidos com uma precisão muito boa com %RSD variando de 0.33-2.37% nos padrões e 0.75-5.74% nas amostras do rio Infulene para o laboratório do LEM, com exceção do ponto F2 onde a precisão foi menos boa, com %RSD de 11.4% e precisão de muito boa a boa com %RSD variando de 0.36-7.32% nas amostras do mesmo rio para o laboratório do IIAM. Na determinação de Ca por complexação a precisão foi também muito boa, variando de 0.26-2.42%.

Os teores de Ca estão muito abaixo do valor limite recomendado pelas normas da FAO, sendo assim, as águas do rio Infulene segundo o teor de Ca, são aptas para fins de irrigação.

A figura 12 mostra o comportamento dos teores de Ca em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO.

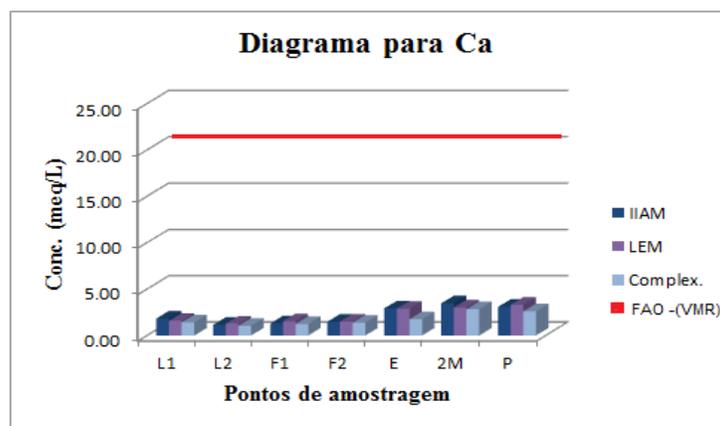


Figura 12: Diagrama de conc. em meq/L de Ca em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO para a irrigação.

Na água do rio Infulene segundo o diagrama 12, o teor de Ca não apresenta grande variação ao passar dos pontos situados antes para os situados depois da descarga dos efluentes da Lusovinhos e Fapacar.

8.2.6. Magnésio

O Mg foi determinado por FAAS nos laboratórios do LEM e IIAM e por volumetria de complexação com EDTA no LEM. Os resultados foram obtidos com uma precisão muito boa com %RSD variando de 0.04-0.40% nos padrões e com uma precisão muito boa a boa com %RSD variando de 2.2-7.32% nas amostras do rio Infulene para o laboratório do LEM e de 4.14-7.34% nas amostras do mesmo rio para o laboratório do IIAM. Tal facto repetiu-se na determinação de Mg por volumetria de complexação com precisão muito boa a boa com %RSD variando de 0.59-8.12%.

A água analisada segundo o teor de Mg é apta para uso na irrigação pois os teores de Mg estão abaixo do valor limite recomendado pelas normas da FAO.

As baixas concentrações de Ca e Mg podem ser explicadas pela própria constituição do solo, pois, as principais fontes são a existência de rochas nas margens ou no fundo do rio e a libertação através de processos de intemperismo (por acção de agentes atmosféricos, mudanças climáticas, temperatura e outros).

O cálcio e o magnésio em concentrações excessivas na água de irrigação podem provocar a precipitação de fertilizantes fosfatados, que podem obstruir tubulações e orifícios de passagem da água.

A figura 13 mostra o comportamento dos teores de Mg em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO.

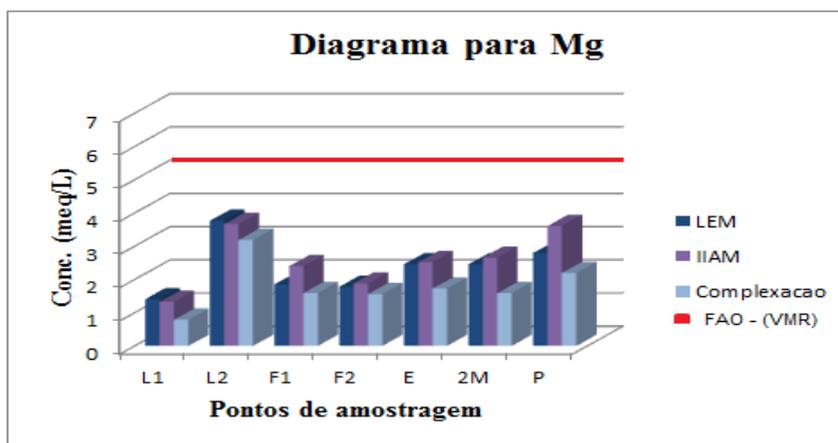


Figura 13: Diagrama de conc. em meq/L de Mg em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo recomendado pelas normas da FAO para fins de irrigação.

Analisando o diagrama da figura 13 nota-se que o teor de Mg aumenta ao se passar do ponto L1 antes para L2 depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos, não havendo grande variação do ponto F1 para F2 depois da descarga do efluente da fábrica da Fapacar.

8.2.7. Ferro

A determinação do ferro foi efectuada em três laboratórios LEM, IIAM e FM por FAAS. A precisão do método foi de muito boa a boa, variando de 0.13-6.46% para o LEM, 0.37-8.39% de %RSD para o laboratório do IIAM e 1.02-8.26% de %RSD para o laboratório da FM. Para os padrões a precisão foi muito boa com %RSD variando de 1.03-546% para o LEM e de 0.21-5,2% para o laboratório da FM. Não foi possível obter % RSD para os padrões no laboratório de IIAM devido aos problemas técnicos (calibração do aparelho).

Segundo as normas da FAO o teor de Fe nas amostras analisadas está acima do limite máximo recomendado para os pontos L1, F1, F2 e P e abaixo do limite máximo para pontos L2, E e 2M. Para as NP e NAS os resultados estão dentro dos limites máximos recomendados podendo-se afirmar, segundo essas normas, que a água do rio Infulene é apta para fins de irrigação.

A toxicidade de Fe é atribuída a um múltiplo estresse nutricional nas plantas. Manifesta-se nas folhas pelo bronzeamento claro das folhas e culminando com a descoloração das folhas velhas do vértice em direcção à base. Pode também levar à indução de deficiências nutricionais ocasionadas pelo revestimento das raízes com óxido de Fe, que reduz a capacidade da planta de absorver nutrientes para o seu desenvolvimento, além da inibição da formação de novas raízes e obstrução do equipamento de irrigação [11].

A figura 14 mostra o comportamento do teor de Fe em diferentes pontos de amostragem e os limites das normas da FAO, NP e NAS.

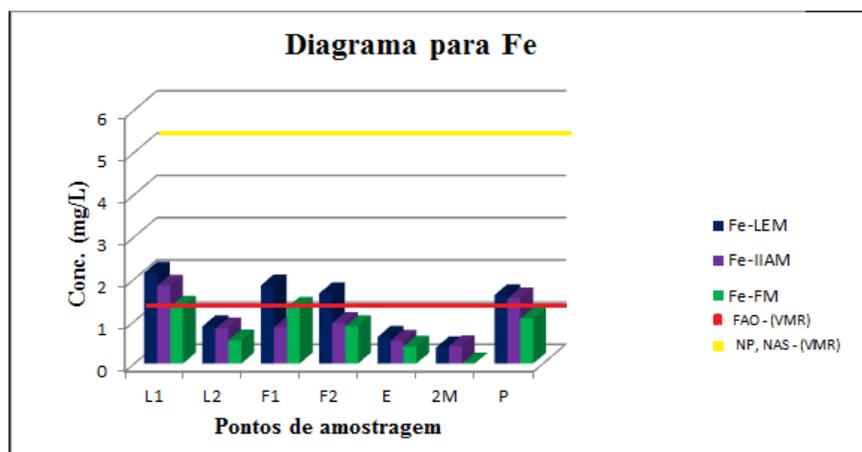


Figura 14: Diagrama de conc. de Fe em diferentes pontos de amostragem e limites máximos recomendados pelas normas da FAO, NP e NAS.

Segundo o diagrama da figura 14 observa-se que o teor de Fe diminui ao se passar do ponto L1 antes para L2 depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos, não havendo grande variação do ponto F1 antes para F2 depois da descarga do efluente da fábrica da Fapacar.

8.2.8. Zinco

A determinação do Zn foi efectuada por FAAS nos laboratórios do LEM, FM e IIAM. Observou-se que as concentrações das amostras encontram-se abaixo do limite de detecção do aparelho do laboratório da FM, do LEM nos pontos L2, E, 2M e P e do laboratório do IIAM nos pontos E, 2M e P.

Os resultados foram obtidos com uma precisão de muito boa a boa, com os valores de %RSD variando de 3.28-7.23%, para o LEM, de 1.43-5.49%, para o laboratório do IIAM e de 1.64-7.90%, para FM, isto para os pontos em que o Zn foi detectado.

Apesar de em concentrações elevadas ser tóxico, causando problemas no crescimento e metabolismo normal das plantas, o zinco é um micronutriente exigido pelas plantas [43].

Os teores de Zn nas amostras estão abaixo dos limites máximos recomendados, segundo as normas da FAO, verificando-se o mesmo facto para as NP e NAS. Portanto, pode-se considerar que a água do rio Infulene é adequada para o uso na irrigação.

A figura 15 mostra o comportamento do teor de Zn em diferentes pontos de amostragem e os limites das normas da FAO, NP e NAS.

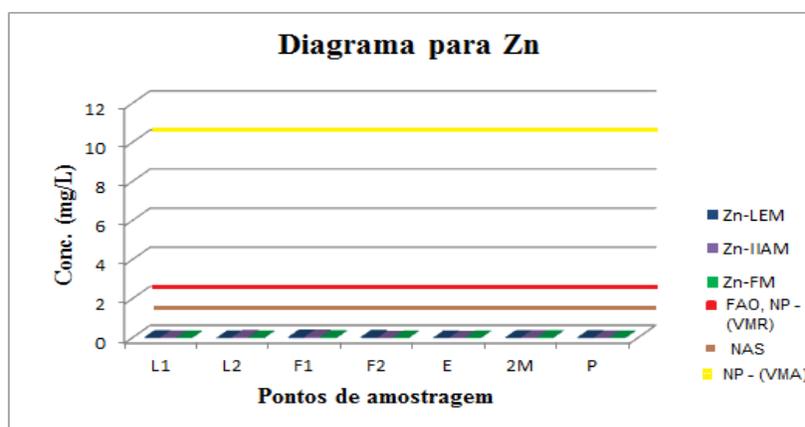


Figura 15: Diagrama de conc. de Zn em diferentes pontos de amostragem e limites máximos recomendados pelas normas da FAO, NP e NAS.

Como mostra a tabela 8 o teor de Zn na água do rio Infulene é muito baixo e não se observa variação na passagem dos pontos situados antes para os situados depois das descargas dos efluentes tanto da fábrica da Lusovinhos como da Fapacar.

A baixa concentração de Zn nos efluentes das fábricas da Lusovinhos e da Fapacar pode ser explicada devido ao uso de produtos como matéria-prima e aditivos isentos de grandes teores de Zn no fabrico de bebidas alcoólicas e papel respectivamente.

8.2.9. Sódio

O sódio foi determinado por FC nos laboratórios do LEM e DQ.

A determinação de Na nas amostras de água do rio Infulene foi efectuada com muito boa precisão nos dois laboratórios, com %RSD variando de 0.10-2.12%, para o laboratório do LEM e de 2.11-5.00%, para o laboratório de DQ.

O teor de Na obtido encontra-se acima do valor máximo recomendado pelas normas da FAO para fins de irrigação; portanto, a água do rio Infulene, segundo o teor de Na, não é apta para o uso na irrigação. Mas este problema pode ser minimizado, aplicando a técnica de irrigação por aspersão, como mostra a tabela 1, pois apresenta grau de restrição moderado.

Alta concentração de Na na água para fins de irrigação pode causar queima das folhas das plantas, que ocorre primeiramente ao longo das bordas externas das folhas. Em plantas sensíveis, a toxicidade do sódio nas folhas é frequentemente verificada em excesso de concentração de 0,25 a 0,50% na base seca [4, 29].

