

IMPACTO AMBIENTAL E DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS NA RIBEIRA DE PORTELO DEVIDO À PRESENÇA DE UMA MINA DE VOLFRÂMIO INATIVA

GABRIELA NISHIYAMA GALVANI

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de
Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia
Ambiental no âmbito da dupla diplomação com a Universidade
Tecnológica Federal do Paraná

Orientada por

Luís Avelino Guimarães Dias (IPB)

Amílcar António Teiga Teixeira (IPB)

Flávia Vieira da Silva Medeiros (UTFPR)

**BRAGANÇA
2022**

Agradecimentos

Aos meus pais, Claudia e Alexandre, que me apoiaram na decisão de fazer o mestrado em outro país desde o primeiro minuto que o edital da dupla diplomação foi publicado.

Aos meus irmãos, Giovana e Luiz, que me acompanharam nos momentos de altos e baixos durante todo esse período, trazendo mais leveza pro meu dia a dia.

Aos meus avós, que me moldaram da melhor forma possível, para que eu pudesse chegar aqui, em especial, vô Yoshio.

Ao meu querido amor, Lucas, que me acompanhou dia após dia, em todas as ligações diárias de reclamações e muito choro, mas também, nos momentos de conquistas importantes.

Ao meu orientador, Professor Doutor Luís Dias, que sempre esteve a me ajudar em todos os momentos, e me proporcionou muitas aprendizados e conhecimento, não só na área científica, como também nos assuntos sobre a cultura portuguesa.

Aos meus coorientadores, Professor Doutor Amílcar Teixeira, com quem tive a oportunidade de ir à campo e acompanhar mais de perto seu trabalho; e a Professora Doutora Flávia Medeiros, que esteve junto a mim, não só na fase de mestrado, mas também na fase da tese da graduação da UTFPR, onde me apaixonei muito mais pela área de água.

Aos meus queridos amigos, do Brasil e os que conheci por aqui, que compartilharam momentos importantes comigo, viagens, aprendizados, e que viraram família, deixando Bragança quentinha. Em especial: Gustavo, Marcella, Kayane, Leonardo e Aya. Obrigada pela amizade, vocês foram essenciais nessa jornada.

A conquista da tese é de todos nós.

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
ABSTRACT	x
RESUMO	xi
Capítulo 1	13
1.1 Introdução geral.....	13
1.1.1 Exploração mineira em Portugal.....	17
1.1.2 Alterações ambientais e riscos associados à indústria mineira	17
1.1.3 Estrutura da tese	22
Capítulo 2: Avaliação ecológica baseada nas comunidades de invertebrados e peixes	23
2.1 Materiais e métodos	23
2.1.1 Área de estudo	23
2.1.2 Localização e critérios de seleção na amostragem	25
2.1.2 Caracterização dos locais de amostragem	27
2.1.3 Análises do elemento físico-químico da água.....	32
2.1.4 Avaliação dos elementos hidromorfológicos.....	33
2.1.5 Avaliação do elemento biológico – macroinvertebrados bentônicos	33
2.1.6 Avaliação do elemento biológico - peixes	35
2.1.7 Tratamento de dados	36
2.2 Resultados e discussão.....	45
2.2.1 Parâmetros físico-químicos da água	45
2.2.2 Elementos hidromorfológicos – QBR e GQC	49
2.2.3 Elemento biológico - invertebrados	49
2.2.4. Biotipologia das comunidades de macroinvertebrados	58
2.3 Elemento biológico – peixes.....	60
2.3.1 Composição e abundância	60
CAPÍTULO 3: Avaliação de metais pesados por voltametria	64