O elevado teor de Na nas águas do rio Infulene pode ser explicado pelo facto do derrame de águas de lavagem de materiais fabris com detergentes, das águas de uso doméstico da população vivendo nos arredores do rio e de esgotos ou por influência das águas da baía de Maputo que se liga a este rio.

A figura 16 mostra o comportamento dos teores de Na em diferentes pontos de amostragem e limites máximos, segundo as normas da FAO.

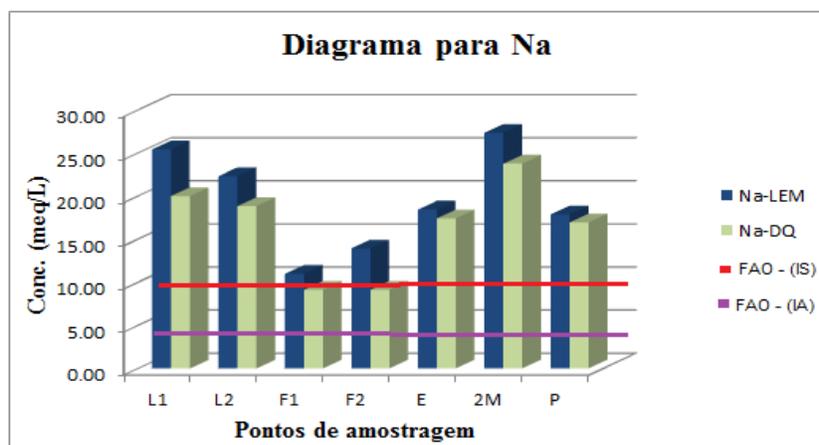


Figura 16: Diagrama de conc. de Na em diferentes pontos de amostragem e limites máximos segundo as normas da FAO.

Dado o diagrama da figura 16 verifica-se que houve ligeira diminuição do teor de Na (DQ) na passagem do ponto L1 antes para o ponto L2 situado depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos e não se nota grande variação do ponto F1 antes para F2 depois da descarga do efluente da Fapacar.

8.2.10. Potássio

O potássio foi determinado pelos métodos de FAAS, com variação de %RSD de 0.10-7.90% no laboratório do LEM devido a um problema técnico (não funcionamento da lâmpada) registado pelo fotómetro de chama e por FC no laboratório do DQ. O teor de K está acima do valor limite recomendado pelas normas da FAO, portanto, a água do rio Infulene segundo o teor de K, não é boa para o uso na irrigação.

O elevado teor de potássio na água é provavelmente devido à rejeição de efluentes contaminados por detergentes usados na limpeza dos equipamentos das fábricas, pela influência de águas residuais provenientes da ETAR ou ainda por lixiviação das terras agrícolas, contendo fertilizantes na base de potássio.

O K é um elemento nutricional muito essencial e não manifesta efeitos tóxicos, mas pode elevar o teor de nutrientes no solo, levando ao crescimento excessivo e prematuro das plantas [18].

A figura 17 mostra o comportamento do teor de K em diferentes pontos de amostragem e o limite máximo da norma da FAO.

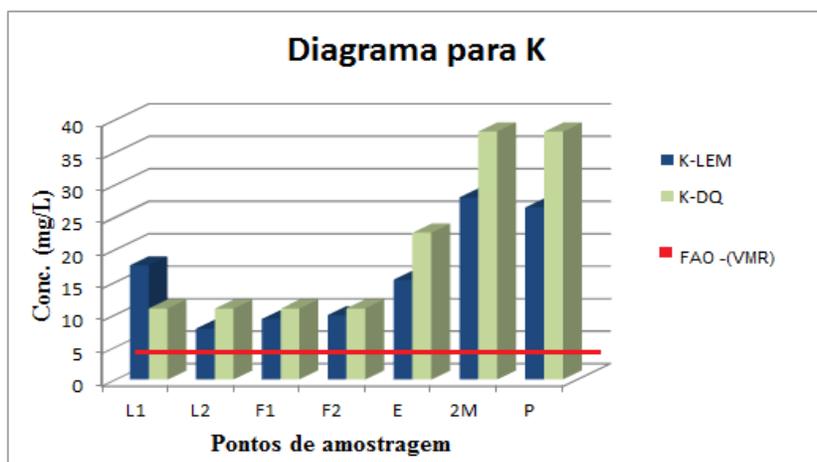


Figura 17: Diagrama de conc. de K em diferentes pontos de amostragem e limite máximo segundo as normas da FAO.

Analisando o diagrama da figura 17 observa-se que houve diminuição do teor de K ao se passar do ponto L1 antes para L2 situado depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos e não houve praticamente variação para pontos da fábrica da Fapacar.

8.2.11. Cobre, Manganês, Chumbo e Demanda Química de Oxigénio

Não são apresentados os diagramas de Cu, Mn e Pb porque os seus teores encontram-se abaixo do limite de detecção e o diagrama de DQO por não existir valor limite disponível nas normas consultadas.

9. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Conclusões

Como resposta aos objectivos traçados, tomando em conta a análise dos resultados e tratamento estatístico dos dados pode-se concluir que:

Foi possível usando métodos clássicos, determinar os teores de HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} e DQO, com muito boa precisão, com valores de %RSD variando de 0.00-8.06% para as amostras em todos os pontos de colheita.

Através do método de FAAS foi possível a determinação de Ca, Mg em dois laboratórios LEM e IIAM, o Fe e o Zn em três laboratórios LEM, IIAM e FM, e Na pelo método FC nos laboratórios do LEM e DQ com bons níveis de precisão. Foi também possível a determinação de K com uma boa precisão, efectuada usando dois métodos FAAS e FC, sendo a primeira no LEM e a segunda no DQ. A precisão dos resultados dos elementos Ca, Mg, Fe, Zn, Na e K nas amostras variou de muito boa a boa, com valores de %RSD entre 0.00 e 8.77%, com excepção do Ca no LEM para o ponto F2 em que a precisão foi menos boa, com %RSD de 11.4%. Os coliformes foram determinados pelo método de membrana filtrante, onde não foram encontrados teores destes nas amostras de água analisadas.

Em relação aos resultados obtidos em diferentes métodos e diferentes laboratórios, a um nível de confiança de 95% não houve diferença significativa entre as médias experimentais dado que $t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}}$ e $F_{\text{cal}} < F_{\text{crit}}$ para os testes t-emparelhado e ANOVA bimodal respectivamente, com a excepção do Ca e Mg entre o método FAAS e volumetria de complexação. As diferenças observadas nos testes estatísticos para Ca e Mg podem ser explicadas pela antiguidade de alguns reagentes usados na determinação por volumetria de complexação.

Em termos de água para fins de irrigação, os resultados dos parâmetros estudados pH, CE, TDS, NO_3^- , NH_4^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca, Mg e Zn satisfazem os limites recomendados pelas normas da FAO o que confere a boa qualidade da água do rio Infulene para fins de irrigação com excepção dos parâmetros CO_3^{2-} e K. Esta observação reflecte-se para as NP no caso de pH, CE, TDS, NO_3^- , Cl^- , Fe, SO_4^{2-} e Zn e da NAS, para o Zn. Para os parâmetros turvação, NO_2^- e DQO em águas para fins de irrigação não foram encontrados valores limites para estes parâmetros nas normas

consultadas pelo que têm valor informativo. Os teores de Cu, Mn e Pb apresentaram-se abaixo do limite de detecção.

Os iões Cl^- apresentam grau de restrição moderado a nenhum quando se aplica a técnica de irrigação por superfície e Na^+ grau de restrição moderado quando aplicada a técnica de irrigação por aspersão, segundo as normas da FAO. O Fe, apesar de se apresentar acima do limite recomendado pelas normas da FAO, está abaixo dos limites recomendados pelas NP e NAS.

Os iões CO_3^{2-} não manifestam grandes efeitos de toxicidade para as plantas, afectando apenas na estética das folhas e frutos das plantas. O K é um elemento nutricional essencial para as plantas que embora acima do limite máximo recomendado pelas normas da FAO, não apresenta efeitos tóxicos para as plantas, mas leva a um crescimento vegetativo rápido e prematuro.

Verificou-se um aumento dos teores dos parâmetros CE, TDS, Cl^- , SO_4^{2-} e Mg, diminuição dos parâmetros Fe, Na, K, CO_3^{2-} e HCO_3^- , matendo-se praticamente invariável os parâmetros pH, Ca e Zn ao se passar do ponto L1 antes para L2 situado depois da descarga do efluente da fábrica da Lusovinhos e uma situação de estabilidade dos teores de pH, CE, TDS, Cl^- , Ca, Mg, Fe, Zn, Na e K, aumento dos parâmetro CO_3^{2-} e HCO_3^- e dos parâmetros NO_3^- e SO_4^{2-} ao se passar do ponto F1 antes para F2 situado depois da descarga do efluente da fábrica da Fapacar. Ao longo do rio, verificou-se uma irregularidade na variação dos teores de todos os parâmetros analisados.

Recomendação

Recomenda-se que a análise da água do rio Infulene se estenda para análise com fins de criação e consumo de animais, pois, muitas pessoas que vivem à beira daquele rio usam a mesma água para criação, principalmente de frangos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALEXEÉV, V. (2000). *Análise Quantitativa*, 3ª Edição, Editora Lopes da Silva, Porto. p. 201.
- [2] ARA SUL- Administração Regional de Águas na zona Sul (2008). *Estado da Qualidade de Água na Região Sul de Moçambique*, disponível em:
<http://www.arasul.co.mz/publ/Normas%20de%20Qualidade%20de%20Agua%20Utilizadas%20na%20Africa%20do%20Sul%20e%20OMS.pdf> acessado em 08/2011.
- [3] ASTM- American Society for Testing and Materials (1977). *Water*, Philadelphia, p 286-288.
- [4] AYERS, R. S., WESTCOT, D. W. (1985). *Water Quality for Agriculture*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, disponível em:
www.fao.org/docrep/003/t0234e/t0234e00.htm acessado em 08/2011.
- [5] BAUDER, T. A., WASKOM, R. M., SUTHERLAND, P. L., DAVIS, J. G. (2011). *Irrigation Water Quality Criteria*, Colorado State University Extension, disponível em:
<http://www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00506.html> acessado em 08/2011.
- [6] BERNARDI, C. C. (2003). *Reuso de Água para Irrigação*, Brasília. p.1, 31, disponível em
<http://mineiro13666.com.br/arquivosnot/arq49c25ab16efdd.pdf> acessado em 9/2011.
- [7] BLUMENTHAL, U. J., MARA, D. D., PEASEY, PALACIOS, A., G. R., STOTT, R. (2000). *Guidelines for the Microbiological Quality of Treated Wastewater used in Agriculture*, Environment and Health, Bulletin of the World Health Organization. Vol. 78 (9). p. 1109-1116.
- [8] BOANA, F. M. (2011). *Estudo da Qualidade da Água dos rios Umbelúzi e Incomáti para fins de Consumo Doméstico e de Irrigação*, Trabalho de Licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo. pp 11- 44.
- [9] CANETE, F., RIOS, A., CASTRO, M. D. L., VALCÁRCEL, M. (1987). *Determination of Analytical Parameters in Drinking Water by Flow Injection Analysis, Part I. Simultaneous Determination of pH, Alkalinity and Total Ionic Concentration*, Analyst, Vol. 112, p. 263-266.
- [10] COSTA, M. (1987). *Métodos de Análise de Água*. Editor Ministério da Saúde, LNHA. p A01, A02, C09, C10, C17 e C20.
- [11] DUARTE, A. P., VOLTAN, R. B. Q., FURLANI, P. R. (1993). *Amarelecimento do Arroz de Sequeiro sob Condições de Encharcamento em Solo de baixa Fertilidade*, VI. Adubação e Nutrição de Plantas, Campinas. p. 141.

- [12] DURMISHI, B. H., ISMAILI, M., SHABANI, A., JUSUFI, S., FEJZULI, X., KOSTOVSKA, M., ABDULI, S. (2008). *The Physical, Physical-Chemical and Chemical Parameters Determination of River Water Shkumbini (Pena) (part A)*, BALWOIS – O hrid, Republic of Macedonia – 27. pp. 4-9.
- [13] KIN, F. D. (1996). *Manual de Estatística Aplicada à Química Analítica*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pp. 4-16.
- [14] GONÇALVES, M. L. S. S. (2001). *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Análise Quantitativa, Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª Edição, Lisboa. p. 96-157.
- [15] HOLZAPFEL, E. A., MARINO, M. A. (2008). *Irrigation in Agriculture*, Encyclopedia of Ecology. Vol.3, SE Jorgensen and B.D Fath (eds.), Elsevier, Oxford, U.K. p. 2033-2039.
- [16] HOGSTRAND, C. (2011). *Zinc, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals*, Fish Physiology, Vol. 31, Part 1. p. 135-200.
- [17] LEITE, V. D., SILVA, J. B. P., SOUSA, J. T., JÚNIOR, G. B. A., SILVA, J. V. do N. (2009). *Estimativa do Potencial de Corrosão e Toxicidade e Ocorrência de Odores Desagradáveis devido às Espécies de Enxofre presentes em Águas Residuais*, 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campina Grande, Brasil. p. 1-6.
- [18] LIMA, M. A. da S. (2005). *Águas Acumuladas em Açudes e Barragens na Região de Santa Maria e Flutuações em seus Atributos Físico Químicos*, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, Santa Maria, RS, Brasil. p. 26, 27,28, 29, 31e 32.
- [19] MICHALSKI, R., KURZYCA, I. (2006). *Determination of Nitrogen Species (Nitrate, Nitrite and Ammonia Ions) in Environmental Samples by Ion Chromatography*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 15, No. 1, 5-18
- [20] MIHAJLOVICH, D., GOMES, F. (1986). *Áreas de Rega: Inventário e Possibilidades Futuras*, Série Terra e Água do Instituto Nacional de Investigação Agronómica, Maputo. p. 14.
- [21] MILLER, J. C., MILLER, J. N. (2006). *Statistics for Analytical Chemistry*, 4th edition, Ellis Horwood Limited, England, p. 114-130.
- [22] NAGARAJA, P., KUMAR, M. S. H. (2002). *Spectrophotometric Determination of Nitrate in Polluted Water using a new Coupling Reagent*, analytical Sciences, The Japan Society for Analytical Chemistry, Vol.18. 355-357
- [23] NARAYANA, B., SUNIL, K. (2009). *A Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite and Nitrate*, Eurasian J. Anal. Chem., Vol. 4 (2), India. p. 204-214.
- [24] NP - Norma Portuguesa. (2000). *Qualidade da Água*, EN ISSO 9963, Lisboa. p. 6,8,9,10,11.

- [25] OKUMURA, F., CAVALHEIRO, É. T. G., NÓBREGA, J. A. (2004). *Experimentos Simples Usando Fotometria de Chama para Ensino de Princípios de Espectrometria Atômica em Cursos de Química Analítica*, Quim. Nova, Vol. 27, No. 5. 832-836.
- [26] OURLEGAT, J. M. G. L., ROSSI, S. C., CHINO, C. E., SCHIAVINATO, M. A., LAGÔA, A. M. M. A. (2007). *Tolerância de Leucaena leucocephala (Lam.) de Wit. ao Metal Pesado Chumbo*, Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre, Vol. 5, supl. 2. 1017-1019.
- [27] PODMORE, C. (2009). *Irrigation Salinity – Causes and Impacts*, State of New South, disponível em: http://www.dpi.nsw.gov.au/_data/assets/pdf_file/0018/310365/Irrigation-salinity-causes-and-impacts.pdf acessado em 9/2011.
- [28] PRABU, P. C. (2009). *Impact of Heavy Metal Contamination of Akaki River of Ethiopia on Soil and Metal Toxicity on Cultivate Vegetable Crops*, Electronic Journal of Environment, Agricultural and Food Chemistry, Ethiopia, Vol. 8 (9), 818-829.
- [29] ROBBINS, J. (1994). *Irrigation Water for Greenhouses and Nurseries*, Agriculture and Natural Resources, University of Arkansas, United States, **FSA6061**.
- [30] SAMBO, R. R. (2010). *Determinação da Qualidade da Água de rega no Rio Infulene*, Trabalho de Licenciatura em ensino de Química, Universidade Pedagógica, Maputo, pp. 11-15; 25-42.
- [31] SAVAIO, N. C. A. (2008). *Determinação dos Metais Pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn) em Águas da Barragem de Massingir na Época seca por Espectrofotometria de Absorção Atômica*, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo. pp 1-11.
- [32] SELF, J. R. (2010). *Domestic Water Quality Criteria*, Colorado State University, disponível em <http://www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00513.html> acessado em 08/2011.
- [33] SERIGIN, I. V., IVANIOV, V. B. (2001). *Physiological Aspects of Cadmium and Lead Toxic Effects on Higher Plants*. Russ. J. Plant. Physiol. Vol. 48. 606-630.
- [34] SHIMADZU Modelo SpectrAA 6800, Plus, Atomic Absorption Spectrophotometry, *Measuring Conditions by Element of Flame Atomic*.
- [35] SILVA, E. C. (2008). *Análise Química Instrumental*. Química Analítica III. Universidade federal da Paraíba – ufpb, Centro de Ciências Exactas e da Natureza - CCEN, Departamento de Química – DQ. p. 92,142.
- [36] SITOIE, T. A. (2008). *Evolução dos Sistemas Agrários no Vale do Infulene, Cidade da Matola, - Província de Maputo: Uma abordagem sistémica*. 4º Congresso Brasileiro de Sistemas, Centro Universitário de Franca Uni-FACEF-SP. p. 6-8.

- [37] STEVENES, D. P., SMOLENAARS, S., KELLY, J. (2008). *Irrigation of Amenity Horticulture with Recycled Water*, A handbook for Irrigation of Amenity Horticulture with recycled Water. p. 10, 40-45.
- [38] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition*, United States of America. pp. 115-351, 749-765.
- [39] TARRAS, M. J., GREENBERG, A. E., HOAK, R. D., RAND, M. C. (1971). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 13^a Edition, American Public Health Association 1015 Eighteenth street, N.W. Washington, D.C. 20036. p. 874-879.
- [40] VOGEL, A. I. (1992). *Análise Química Quantitativa*, 5^a Edição, Editora Guanabara Koogan S.A, RJ. p. 629-649.
- [41] WATKINS, J., STRASZYNSKI, L., SARTORY, D., WYN-JONES, P. (2004). *Routine Techniques for Monitoring Bacterial and Viral Contaminants*, Water Quality Assessment, Encyclopedia of food microbiology. p. 2281-2287.
- [42] WHIPKER, B. (1999) *Irrigation Water Quality for Container-grown Plants*, Commercial Horticulture, Iowa State University Horticulture Guide. p. 2-4.
- [43] WOLFF, G., ASSIS, L. R., PEREIRA, G. C., CARVALHO, J. G., CASTRO, E. M., (2009). *Effects of Zinc Toxicity on Leaves of Salvinia Agriculata Cultivated in Nutrient Solution*, Planta Daninha, Vol. 27, n^o 1. 133-137
- [44] XAGORARAKI, I., KUO, D. (2008). *Water Pollution: Emerging Contaminants Association with Drinking Water*, International Encyclopedia of Public Health, San Diego. p. 539-550.
- [45] ZINATI, G., SHUAI, X. (2005). *Management of Iron in Irrigation Water*, Rutgers Cooperative Research & Extension, State University of New Jersey. p. 1-4.
- [46] http://www.cojamaputo2011.org.mz/index.php?option=com_content&view=article&id=18&Itemid=20 acessado em 03.2012.
- [47] www.bioteecnologia.com.br/revista/bio36/biocatalizadores_36.doc acessado em 05. 2012.
- [48] www.eps.ufsc.br/teses98/glaucia/cap5.html acessado em 05. 2012

ANEXOS

Anexo 1: Preparação de soluções usadas para a análise dos parâmetros

Solução de AgNO₃ 0.1N

Dissolveu-se 1.37g de AgNO₃ num balão de 100 mL e preencheu-se o volume com água destilada. A solução foi conservada num frasco escuro [3].

Solução de CaCO₃ 0.1 M

Pesou-se 10 g de CaCO₃ num copo de 500 mL, humedeceu-se com água destilada, e posteriormente adicionou-se HCl conc. (32%) para dissolver. Transferiu-se a solução para um balão de 1000 mL, e perpez-se o volume com água destilada [10].

Solução de BaCl₂ 10%

Dissolveu-se 10 g de BaCl₂.2H₂O em água destilada e completou-se o volume de 100 mL [3].

Solução de KCN 10%

Pesou-se 10 g de KCN num copo de 400 mL, dissolveu-se com água destilada, transferiu-se para um balão de 100 mL e perpez-se o volume com água destilada (a reacção é endotérmica) [10].

Solução de KMnO₄ a 0.1N

Pesou-se cerca de 1.6 g de KMnO₄, introduziu-se num copo e juntou-se 500 mL de água destilada. Aqueceu-se até a ebulição, que se manteve durante 30 min; filtrou-se depois de se ter deixado repousar durante 24 horas [10].

Solução de NaCl 0.1N

Dissolveu-se 0.584 g de NaCl previamente seco na estufa a uma temperatura de 140 °C em água destilada e dilui-se para 100 mL [3].

Solução de Na₂CO₃ 0.2N

Dissolveu-se 0.265 g de Na₂CO₃ previamente seco na estufa a uma temperatura de 270 °C durante 2 horas e completou-se o volume para 250mL com água destilada [10].

Solução de NaOH 1M

Pesou-se 4.0 g de NaOH num copo de 50 mL, dissolveu-se com água destilada; o copo foi mantido dentro de um recipiente com água fria durante a dissolução (a reacção é exotérmica). Transferiu-se a solução para um balão de 100 mL, e perpez-se o volume com água destilada [10].

Solução de Na₂C₂O₄ 0.01N

Dissolveu-se 1.675g de Na₂C₂O₄, previamente seco na estufa a 110 °C na água destilada, juntou-se cuidadosamente 12.5 mL de H₂SO₄ conc. (d =1.84) preencheu-se o volume de 250 mL com água destilada [10].

Solução de HCl (1:1)

Mediu-se 50 mL da solução de HCl conc. (32%, d=1.19) e adicionou-se a 50 mL de água destilada [10].

Solução de HCl 0.02N

Tomou-se 0.43 mL da solução de HCl conc. (32%, d=1.19) para um balão de 250 mL e perpez-se o volume com água destilada [10].

Solução de HNO₃ 0.3%

Tomou-se 0.3 mL da solução de HNO₃ conc. (55%) para um balão de 100 mL e perpez-se o volume com água destilada [10].

Solução de H₂SO₄ (1:3)

Adicionou-se 25 mL da solução de H₂SO₄ conc. (98%) com cuidado a 75 mL de água destilada [3].

Solução de K 20000 mg/L

Dissolveu-se 1.91g de KCl na água destilada, preencheu-se o volume de 50 mL com água destilada [34].

Solução de lantânio 20000 mg/L

Dissolveu-se 10,69 g de LaCl₃.7H₂O com água destilada, preencheu-se o volume de 250 mL com água destilada [34].

Solução de Na 20000 mg/L

Dissolveu-se 2.54 g de NaCl na água destilada, preencheu-se o volume de 50 mL com água destilada [3].

Solução de EDTA 0.1M

Pesou-se 7,306 g de EDTA num Becker de 200 mL, humedeceu-se com água destilada e posteriormente adicionou-se solução de NaOH. Dissolveu-se agitando com ajuda de uma vareta de vidro. Transferiu-se a solução para um balão de 500 mL, e fez-se o volume com água destilada [10].

Indicador cromato de potássio

Dissolveram-se 1.25 g de K_2CrO_4 numa pequena quantidade de água, adicionou-se $AgNO_3$ até a formação do precipitado cor de tijolo. Deixou-se repousar por 12 h, filtrou-se e diluiu-se o filtrado com água destilada até 25 mL [3].

Indicador fenolftaleína

Dissolveu-se 0.125 g de fenolftaleína em 12.5 mL de etanol a 95% e diluiu-se com água destilada até completar 25 mL. De seguida adicionou-se gota a gota NaOH a 0.01N até o aparecimento da cor rosa clara [10].

Indicador misto verde de bromocresol/vermelho de metilo

Dissolveu-se 0.025 g de cada indicador em 0.75 mL de NaOH a 0.02N e fez-se o volume com água destilada até 50 mL [10].