3.1.1 Amostragem	64
3.1.2 Reagentes e materiais	66
3.1.3 Preparação de soluções	66
3.1.4 Preparação das amostras.....	67
3.2 Sistema voltamétrico e condições experimentais.....	68
3.2.1 Sistema voltamétrico.....	68
3.2.2 Procedimentos voltamétricos.....	69
3.3 Resultados e discussão.....	73
3.3.1 Calibração por ASDPV.....	73
3.2 Análise de amostras com ASDPV.....	76
Capítulo 4: Discussão geral	84
REFERÊNCIAS.....	86
Anexos (Capítulo 2).....	94

Lista de Figuras

Figura 1 - Localização (retângulo vermelho) das Ribeiras do Portelo e Aveleda, e do Rio Sabor (Bacia do Douro).....	24
Figura 2 - Localização do mapa dos pontos de amostragem situados nas Ribeiras do Portelo, Aveleda (Rio Pepim) e Rio Sabor.	26
Figura 3 - Local P1, situado a jusante das escombreyras das Minas de Portelo.	27
Figura 4 - Local P2, situado a montante da confluência com a ribeira que atravessa as escombreyras das Minas do Portelo.....	28
Figura 5 - Local de amostragem P3: situado a jusante da confluência com a ribeira do local P2.....	28
Figura 6 - Local de amostragem P4: situado na aldeia do Portelo.....	29
Figura 7 - Locais de amostragem P5: situados próximo da foz com a ribeira de Calabor.	29
Figura 8 - Local de amostragem P6: situado na ribeira de Calabor.....	30
Figura 9 - Local de amostragem P7: situado no Parque fluvial da Aldeia da Aveleda.....	30
Figura 10 - Local de amostragem P8: situado na ribeira de Baçal, próximo da ponte da estrada Rabal-Baçal.....	31
Figura 11 - Local de amostragem P9: jusante da confluência da ribeira da Aveleda/Rio Pepim com o Rio Sabor	31
Figura 12 - Mensuração, in situ, de parâmetros físico-químicos da água.....	32
Figura 13 - Processo de amostragem dos invertebrados bentônicos.	34
Figura 14 - Tratamento e Identificação dos macroinvertebrados bentônicos. À esquerda: sistema de identificação e aquisição de imagem; à direita: pormenor fotográfico de um invertebrado da família Chironomidae.	35
Figura 15 - Amostragem da fauna piscícola através de pesca elétrica.....	36
Figura 16 - Dispersão da Temperatura da água (°C) e do Oxigénio Dissolvido (% saturação) nos locais amostrados, agrupados de acordo com o grau de perturbação.....	46
Figura 17 - Dispersão da Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e do Teor em Sais Dissolvidos (TDS, mg/L) nos locais amostrados, agrupados de acordo com o grau de perturbação.	47

Figura 18 - Dispersão do pH e Oxigênio Dissolvido (mg O ₂ /L) nos locais amostrados, agrupados de acordo com o grau de perturbação.....	48
Figura 19 - Número de indivíduos (N) capturados na amostragem das comunidades de macroinvertebrados.....	50
Figura 20 - Número de taxa (S) capturados na amostragem da comunidade de macroinvertebrados.....	51
Figura 21 - Composição faunística agrupada pelos 3 grupos: referência (P2, P6 e P9), mais perturbados (P1, P3 e P4) e menos perturbados (P5, P7 e P8)....	52
Figura 22 - Diversidade H' de Shannon-Wiener agrupada pelos 3 grupos: referência (P2, P6 e P9); mais perturbado (P1, P3 e P4) e menos perturbado (P5, P7 e P8).....	53
Figura 23 - Equitabilidade Pielou (J') agrupada pelos 3 grupos: Referência (P2, P6 e P9); Menos Perturbado (P5, P7 e P8) e Mais Perturbado (P1, P3e P4) .	54
Figura 24 - Modos de existência das comunidades de invertebrados para os 3 grupos: referência, mais perturbado e menos perturbado.....	55
Figura 25 - Abundância média dos grupos tróficos, baseada nas comunidades de macroinvertebrados e considerando 3 grupos: referência; mais perturbado e menos perturbado.	56
Figura 26 - Ordenação nMDS dos locais de amostragem, baseada nas comunidades de invertebrados, considerando os 3 grupos definidos: referência; menos perturbado e mais perturbado.....	58
Figura 27 - Ordenação nMDS das comunidades de macroinvertebrados.	59
Figura 28 - Grupos tróficos referentes às comunidades de invertebrados para os 3 grupos: referência; menos perturbado; mais perturbado.....	59
Figura 29 - Composição global relativa da ictiofauna.	61
Figura 30 - Capturas de peixes por unidade de esforço (CPUE) da ictiofauna presente na área de estudo.	62
Figure 31 - Esquema representativo da amostragem efetuada desde as minas de Portelo até ao rio Sabor.	64
Figure 32 - Obtenção de amostras de água e sedimentos superficiais para análise laboratorial dos metais pesados.	65
Figure 33 – Amostras de sedimentos coletados nos pontos de amostragem (referência, mais perturbados, menos perturbados).	66
Figura 34 - Célula eletroquímica composta pelos três elétrodos (trabalho, referência e oposto).....	69