Anexo 2: Resultados de análises de DQO, Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca e Mg.

As tabelas A2-1 e A2-2 mostram os volumes do titulante- $KMnO_4$ gastos na titulação e os resultados de análises de DQO respectivamente.

Tabela A2-1: Volumes do titulante- $KMnO_4$ gastos na titulação para a determinação de DQO nas amostras de água do rio Infulene em mL

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	7.5	9.4	6.8	5.6	6.6	5.6	8.3
II	7.4	9.5	6.7	5.6	6.7	5.6	8.4
III	7.4	9.4	6.7	5.7	6.6	5.4	8.3

Tabela A2-2: Resultados de análises de DQO nas amostras de água do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	31.10	32.90	22.48	29.33	14.29	13.33	39.9
II	31.00	33.00	22.38	29.33	14.38	13.33	40.0
III	31.00	32.90	22.38	29.43	14.29	13.14	39.9
\bar{x}	31.03	32.93	22.41	29.36	14.32	13.27	39.93

As tabelas A2-3 e A2-4 mostram os volumes do titulante-Hg(NO₃)₂ gastos na titulação e os resultados de análises de Cl⁻ respectivamente.

Tabela A2-3: Volumes do titulante- Hg(NO₃)₂ gastos na titulação para a determinação de Cl⁻ nas amostras de água do rio Infulene em mL

Réplicas	Branco	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	0.1	4.3	5.5	2.1	2.1	3.3	2.3	3.2
II	0.1	4.3	5.5	2.2	2.1	3.4	2.2	3.1
III	0.1	4.2	5.6	2.2	2.1	3.3	2.2	3.1

Tabela A2-4: Resultados de análises de Cl⁻ nas amostras de água do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	149.1	191.7	71.0	71.0	113.6	78.1	110.1
II	149.1	191.7	74.6	71.0	117.2	74.6	106.5
III	145.6	195.3	74.6	71.0	113.6	74.6	106.5
\bar{x}	147.9	192.9	73.4	71.0	114.8	75.7	107.7

As tabelas A2-5 e A2-6 mostram os volumes do titulante-AgNO₃ gastos na titulação e os resultados de análises de Cl⁻ respectivamente.

Tabela A2-5: Volumes do titulante-AgNO₃ gastos na titulação para a determinação de Cl⁻ nas amostras de água do rio Infulene em mL

Réplicas	Branco	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
	V ₁	V ₂						
I	0.2	4.0	5.1	2.4	2.6	3.4	1.9	3.1
II	0.2	3.9	5.1	2.4	2.5	3.3	2.0	3.1
III	0.2	4.0	5.2	2.5	2.5	3.3	1.9	3.2

V₁- volume (mL) do titulante gasto na titulação do branco ; V₂- volume (mL) do titulante gasto na titulação da amostra.

Tabela A2-6: Resultados de análises de Cl⁻ das amostras de água do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	134.9	174.0	78.1	81.7	113.6	60.4	102.1
II	131.4	174.0	78.1	85.2	110.1	63.9	102.1
III	134.9	177.5	81.7	85.2	110.1	60.4	106.5
\bar{x}	133.7	175.2	79.3	84.0	111.2	61.6	103.6

As tabelas A2-7, A2-8 e A2-9 mostram os volumes do titulante-HCl gastos na titulação e resultados de análises de CO₃²⁻ e HCO₃⁻.

Tabela A2-7: Volumes do titulante-HCl gastos na titulação para a determinação de CO₃²⁻ e HCO₃⁻ nas amostras de água do rio Infulene em mL

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	3.2	2.4	2.8	3.8	3.3	4.3	11.1
II	3.4	2.3	2.9	3.6	3.3	4.2	11.0
III	3.4	2.3	2.9	3.7	3.3	4.2	11.0

Tabela A2-8: Resultados de análises de CO₃²⁻ nas amostras de água do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	160.0	120.0	137.5	187.5	165.0	212.5	552.5
II	170.0	112.5	145.0	180.0	162.5	210.0	550.0
III	170.0	115.0	145.0	182.5	162.5	210.0	550.0
\bar{x}	166.7	115.8	142.5	183.3	162.5	210.0	550.8

Tabela A2-9: Resultados de análises de HCO_3^- nas amostras de água do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	192.0	144.0	165.0	225.0	198.0	255.0	663.0
II	204.0	135.0	174.0	216.0	195.0	252.0	660.0
III	204.0	138.0	174.0	219.0	195.0	252.0	660.0
\bar{x}	200.0	139.0	171.0	220.0	196.0	253.0	661.0

As tabelas A2-10 e A2-11 mostram os volumes de EDTA gastos e os resultados da determinação de Ca por volumetria de complexação.

Tabela A2-10: Volumes de EDTA gastos na determinação de Ca por volumetria de complexação em mL

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	28.2	20.8	25.1	27.5	17.0	28.4	25.9
II	28.2	21.2	24.3	28.0	17.1	28.4	26.3
III	28.4	21.2	24.3	27.4	18.2	27.9	26.3
f_d	200	200	200	200	400	400	400

Tabela A2-11: Resultados de análises de Ca por volumetria de complexação nas águas do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	28.2	20.8	25.1	27.5	54.0	56.8	51.8
II	28.2	21.2	24.3	28.0	54.2	56.8	52.6
III	28.4	21.2	24.3	27.4	56.4	55.8	52.6
\bar{x}	28.3	21.0	24.6	27.6	54.8	56.5	52.3

A tabela A2-12 mostra os volumes de EDTA gastos na determinação de Ca+Mg por volumetria de complexação.

Tabela A2-12: Volumes de EDTA gastos na determinação de Ca+Mg por volumetria de complexação em mL

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	47.4	59.8	62.9	65.8	49.4	66.7	54.2
II	47.4	59.9	63.3	65.8	47.6	66.7	52.3
III	47.3	59.8	63.4	64.9	48.9	66.9	54.2

As tabelas A2-13 e A2-14 mostram os volumes de EDTA gastos e os resultados da determinação de Mg por volumetria de complexação.

Tabela A2-13: Volumes de EDTA gastos na determinação de Mg por volumetria de complexação em mL

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	19.2	39.0	37.8	38.3	32.4	38.3	28.3
II	19.2	38.7	39.0	37.8	30.5	38.3	26.0
III	18.9	38.6	39.1	37.5	30.7	39.0	25.9
f_d	100	200	100	100	100	100	200

Tabela A2-14: Resultados de análises de Mg por volumetria de complexação nas águas do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	9.6	39.0	18.9	19.2	14.4	19.2	28.3
II	9.6	38.7	19.5	18.9	15.3	19.2	26.0
III	9.5	38.6	19.6	18.8	15.4	19.5	25.9
\bar{x}	9.6	38.8	19.3	18.9	15.3	19.3	26.7

As tabelas A2-15 e A2-16 mostram as massas de BaSO₄ e os resultados das análises de SO₄²⁻.

Tabela A2-15: Massas de BaSO₄ na determinação de SO₄²⁻ nas amostras de água do rio Infulene em gramas

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	0.0269	0.0388	0.0063	0.0245	0.0145	0.0186	0.0293
II	0.0274	0.0383	0.0062	0.0247	0.0149	0.0189	0.0272
III	0.0269	0.0395	0.0064	0.0245	0.0147	0.0181	0.0292

Tabela A2-16: Resultados das análises de SO₄²⁻ nas amostras de água do rio Infulene em mg/L

Réplicas	L1	L2	F1	F1	E	2M	P
I	110.7	159.7	25.9	100.8	59.7	76.5	120.6
II	112.8	157.6	25.5	101.6	61.3	77.8	111.9
III	110.7	162.5	26.3	100.8	60.5	74.5	120.2
\bar{x}	111.8	160.1	26.1	101.1	60.1	76.2	116.3

Anexo 3: Preparação de soluções-padrão de Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb Na e K

As tabelas A3-1 a A3-6 apresentam os resumos das preparações de soluções-padrão de Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, Pb, Na e K para leituras no FAAS e FC.

Tabela A3-1: Preparação de soluções-padrão de Ca

Soluções	Conc. (mg/L)	V(mL) de solução-padrão de Ca	V _{La³⁺} (mL)	V _{final} (mL)
Branco	0.00	0.00	3.00	50
Padrão	2.00	2.00	3.00	50
Padrão	4.00	4.00	3.00	50
Padrão	8.00	8.00	3.00	50
Padrão	10.00	10.00	3.00	50

Tabela A3-2: Preparação de soluções-padrão de Mg

Soluções	Conc. (mg/L)	V(mL) da solução-padrão de Mg	V _{La³⁺} (mL)	V _{final} (mL)
Branco	0.00	0.00	3.00	50
Padrão	0.50	0.50	3.00	50
Padrão	1.00	1.00	3.00	50
Padrão	1.50	1.50	3.00	50
Padrão	2.00	2.00	3.00	50
Padrão	2.50	2.50	3.00	50

Tabela A3-3: Preparação de soluções-padrão de Fe, Zn e Cu

Soluções	Conc. (mg/L)	V(mL) da solução-padrão de Fe, Cu e Zn	V _{HClconc} (mL)	V _{final} (mL)
Fe				
Branco	0.00	0.00	0.5	50
Padrão	0.50	0.50	0.5	50
Padrão	1.00	1.00	0.5	50
Padrão	1.50	1.50	0.5	50
Padrão	2.00	2.00	0.5	50
Padrão	2.50	2.50	0.5	50
Zn				
Branco	0.00	0.00	0.5	50
Padrão	0.10	0.50	0.5	50
Padrão	0.20	1.00	0.5	50
Padrão	0.30	1.50	0.5	50
Padrão	0.40	2.00	0.5	50
Padrão	0.50	2.50	0.5	50
Cu				
Branco	0.00	0.00	0.5	50
Padrão	1.00	0.50	0.5	50
Padrão	2.00	1.00	0.5	50
Padrão	4.00	1.50	0.5	50

Tabela A3-4: Preparação de soluções-padrão de Pb e Mn

Soluções	Conc. (mg/L)	V(mL) de solução-padrão de Pb e Mn	V _{HClconc} (mL)	V _{final} (mL)
Pb				
Branco	0.00	0.00	0.5	50
Padrão	2.50	2.50	0.5	50
Padrão	5.00	5.00	0.5	50
Padrão	10.00	10.00	0.5	50
Mn				
Branco	0.00	0.00	0.5	50
Padrão	1.00	1.00	0.5	50
Padrão	3.00	3.00	0.5	50
Padrão	5.00	5.00	0.5	50

Tabela A3-5: Preparação de soluções-padrão de Na

Soluções	Conc. (mg/L)	V (mL) de solução-padrão de Na	V _{KCl} (mL)	V _{final} (mL)
Branco	0.00	0.00	2.5	50
Padrão	20.00	10.00	2.5	50
Padrão	40.00	20.00	2.5	50
Padrão	60.00	30.00	2.5	50
Padrão	80.00	40.00	2.5	50
Padrão	100.00	50.00	2.5	50

Tabela A3-6: Preparação de soluções-padrão de K

Soluções	Conc. (mg/L)	V (mL) de solução-padrão de K	V _{NaCl} (mL)	V _{final} (mL)
Branco	0.00	0.00	2.5	50
Padrão	20.00	10.00	2.5	50
Padrão	40.00	20.00	2.5	50
Padrão	60.00	30.00	2.5	50
Padrão	80.00	40.00	2.5	50
Padrão	100.00	50.00	2.5	50

Anexo 4: Curvas de calibração de Ca e resultados de leituras de padrões e amostras

As tabelas A4-1 e A4-2 mostram as concentrações de Ca nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas com os respectivos %RSD e a figura A4-a mostra a curva de calibração de Ca para o laboratório do LEM.

Tabela A4-1: Valores de concentrações, absorvâncias para a curva de calibração de Ca e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0090	1.31
Padrão 1	2.00	0.0700	0.59
Padrão 2	4.00	0.1312	0.30
Padrão 3	8.00	0.2712	0.33
Padrão 4	10.0	0.3212	2.37

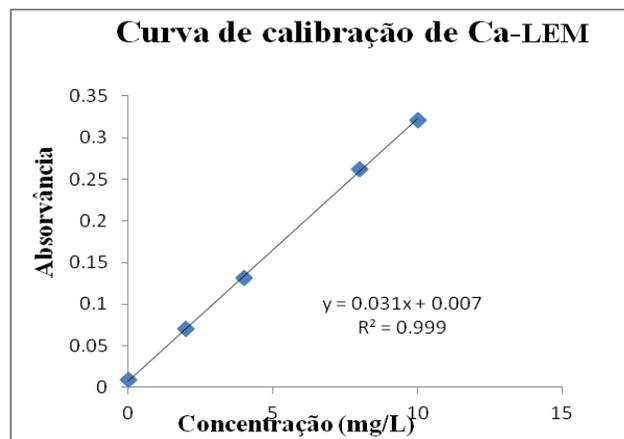


Fig. A4-a: Curva de calibração de Ca - LEM

Tabela A4-2: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Ca nas amostras e respectivos factores de diluição e %RSD.

Ca-LEM						
Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	fd	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)	%RSD
L1	I	100	5	0.2230	6.97	0.44
	II	100	5	0.2103	6.48	0.20
	III	100	5	0.2134	6.57	0.33
L2	I	100	5	0.1694	5.22	0.63
	II	100	5	0.1700	5.24	0.62
	III	100	5	0.1616	4.98	0.48
F1	I	100	5	0.2070	6.38	0.41
	II	100	5	0.1876	5.78	1.17
	III	100	5	0.2009	6.26	1.29
F2	I	100	5	0.1992	6.20	3.42
	II	100	5	0.2098	6.46	0.34
	III	100	5	0.2044	6.29 ₅	0.28
E	I	100	10	0.1858	5.72	0.11
	II	100	10	0.1870	5.76	0.72
	III	100	10	0.1886	5.80	0.26
2M	I	100	10	0.1950	6.01	0.18
	II	100	10	0.1979	6.09 ₅	0.29
	III	100	10	0.1958	6.03	0.61
P	I	100	10	0.2110	6.49 ₉	0.03
	II	100	10	0.2156	6.64	0.29
	III	100	10	0.2192	6.75	0.48

As tabelas A4-3 e A4-4 mostram as concentrações de Ca nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas e a figura A4-b mostra a curva de calibração de Ca para o laboratório do IIAM.

Tabela A4-3: Dados de concentrações e absorvâncias para a curva de calibração de Ca.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0092
Padrão 1	2.00	0.0449
Padrão 2	4.00	0.0885
Padrão 3	8.00	0.1223
Padrão 4	10.0	0.1940

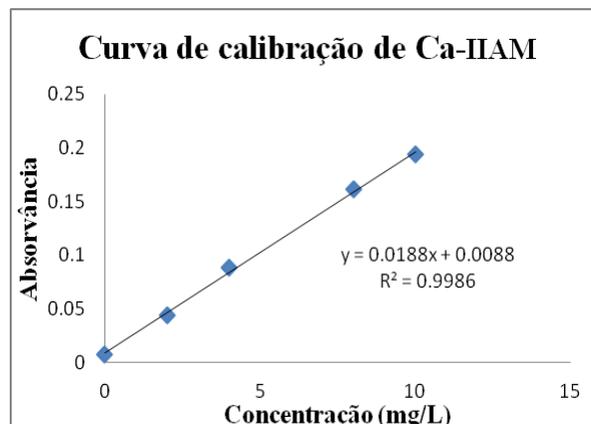


Fig. A4-b: Curva de calibração de Ca - IIAM

Tabela A4-4: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Ca nas amostras e respectivo f_d .

Ca-IIAM					
Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	f_d	Absorvâncias	Conc. lida (mg/L)
L1	I	100	5	0.1222	7.35
	II	100	5	0.1382	7.23
	III	100	5	0.1522	8.01
L2	I	100	5	0.0903	4.57
	II	100	5	0.0946	4.81
	III	100	5	0.0881	4.45
F1	I	100	5	0.1040	5.34
	II	100	5	0.0979	4.99
	III	100	5	0.1023	5.24
F2	I	100	5	0.0885	4.47
	II	100	5	0.1156	5.98
	III	100	5	0.1129	5.83
E	I	100	10	0.1093	5.63
	II	100	10	0.1129	5.83
	III	100	10	0.1178	6.10
2M	I	100	10	0.1216	6.31
	II	100	10	0.1224	6.96
	III	100	10	0.1122	5.79
P	I	100	10	0.1039	5.77
	II	100	10	0.1158	5.99
	III	100	10	0.1227	6.37

Anexo 5: Curvas de calibração de Mg e resultados de leituras de padrões e amostras

As tabelas A5-1 e A5-2 mostram as concentrações de Mg nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas com os respectivos %RSD e a figura A5-a mostra a curva de calibração de Mg para o laboratório do LEM.

Tabela A5-1: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Mg e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0037	3.82
Padrão 1	0.50	0.2092	0.10
Padrão 2	0.10	0.3705	0.42
Padrão 3	0.15	0.5140	0.04
Padrão 4	0.20	0.6684	0.15
Padrão 5	0.25	0.7982	0.40

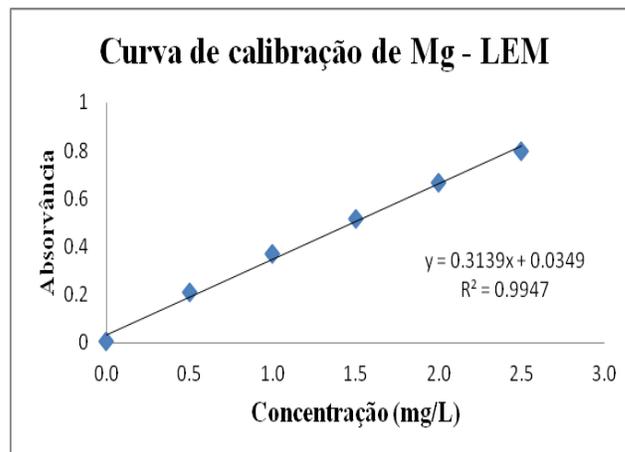


Fig. A5-a: Curva de calibração de Mg - LEM

Tabela A5-2: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Mg nas amostras e respectivos f_d e %RSD.

Mg-LEM						
Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)	%RSD
L1	I	100	20	0.2653	0.74	0.72
	II	100	20	0.2994	0.85	0.03
	III	100	20	0.3266	0.93	0.68
L2	I	100	20	0.7542	2.30	0.10
	II	100	20	0.7390	2.25	0.12
	III	100	20	0.7599	2.32	0.02
F1	I	100	20	0.3648	1.06	0.32
	II	100	20	0.4132	1.21	0.11
	III	100	20	0.5444	1.63	0.14
F2	I	100	20	0.3568	1.03	0.06
	II	100	20	0.4180	1.23	0.17
	III	100	20	0.3557	1.03	0.44
E	I	100	20	0.4745	1.41	0.24
	II	100	20	0.5292	1.58	0.17
	III	100	20	0.5017	1.49	0.04
2M	I	100	20	0.4769	1.42	0.15
	II	100	20	0.5007	1.49	0.16
	III	100	20	0.5258	1.57	0.09
P	I	100	20	0.5802	1.74	0.10
	II	100	20	0.5584	1.68	0.27
	III	100	20	0.5617	1.69	0.03

As tabelas A5-3 e A5-4 mostram as concentrações de Mg nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas e a figura A5-b mostra a curva de calibração de Mg para o laboratório do IIAM.

Tabela A5-3: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Mg.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0101
Padrão 1	0.50	0.1064
Padrão 2	0.10	0.1852
Padrão 3	0.15	0.2727
Padrão 4	0.20	0.3620
Padrão 5	0.25	0.4161

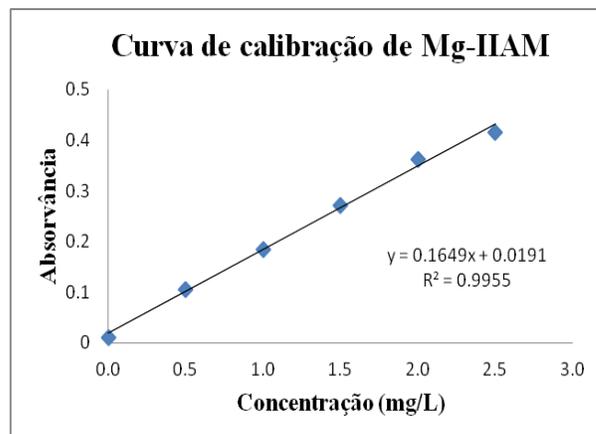


Fig. A5-b: Curva de calibração de Mg - IIAM

Tabela A5-4: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Mg nas amostras e respectivo f_d

Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)
L1	I	100	20	0.1500	0.79 ₉
	II	100	20	0.1446	0.77
	III	100	20	0.2102	1.17
L2	I	100	20	0.3965	2.30
	II	100	20	0.2438	1.37
	III	100	20	0.4062	2.36
F1	I	100	20	0.2107	1.17
	II	100	20	0.2358	1.32
	III	100	20	0.3775	2.19
F2	I	100	20	0.1912	1.05
	II	100	20	0.2176	1.21
	III	100	20	0.2109	1.17
E	I	100	20	0.2839	1.61
	II	100	20	0.2707	1.54
	III	100	20	0.2547	1.44
2M	I	100	20	0.2830	1.61
	II	100	20	0.2657	1.50
	III	100	20	0.3045	1.74
P	I	100	20	0.3777	2.19
	II	100	20	0.3973	2.31
	III	100	20	0.3611	2.09

Anexo 6: Curvas de calibração de Fe e resultados de leituras de padrões e amostras

As tabelas A6-1 e A6-2 mostram as concentrações de Fe nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas com os respectivos %RSD e a figura A6-a mostra a curva de calibração de Fe para o laboratório do LEM.

Tabela A6-1: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Fe e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0029	9.75
Padrão 1	0.50	0.0116	5.46
Padrão 2	0.10	0.0182	4.26
Padrão 3	0.15	0.0272	3.12
Padrão 4	0.20	0.0336	4.63
Padrão 5	0.25	0.0411	1.03

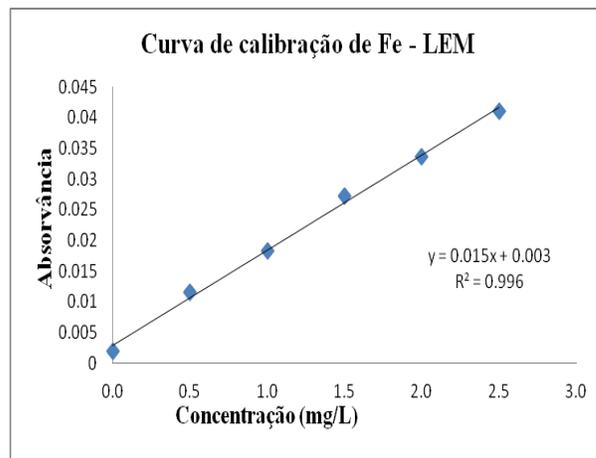


Fig. A6-a: Curva de calibração de Fe - LEM

Tabela A6-2: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Fe nas amostras e respectivos f_d e %RSD.

Fe-LEM						
Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)	%RSD
L1	I	100	1	0.0310	1.97	8.47
	II	100	1	0.0364	2.29	0.72
	III	100	1	0.0354	2.08	1.59
L2	I	100	1	0.0146	0.84	4.93
	II	100	1	0.0154	0.89	4.65
	III	100	1	0.0156	0.90	6.87
F1	I	100	1	0.0155	2.05	2.42
	II	100	1	0.0297	1.85	0.89
	III	100	1	0.0297	1.40	7.10
F2	I	100	1	0.0280	1.78	8.13
	II	100	1	0.0275	1.70	0.49
	III	100	1	0.0251	1.54	0.00
E	I	100	1	0.0129	0.73	7.07
	II	100	1	0.0116	0.72	10.4
	III	100	1	0.0114	0.69	2.39
2M	I	100	1	0.0074	0.36	1.39
	II	100	1	0.0081	0.44	1.52
	III	100	1	0.0076	0.37	8.82
P	I	100	1	0.0249	1.52	5.16
	II	100	1	0.0267	1.65	6.54
	III	100	1	0.0273	1.69	2.42

As tabelas A6-3 e A6-4 mostram as concentrações de Fe nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas e a figura A6-b mostra a curva de calibração de Fe para o laboratório do IIAM.