Figure 35 - Superfície do ECV sem e com filme de mercúrio (Hg).....	70
Figure 36 - Parte da programação efetuada no software PStace5.....	71
Figure 37 - Curva de calibração de adição de padrão usando o método ASDPV para a determinação do Cd na amostra de lixiviado do local de amostragem P2.	73
Figure 38 - Voltamogramas ASDPV da calibração com a solução padrão mistura dos metais pesados. Concentrações dos 4 metais variam em média entre 0,097 e 3,09 mg/L.....	74
Figure 39 - Curvas de calibração obtidas por ASDPV para os metais pesados Zn, Cd, Pb e Cu.	75
Figure 40 – Voltamogramas da análise da amostra de lixiviado do sedimento no local P1, por adição de padrão com e sem subtração da solução branco (sem metais pesados).	77
Figure 41 - Concentrações de Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de sedimentos dos locais de estudo (lixiviado dos sedimentos).	83
Figure 42 – Concentrações totais de Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de sedimentos dos locais de estudo (digestão por micro-ondas).....	83

Lista de Tabelas

Tabela 1- Padrões de potabilidade/qualidade da água pertinentes a elementos-traços estipulados por várias agências ambientais do mundo.	20
Tabela 2- Elementos Físico-Químicos gerais avaliados.....	32
Tabela 3 - Limites máximos de parâmetros químicos e físico-químicos gerais para o estabelecimento do bom estado ecológico em rios dos tipos Norte (APA, 2014).....	36
Tabela 4 - Amplitudes do índice QBR e significado (adaptado de Munné et al. 1998).....	37
Tabela 5 - Amplitudes do índice GQC e significado (adaptado de Cortes et al. 1999).....	37
Tabela 6 - Amplitudes de variação do índice IBMWP e seu significado.	38
Tabela 7 - Valores de referência e fronteiras nos rios amostrados (APA, 2015).	40
Tabela 8 - Grupos funcionais de macroinvertebrados (adaptado de Nogueira, 2011).....	41
Tabela 9 - Modos de existência dos macroinvertebrados (adaptado de Nogueira, 2011).....	41
Tabela 10 - Valores para as classes de qualidade do F-IBIP, Classe de Qualidade e Valor em Rácio de Qualidade Ecológica (RQE).....	43
Tabela 11 - Avaliação dos habitats ribeirinhos (QBR) e aquáticos (GQC).	49
Tabela 12 - Índices bióticos IBMWP e IPT _N nos locais de referência.	56
Tabela 13 - Índices bióticos IBMWP e IPT _N nos locais mais perturbados (P1, P3 e P4) e menos perturbados (P5, P7 e P8).	57
Tabela 14 - Densidade (nº de peixes/100 m ²) no rio Pepim e Sabor.....	62
Tabela 15 - Qualidade do elemento ictiofauna (F-IBIP) nos locais amostrados.	63
Tabela 16 - Reagentes usados neste trabalho	66
Tabela 17 - Concentrações dos quatro metais analisados nas amostras de água e resultados obtidos do estudo de Nogueira (2011).	80
Tabela 18 - Valores máximo aceitáveis e valores máximo recomendáveis de metais em água superficiais (D.L. 236/98 adaptado).....	81