Tabela A6-3: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Fe.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0019
Padrão 1	0.50	0.0093
Padrão 2	0.10	0.0156
Padrão 3	0.15	0.0241
Padrão 4	0.20	0.0303
Padrão 5	0.25	0.0395

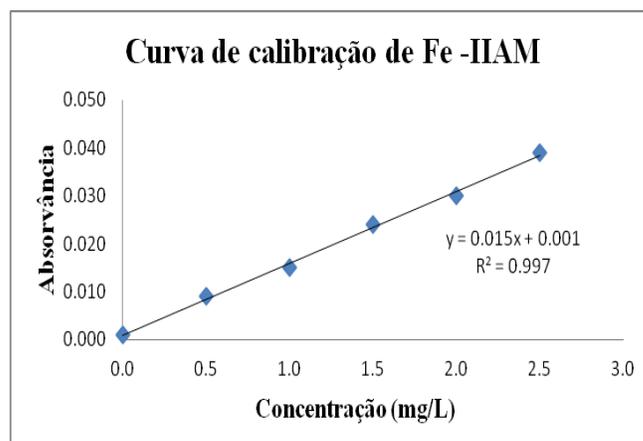


Fig. A6-b: Curva de calibração de Fe - IIAM

Tabela A6-4: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Fe nas amostras e respectivo f_d

Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)
L1	I	100	1	0.0113	1.69
	II	100	1	0.0309	1.99 ₆
	III	100	1	0.0320	2.07
L2	I	100	1	0.0136	0.84
	II	100	1	0.0115	0.70
	III	100	1	0.0139	0.86
F1	I	100	1	0.0108	0.66
	II	100	1	0.0136	0.84
	III	100	1	0.0159	0.99
F2	I	100	1	0.0139	0.86
	II	100	1	0.0147	0.91
	III	100	1	0.0153	0.95
E	I	100	1	0.0095	0.57
	II	100	1	0.0109	0.66
	III	100	1	0.0086	0.50
2M	I	100	1	0.0070	0.40
	II	100	1	0.0073	0.42
	III	100	1	0.0061	0.34
P	I	100	1	0.0275	1.76
	II	100	1	0.0241	1.54
	III	100	1	0.0221	1.40

As tabelas A6-5 e A6-6 mostram as concentrações de Fe nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas com os respectivos %RSD e a figura A4-c mostra a curva de calibração de Fe para o laboratório do FM.

Tabela A6-5: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Fe e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0057	0.00
Padrão 1	0.50	0.0463	5.20
Padrão 2	1.50	0.1379	2.70
Padrão 3	2.50	0.2101	0.80

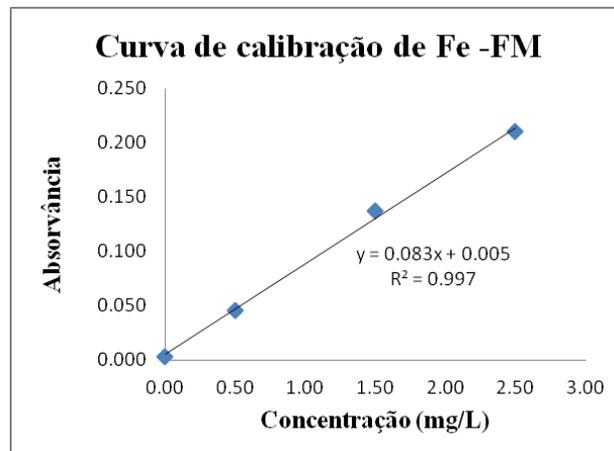


Fig. A6-c: Curva de calibração de Fe - FM

Tabela A6-6: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Fe nas amostras e respectivos f_d e RSD.

Fe – FM						
Amostra	Réplicas	Volume final	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)	%RSD
L1	I	100	1	0.1253	1.45	2.26
	II	100	1	0.1069	1.23	6.48
	III	100	1	0.0827	0.94	4.28
L2	I	100	1	0.0582	0.64	5.20
	II	100	1	0.0493	0.53	6.09
	III	100	1	0.0453	0.49	2.04
F1	I	100	1	0.1309	1.52	5.10
	II	100	1	0.1061	1.22	4.49
	III	100	1	0.0807	0.91	6.01
F2	I	100	1	0.0539	0.65	8.82
	II	100	1	0.0786	0.89	2.65
	III	100	1	0.0623	0.69	2.23
E	I	100	1	0.0394	0.42	3.52
	II	100	1	0.0375	0.39	7.60
	III	100	1	0.0365	0.38	7.95
2M	I	100	1	0.0050	0.00	---
	II	100	1	0.0050	0.00	---
	III	100	1	0.0050	0.00	---
P	I	100	1	0.0725	0.81	4.86
	II	100	1	0.0887	1.01	9.83
	III	100	1	0.0966	1.10	5.70

Anexo 7: Curvas de calibração de Zn e resultados de leituras de padrões e amostras

As tabelas A7-1 e A7-2 mostram as concentrações de Zn nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas com os respectivos %RSD e a figura A7-a mostra a curva de calibração de Zn para o laboratório do LEM.

Tabela A7-1: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Zn e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0019	0.00
Padrão 1	1.00	0.0158	4.04
Padrão 2	3.00	0.0480	1.92
Padrão 3	5.00	0.0763	1.48

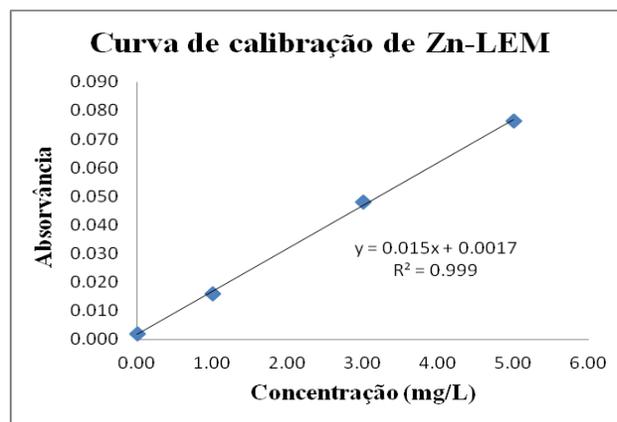


Fig. A7-a: Curva de calibração de Zn - LEM

Tabela A7-2: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Zn nas amostras e respectivos f_d e RSD.

Zn-LEM						
Amostra	Réplicas	Volume final	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)	%RSD
L1	I	100	1	0.0017	0.05	4.09
	II	100	1	0.0015	0.03	3.34
	III	100	1	0.0015	0.04	5.86
L2	I	100	1	0.0011	0.01	8.66
	II	100	1	0.0011	0.01	1.47
	III	100	1	0.0011	0.04	3.07
F1	I	100	1	0.0019	0.05	4.35
	II	100	1	0.0019	0.06	3.10
	III	100	1	0.0020	0.07	2.26
F2	I	100	1	0.0016	0.04	4.89
	II	100	1	0.0016	0.04	3.89
	III	100	1	0.0017	0.05	5.40
E	I	100	1	0.0015	0.04	5.03
	II	100	1	0.0013	0.02	4.11
	III	100	1	0.0012	0.01	6.58
2M	I	100	1	0.0015	0.03	2.65
	II	100	1	0.0014	0.03	2.60
	III	100	1	0.0015	0.04	2.40
P	I	100	1	0.0014	0.02	4.23
	II	100	1	0.0016	0.04	5.22
	III	100	1	0.0015	0.03	2.72

As tabelas A7-3 e A7-4 mostram as concentrações de Zn nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas e a figura A7-b mostra a curva de calibração de Zn para o laboratório do IIAM.

Tabela A7-3: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Zn

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0010
Padrão 1	1.00	0.0082
Padrão 2	3.00	0.0240
Padrão 3	5.00	0.0410

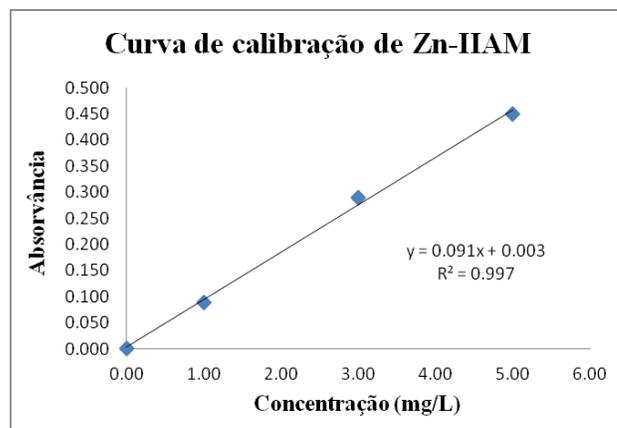


Fig. A7-b: Curva de calibração de Zn - IIAM

Tabela A7-4: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Zn nas amostras e respectivo f_d .

Amostra	Réplicas	Volume final	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)
L1	I	100	1	0.0038	0.02
	II	100	1	0.0039	0.02
	III	100	1	0.0039	0.02
L2	I	100	1	0.0071	0.06
	II	100	1	0.0068	0.05
	III	100	1	0.0081	0.07
F1	I	100	1	0.0067	0.05
	II	100	1	0.0070	0.05
	III	100	1	0.0073	0.06
F2	I	100	1	---	---
	II	100	1	---	---
	III	100	1	---	---
E	I	100	1	---	---
	II	100	1	---	---
	III	100	1	---	---
2M	I	100	1	---	---
	II	100	1	---	---
	III	100	1	---	---
P	I	100	1	---	---
	II	100	1	---	---
	III	100	1	---	---

--- não detectado

As tabelas A7-5 e A7-6 mostram as concentrações de Zn nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas com os respectivos %RSD e a figura A7-c mostra a curva de calibração de Zn para o laboratório do FM.

Tabela A7-5: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Zn e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0013	0.00
Padrão 1	1.00	0.0974	1.00
Padrão 2	3.00	0.3227	1.00
Padrão 3	5.00	0.4861	2.00

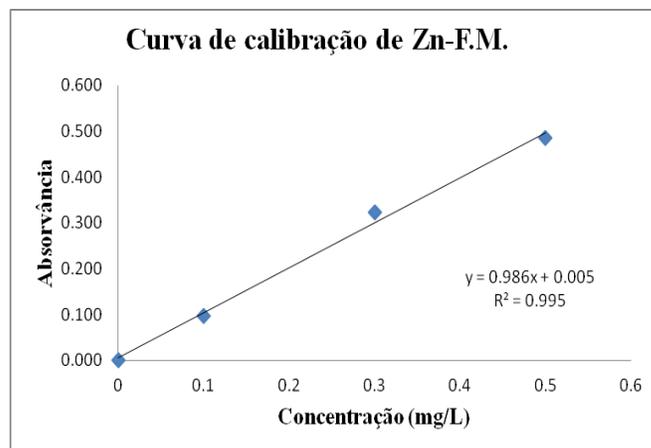


Fig. A7-c: Curva de calibração de Zn - FM

Tabela A7-6: Concentrações e absorvâncias médias lidas de Zn nas amostras e respectivos f_d e %RSD.

Amostra	Réplicas	Volume final	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)	%RSD
L1	I	100	1	0.0336	0.03	5.40
	II	100	1	0.0434	0.04	2.60
	III	100	1	0.0336	0.03	4.23
L2	I	100	1	---	---	---
	II	100	1	---	---	---
	III	100	1	---	---	---
F1	I	100	1	0.0760	0.07	2.40
	II	100	1	0.0651	0.06	4.23
	III	100	1	0.0761	0.07	6.58
F2	I	100	1	0.0474	0.04	3.81
	II	100	1	0.0464	0.04	2.60
	III	100	1	0.0543	0.05	2.65
E	I	100	1	---	---	---
	II	100	1	---	---	---
	III	100	1	---	---	---
2M	I	100	1	---	---	---
	II	100	1	---	---	---
	III	100	1	---	---	---
P	I	100	1	---	---	---
	II	100	1	---	---	---
	III	100	1	---	---	---

--- não detectado

Anexo 8: Curvas de calibração de Cu e resultados de leituras de padrões

A tabela A8-1 mostra as concentrações de Cu nos padrões, absorvâncias lidas com os respectivos %RSD e a figura A8-a mostra a curva de calibração de Cu para o laboratório do LEM.

Tabela A8-1: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Cu e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0023	0.00
Padrão 1	1.00	0.0214	4.94
Padrão 2	2.00	0.0418	2.53
Padrão 3	3.00	0.0652	0.22
Padrão 4	4.00	0.0810	0.34

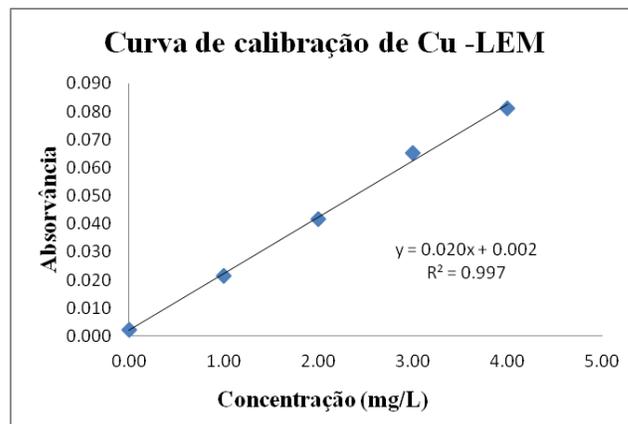


Fig. A8-a: Curva de calibração de Cu – LEM

A tabela A8-2 mostra as concentrações de Cu nos padrões, absorvâncias lidas e a figura A8-b mostra a curva de calibração de Cu para o laboratório do IIAM.

Tabela A8-2: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Cu.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0001
Padrão 1	1.00	0.0226
Padrão 2	2.00	0.0438
Padrão 3	3.00	0.0574
Padrão 4	4.00	0.0790

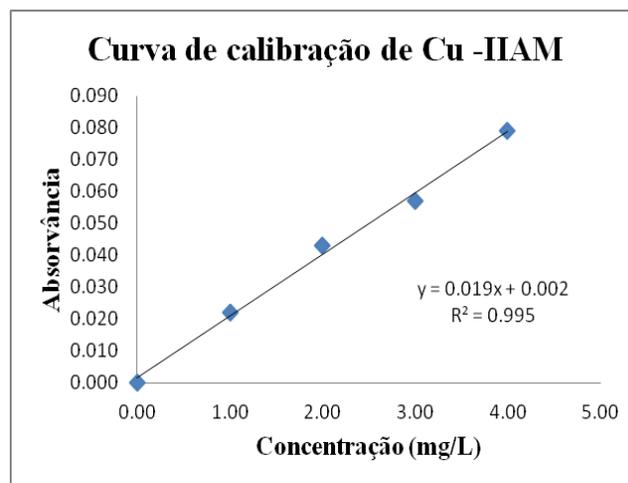


Fig. A8-b: Curva de calibração de Cu- IIAM

A tabela A8-3 mostra as concentrações de Cu nos padrões, absorvâncias lidas e respectivos %RSD e a figura A8-c mostra a curva de calibração de Cu para o laboratório do FM.

Tabela A8-3: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Cu e respectivo %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	%RSD
Branco	0.00	0.0008	0.00
Padrão 1	0.50	0.0723	0.40
Padrão 2	1.00	0.1605	1.10
Padrão 3	1.50	0.2290	0.60

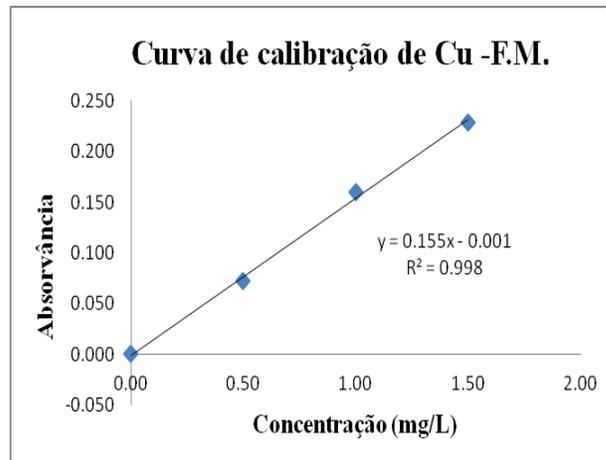


Fig. A8-c: Curva de calibração de Cu - FM

Anexo 9: Curvas de calibração de Mn e resultados de leituras de padrões

As tabelas A9-1 e A9-2 mostram as concentrações dos padrões de Mn, absorvâncias lidas e respectivos %RSD e as figuras A9-a e A9-b mostram as curvas de calibração de Mn para o laboratório do LEM e IIAM.

Tabela A9-1: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Mn e respectivos %RSD.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.	RSD
Branco	0.00	0.0066	0.00
Padrão 1	1.00	0.0420	2.53
Padrão 2	2.00	0.0880	1.60
Padrão 3	3.00	0.1287	1.09
Padrão 4	4.00	0.1652	0.29

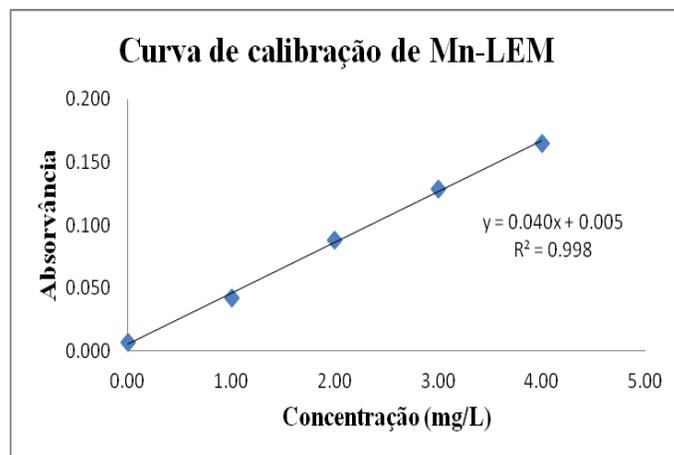


Fig. A9-a: Curva de calibração de Mn - LEM

Tabela A9-2: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Mn.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0050
Padrão 1	1.00	0.0306
Padrão 2	2.00	0.0583
Padrão 3	3.00	0.0908
Padrão 4	4.00	0.1229

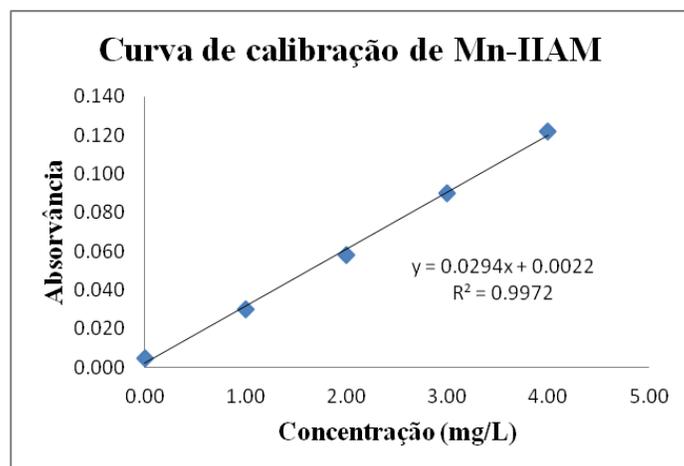


Fig. A9-b: Curva de calibração de Mn - IIAM

Anexo 10: Curva de calibração de Pb e resultados de leituras de padrões

A tabela A10-1 mostra as concentrações de Pb nos padrões, absorvâncias lidas e a figura A10-a mostra a curva de calibração de Pb para o laboratório do LEM.

Tabela A10-1: Dados de concentrações, absorvâncias médias para a curva de calibração de Pb.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0036
Padrão 1	5.00	0.0285
Padrão 2	10.0	0.0541
Padrão 3	20.0	0.1030
Padrão 4	25.0	0.1268

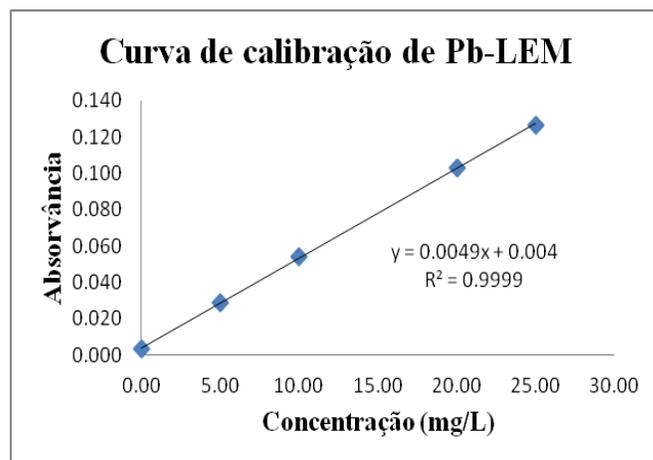


Fig. A10-a: Curva de calibração de Mn - IIAM

Nota: Os valores de Cu, Mn, Pb nas amostras não são apresentados porque encontram-se abaixo do limite de detecção dos aparelhos dos laboratórios do LEM, IIAM e FM.

Anexo 11: Curvas de calibração de K e resultados de leituras de padrões e amostras

As tabelas A11-1 e A11-2 mostram as concentrações de K nos padrões e nas amostras, absorvâncias lidas e a figura A11-a mostra a curva de calibração de K para o laboratório do LEM.

Tabela A11-1: Dados de concentrações e absorvâncias médias para a curva de calibração de K.

Soluções	Conc. (mg/L)	Absor.
Branco	0.00	0.0002
Padrão 1	0.20	0.0220
Padrão 2	0.40	0.0348
Padrão 3	0.80	0.0700
Padrão 4	4.00	0.1220

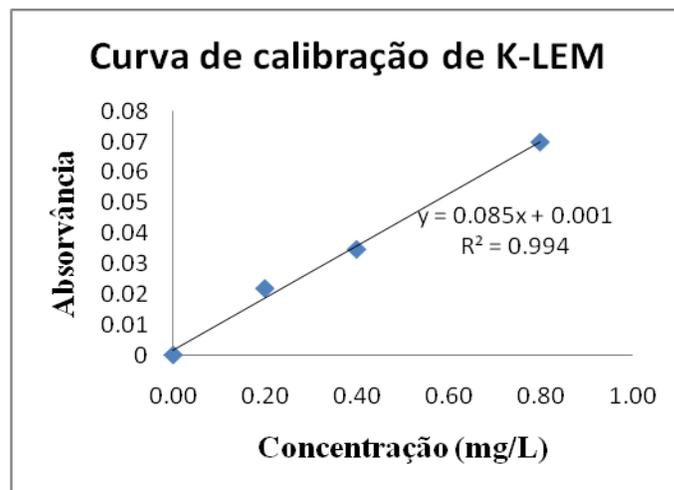


Fig. A11-a: Curva de calibração de K- LEM

Tabela A11-2: Concentrações e absorvâncias médias lidas de K nas amostras e respectivos f_d e %RSD

K-LEM						
Amostra	Réplicas	Volume final	f_d	Absorvâncias	Conc. Lida (mg/L)	%RSD
L1	I	100	50	0.0236	0.27	3.01
	II	100	50	0.0298	0.34	4.01
	III	100	50	0.0319	0.36	2.41
L2	I	100	50	0.0137	0.15	3.63
	II	100	50	0.0101	0.11	2.25
	III	100	50	0.0149	0.16	5.37
F1	I	100	50	0.0132	0.14	2.22
	II	100	50	0.0166	0.18	0.00
	III	100	50	0.0172	0.19	0.33
F2	I	100	50	0.0188	0.21	2.66
	II	100	50	0.0247	0.28	3.15
	III	100	50	0.0168	0.19	3.12
E	I	100	50	0.0271	0.31	1.87
	II	100	50	0.0271	0.31	7.34
	III	100	50	0.0372	0.43	5.07
2M	I	100	50	0.0534	0.62	2.59
	II	100	50	0.0470	0.54	3.55
	III	100	50	0.0540	0.62	1.54
P	I	100	50	0.0420	0.48	3.32
	II	100	50	0.0496	0.57	0.98
	III	100	50	0.0468	0.54	0.14

As tabelas A11-3 e A11-4 mostram as concentrações de K nos padrões e nas amostras, intensidades de emissão lidas e a figura A11-b mostra a curva de calibração de K para o laboratório do DQ.