Tabela 19 - Concentrações dos quatro metais analisados nas amostras de sedimentos (lixiviados de sedimentos e sedimentos digeridos por micro-ondas coletadas) dos 9 locais de amostragem.	82
--	----

Lista de Abreviaturas e Siglas

APA – Agência Portuguesa do Ambiente
ASDPV - anodic stripping–diferencial pulse voltammetry
CONAMA – Conselho Nacional do meio ambiente (Brasil)
CPOM – matéria orgânica particulada grosseira
CPUE – captura por unidade de esforço
D- detectado
dbRDA - análise de redundância baseada em distâncias
DPV - voltametria de pulso diferencial
DQA - directiva quadro da água
ECV – elétrodo de carbono vítreo
ECV-FHg – elétrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio
EPT- Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera
FFG – functional feeding groups (grupos de alimentação funcional)
F-IBIP - índice piscícola de integridade biótica para rios de Portugal continental
FPOM - matéria orgânica particulada fina
GQC - índice de qualidade do canal
H' – índice diversidade H' de Shannon-Wiener
IBMWP - índice iberian biological monitoring working party
IPTIN - índice português de invertebrados do norte
INAG – instituto da água I.P.
J' – índice equitabilidade J' de Pielou
Ln - logaritmo natural ou neperiano
N - número total de indivíduos presentes na amostra
ND – não detectado
nMDS - análise não-métrica multidimensional
OD – oxigênio dissolvido
OMS – organização mundial da saúde
QBR - índice de qualidade do bosque ribeirinho
RQE - rácios de qualidade ecológica
S - número de taxa presentes
SWV - voltametria por onda quadrada
TDS - teor em sais dissolvidos
UE – União Europeia
VMA - valores máximos admissíveis
VMP – valores máximos permitidos
VMR - valor máximo recomendável

ABSTRACT

The main objective of this work was to carry out an environmental assessment, after 11 years of the environmental impact caused by the collapse of the spoil banks of the mines of Portelo (Natural Park of Montesinho, Portugal) along the water course that includes the Portelo stream, Aveleda stream and the Sabor river. Two areas of interest were applied, the ecological evaluation based on invertebrate and fish communities, as well as applying an anodic stripping voltammetry method for the simultaneous analysis of metals Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} in water and sediment samples of the chosen water sites. Nine sampling points were sampled, divided between groups of reference sites, most disturbed sites and less disturbed sites and applied methodologies framed in Portuguese Water Framework Directive, among others. In the ecological study, it was found that the sites closest to the Portelo mine are the most disturbed. The riverine (QBR) and aquatic (GQC) habitat quality indexes were sufficiently sensitive and identified greater degradation in the most disturbed sites. The Portuguese North Invertebrate Index - IPTIN indicated disturbance in the most disturbed places, with Reasonable classification according to their reference values. The study showed 4,953 specimens collected, divided by 56 faunistic groups, with less presence in the most disturbed places, but with predominance of the orders Ephemeroptera, Plecoptera and Trichoptera (EPT > 50%). In the sampled waters the presence of heavy metals wasn't detected, but in the leachate of the sediments by HCl and digestion by microwave, it was verified its presence, with emphasis for the Cu that was detected in all samples, with relatively high values (minimum 21 mg/kg and maximum 769 mg/kg). The analysis of sediment leachate indicates that the levels of metals present are not significant to cause impact on the water system, presenting greater accumulation in Baçal stream (less disturbed) and in the tributary of Calabor stream (reference). The sampling point in the village of Portelo showed significant values of Cd, Pb and Cu, when compared with the most disturbed places (downstream of the spoil banks and downstream of the confluence with Portelo stream).