Tabela A11-3: Dados de concentrações e intensidades de emissão para a curva de calibração de K.

Soluções	Conc. (mg/L)	IE
Branco	0.00	0.0002
Padrão 1	0.20	0.0220
Padrão 2	0.40	0.0348
Padrão 3	0.80	0.0700
Padrão 4	4.00	0.122

IE – Intensidade de emissão

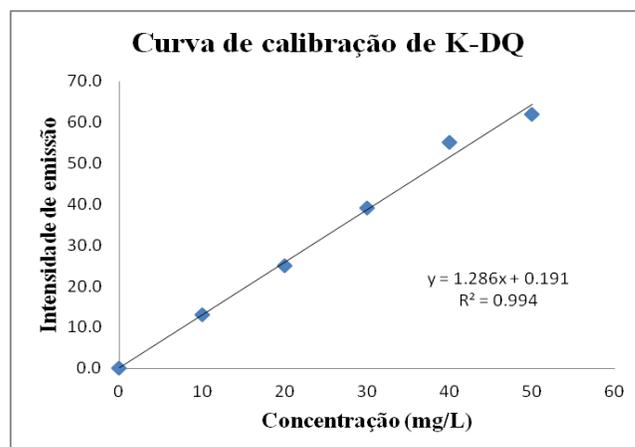


Fig. A11-b: Curva de calibração de K- DQ

Tabela A11-4: Concentrações e intensidades de emissão lidas de K nas amostras e respectivo f_d .

Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	fd	Intensidade Lida	Conc. (mg/L)
L1	I	100	5	3	1.82
	II	100	5	3	1.82
	III	100	5	3	1.04
L2	I	100	5	2	1.82
	II	100	5	3	2.59
	III	100	5	4	1.82
F1	I	100	5	3	1.82
	II	100	5	3	1.82
	III	100	5	3	1.82
F2	I	100	5	3	1.82
	II	100	5	3	1.82
	III	100	5	2	1.04
E	I	100	5	5	3.37
	II	100	5	6	4.15
	III	100	5	6	4.15
2M	I	100	5	10	7.26
	II	100	5	10	7.26
	III	100	5	10	7.26
P	I	100	5	10	7.26
	II	100	5	10	7.26
	III	100	5	11	7.33

Anexo 12: Curvas de calibração de Na e resultados de leituras de padrões e amostras

As tabelas A12-1 e A12-2 mostram as concentrações de Na nos padrões e nas amostras, intensidades de emissão lidas e a figura A12-a mostra a curva de calibração de Na para o laboratório do LEM.

Tabela A12-1: Dados de concentrações e intensidades de emissão para a curva de calibração de Na.

Soluções	Conc. (mg/L)	IE
Branco	0.00	0.00
Padrão 1	20.0	0.24
Padrão 2	40.0	0.45
Padrão 3	60.0	0.59
Padrão 4	80.0	0.80
Padrão 5	100.0	1.00

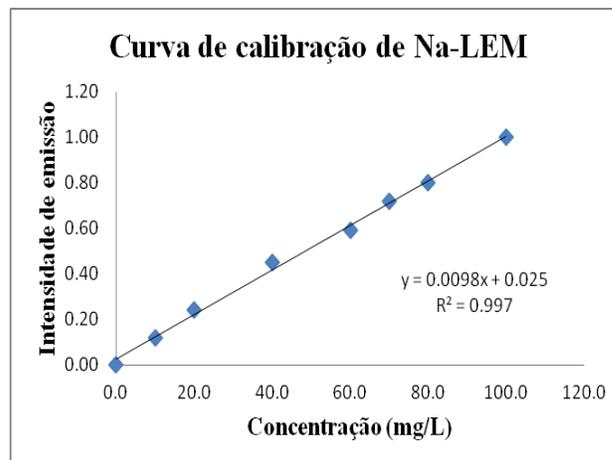


Fig. A12-a: Curva de calibração de Na-LEM

Tabela A12-2: Concentrações e Intensidades de Emissão lidas de Na nas amostras e respectivo f_d .

Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	f_d	Intensidade Lida	Conc. (mg/L)
L1	I	100	20	0.27	584.9
	II	100	20	0.27	584.9
	III	100	20	0.27	584.9
L2	I	100	20	0.23	496.0
	II	100	20	0.24	518.2
	III	100	20	0.23	496.0
F1	I	100	20	0.12	251.6
	II	100	20	0.13	273.9
	III	100	20	0.12	251.5
F2	I	100	20	0.15	318.2
	II	100	20	0.15	318.2
	III	100	20	0.13	273.8
E	I	100	20	0.22	473.8
	II	100	20	0.20	429.3
	III	100	20	0.20	429.3
2M	I	100	20	0.29	629.3
	II	100	20	0.29	629.3
	III	100	20	0.28	607.1
P	I	100	20	0.19	407.1
	II	100	20	0.20	429.3
	III	100	20	0.19	407.1

As tabelas A12-3 e A12-4 mostram as concentrações de Na nos padrões e nas amostras, intensidades de emissão lidas e a figura A12-b mostra a curva de calibração de Na para o laboratório do DQ.

Tabela A12-3: Dados de concentrações e intensidades de emissão para a curva de calibração de Na.

Soluções	Conc. (mg/L)	IE
Branco	0.00	0.00
Padrão 1	20.00	0.29
Padrão 2	40.00	0.57
Padrão 3	60.00	0.68
Padrão 4	80.00	0.92
Padrão 5	100.00	1.05

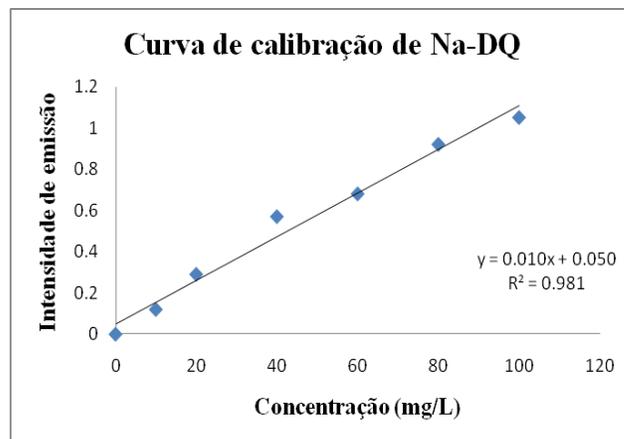


Fig. A12-b: Curva de calibração de Na - DQ

Tabela A12-4: Concentrações e Intensidades de Emissão lidas de Na nas amostras e respectivo f_d .

Amostra	Réplicas	Volume final (mL)	f_d	Intensidade Lida	Conc. (mg/L)
L1	I	100	50	6.0	4.00
	II	100	50	7.0	4.00
	III	100	50	6.0	4.00
L2	I	100	50	6.0	4.00
	II	100	50	7.0	4.00
	III	100	50	7.0	4.00
F1	I	100	20	15.0	8.00
	II	100	20	16.0	9.00
	III	100	20	18.0	10.0
F2	I	100	20	20.0	12.0
	II	100	20	15.0	8.00
	III	100	20	16.0	9.00
E	I	100	20	24.0	15.0
	II	100	20	26.0	16.0
	III	100	20	21.0	13.0
2M	I	100	20	20.0	12.0
	II	100	20	22.0	13.0
	III	100	20	20.0	12.0
P	I	100	20	24.0	15.0
	II	100	20	25.0	15.0
	III	100	20	21.0	13.0

Anexo 1: Ilustração de cálculo de ANOVA.

Por se tratar de um cálculo muito longo e com muitos passos, as tabelas A13-1 e A13-2 apresentam um exemplo do cálculo deste tipo de teste, referente à comparação dos resultados de Fe.

Calculou-se a diferença entre as medidas **A** e um número aleatório (**0.82**) e achou-se soma das diferenças nas filas (T_i), soma das diferenças das colunas (T_j) e as somas totais dos quadrados destes, de modo a facilitar o cálculo de F- calculado.

Tabela A14-1: Comparação dos resultados de Fe.

Pontos de Amostragens	A				Diferença entre A e um número aleatório (0.82)			T_i	T_i^2
	x_i								
	LEM	IIAM	FM		LEM	IIAM	FM		
L1	1.29	1.84	1.33		0.47	1.02	0.51	2.00	4.00
L2	0.88	0.82	0.76		0.06	0.00	-0.06	0.00	0.00
F1	1.85	0.86	1.32		1.03	0.04	0.50	1.57	2.46
F2	1.06	0.96	0.88		0.24	0.14	0.06	0.44	0.19
E	0.63	0.54	0.40		-0.19	-0.28	-0.42	-0.89	0.79
2M	---	---	---		---	---	---	---	---
P	1.60	1.50	1.00		0.78	0.68	0.18	1.64	2.68
				T_j	2.39	1.60	0.77	$\sum T_i = 4.76$	$\sum T_i^2 = 10.12$
				T_j^2	5.71	2.56	0.59		
				$\sum T_j^2$	8,86				

x_i – médias experimentais de Fe determinados por FAAS em três laboratórios; A- letra arbitrária usada para designar conjunto de valores obtidos nos três laboratórios; --- não foi detectado.

$r = 6; \quad c = 3; \quad N = r \times c = 18$

$\sum \sum x_i^2 = 0,47^2 + 1,02^2 + 0,51^2 + 0,06^2 + (-0,06)^2 + 1,03^2 + 0,04^2 + 0,50^2 + 0,24^2 + 0,14^2 + 0,06^2 + (-0,19)^2 + (-0,28)^2 + (-0,42)^2 + 0,78^2 + 0,68^2 + 0,18^2 = 4,32$

Tabela A12-2: Resultados do cálculo da ANOVA para Fe em amostras de Infulene

Fonte de Variação	SS	v	MS	F_{calc}	F_{crit}	Obs.	Conclusão
Entre -laboratórios	$(8.86/6)-(4.76/18) = 1.21$	$3-1=2$	0.61	1.36	4.10	$F_{calc} < F_{crit}$	Não há diferença significativa
Entre-amostras	$(10.12/3)-(4.76/18) = 3.11$	$6-1=5$	0.62	1.38	3.22		
Resíduo	$8.86-(1.21+3.11) = 4.54$	$17-(2+5) = 10$	0.45				
Total	$8.86 - 4.76 = 4.10$	$18-1=17$					

$F_{crit} (2; 10, p = 0.05; 1T) = 4.10 ; F_{crit} (5; 10, p = 0.05; 1T) = 4.10$

As fórmulas para o cálculo de MS e F_{calc} . são mostradas nas expressões 18 e 19 (pag. 32) e F_{crit} é tabelado. De igual forma, foram comparados os resultados do Zinco obtidos nos três laboratórios.

Anexo 2: Ilustração de cálculo de teste t - emparelhado.

Um exemplo de comparação de médias experimentais usando o teste t – emparelhado é mostrado neste trabalho para o parâmetro Na, que vai servir de espelho dos cálculos estatísticos para outros parâmetros analisados.

Foram ordenados os valores consoante os laboratórios determinados e os pontos de amostragem, fez-se a diferença entre os valores obtidos no DQ e os valores obtidos no LEM e achou-se a média e o desvio padrão das diferenças, como mostra a tabela A13-1.

Pontos de amostragem	LEM	DQ	Diferenças	$t_{cal} = \frac{\bar{x}}{s} \sqrt{n}$	t_{crit}	Obs.
L1	10.9	17.6	-6.7	1.78	1.94	Não há diferença significativa
L2	10.9	7.83	3.07			
F1	10.9	9.33	1.57			
F2	10.9	9.89	1.01			
E	26.6	15.4	11.2			
2M	38.2	28.0	10.2			
P	38.2	26.5	11.7			
		\bar{x}_{dif}	4.58			
		s_{dif}	6.79			

O cálculo do valor de t_{cal} foi obtido da seguinte forma:

$$t_{cal} = \frac{\bar{x}_{dif}}{s_{dif}} \sqrt{n}$$

$$t_{cal} = \frac{4.58}{6.79} \sqrt{7} = 1.78$$

onde:

\bar{x}_{dif} - média das diferenças

s_{dif} – desvio padrão da média das diferenças

n – número total de dados de cada laboratório

t_{crit} – t de student (tabelado)