Keywords: Wolfram mine; tungsten; Portelo stream; ecological evaluation of macroinvertebrates and fish; heavy metals; anodic stripping voltammetry.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal efetuar uma avaliação ambiental, após 11 anos do impacto ambiental causado pelo colapso das escombrelas das minas de Portelo (Parque Natural de Montesinho, Portugal) ao longo do percurso hídrico que engloba a Ribeira do Portelo, Ribeira da Aveleda e o rio Sabor. Duas áreas de interesse foram estudadas, a avaliação ecológica baseada nas comunidades de invertebrados e peixes, bem como, aplicar um método de voltametria de redissolução anódica para a análise simultânea dos metais Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} nas amostras de águas e sedimentos dos corpos hídricos escolhidos. Foram amostrados nove pontos de coleta, divididos entre grupos de locais de referência, locais mais perturbados e locais menos perturbados e aplicadas metodologias enquadradas na Diretiva-Quadro da Água, entre outras. No estudo ecológico verificou-se que os locais mais próximos da mina de Portelo são os locais mais perturbados. Os índices de qualidade do habitat ribeirinho (QBR) e aquático (GQC) foram suficientemente sensíveis e identificaram maior degradação nos locais mais perturbados. O Índice Português de Invertebrados do Norte- IPTIN indicou perturbação nos locais mais perturbados, com classificação Razoável de acordo com seus valores de referência. O estudo apresentou 4,953 exemplares coletados, divididos por 56 grupos faunísticos, com menor presença nos locais mais perturbados, mas com predomínio das ordens Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera (%EPT > 50%). Nas águas amostradas não se detetou a presença de metais pesados, mas nos lixiviados dos sedimentos por HCl e digestão por micro-onda, verificou-se a sua presença, enfatizando o Cu que foi detectado em todas as amostras, com valores relativamente altos (mínimo 21 mg/kg e máximo 769 mg/kg). As análises de lixiviados de sedimentos indicam que os níveis de metais presentes não são significativos para causar impacto no sistema hídrico, apresentando maior acumulação na Ribeira de Baçal (menos perturbado) e no afluente da Ribeira Calabor (referência). O ponto de amostragem na aldeia do Portelo apresentou valores significativos de Cd, Pb e Cu, quando comparado com os locais mais perturbados (a jusante das escombrelas e a jusante da confluência com a Ribeira de Portelo).

Palavras-chave: Mina de volfrâmio; tungstênio; ribeira de Portelo; avaliação ecológica de macroinvertebrados e peixes; metais pesados; voltametria de redissolução anódica.

Capítulo 1

1.1 Introdução geral

A mineração é uma atividade que tem como objetivo principal a extração de substâncias minerais localizadas em depósitos naturais, até que seja transportada para o seu ponto de tratamento (Ferreira, 2013); é uma atividade de natureza fundamentalmente econômica (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2011), e também, uma atividade extrativa que trabalha com recursos naturais não renováveis (Girodo, 2005).

A expansão da população mundial e a sua continuada concentração em áreas urbanas intensifica as atividades do uso e exploração do solo. Analisando os diferentes ciclos de extração mineral, relacionados a diferentes épocas, espaços geográficos e contextos políticos, verifica-se que a mineração se constitui na base dos processos de desenvolvimento. Tal desenvolvimento contribui de maneira decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, tendo em vista que os minerais são essenciais para a vida moderna (Ferreira, 2013).

A poluição de solos e de sistemas aquáticos por metais pesados afeta a qualidade do meio ambiente e apresenta grande risco à saúde humana. Os metais pesados são encontrados naturalmente no meio ambiente, sem qualquer ação antrópica, a partir de processos naturais como o intemperismo e a lixiviação do solo que geram aparecimento de metais pesados na água e no solo (Muniz & Oliveira-Filho, 2006).

A maioria das contaminações de tais recursos são provenientes de atividades antrópicas e/ou processos litogênicos, como atividade mineradora, aplicação de fertilizantes em zonas agrícolas, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis, rejeitos industriais, efluentes domésticos e descarte de lodo de esgoto (Muniz & Oliveira-Filho, 2006). As ações antrópicas são responsáveis por 1,16 milhões de toneladas de metais adicionados por ano em ecossistemas terrestres e aquáticos a nível mundial (Nriagu & Pacyna, 1988).

O conjunto de operações realizadas visando a extração de minério de um depósito mineral é denominado como lavra, e o depósito mineral, denominado de mina (mesmo que seja suspensa sua atividade, continua sendo referida por

tal nome) (Teixeira et al., 2000). O minério bruto não pode ser encontrado puro ou adequado para que seja submetido diretamente a processos metalúrgicos ou para utilização industrial; então, os minérios são submetidos a tratamentos ou beneficiamentos que os tornem aptos à utilização (Muniz & Oliveira-Filho, 2006).

Em Portugal, a atividade mineira teve pico de exploração de volfrâmio (tungstênio), chumbo e estranho em 1942, com 5.700 toneladas de volfrâmio e 400 toneladas de estranho, mas carrega a atividade exploradora desde os primórdios romanos. A barita ($BaSO_4$) foi um metal muito explorado na região de Bragança, assim como volfrâmio, por ser um mineral relativamente inerte de alta densidade, sendo o minério primário do bário (Ba) (Direção-Geral de Energia e Geologia, 2012).

Um fator que condicionou a exploração mineradora portuguesa, refletindo a afirmação dos valores ambientais em Portugal e a necessidade de modernização do setor, foi a introdução a 16 de Março de 1990 da nova Lei (Decreto-Lei n.º 90/90) sobre a generalidade dos recursos geológicos (com exceção do petróleo). Este Decreto-Lei veio revogar o Decreto-Lei nº 18.713, de 1 de Agosto de 1930, que por 60 anos regulou o regime de exploração e atribuição de direitos sobre os recursos minerais do domínio público (Gonçalves, 2014).

É comum a existência de áreas degradadas por conta da atividade de extração mineradora, que são desenvolvidas a céu aberto, resultando em processos erosivos quando não seguem um planejamento de lavra adequado (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2002); atenta-se aos processos erosivos e de assoreamento, aos depósitos de material estéril permanente e de minério lixiviado, à área de usina de concentração e aos locais de descarte de água (Oliveira & Luz, 2001).

O transporte de metais pesados não é facilmente medido pelo solo, porém, a contaminação do solo é de extrema importância quando são considerados os riscos que podem acarretar na contaminação de águas superficiais e subterrâneas, além dos custos elevados em questão de remediação (Soares et al., 2005). Em relação à cinética dos metais nos solos, a formação de depósitos de materiais é um comum, podendo ocorrer em solos subjacentes a unidades de disposição de rejeitos/resíduos de minas (Muniz & Oliveira-Filho, 2006).

Entende-se que a maior ou a menor mobilidade dos metais pesados acontece pela caracterização do solo e pelos teores de matéria orgânica e inorgânica que terão influência nas reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexão e oxirredução (Oliveira & Mattiazzo, 2001). A mobilidade, atividade e biodisponibilidade dos metais pesados dependem do pH, temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica, competição com outros metais, ligação com ânions e composição, e da força iônica da solução do solo (Oliveira & Costa, 2004).

Todos os metais e seus compostos apresentam capacidade inerente que um elemento químico apresenta para afetar organismos vivos, ou seja, apresentam toxicidade. O que é levado em consideração é o grau de exposição que determinado organismo vivo presenciou, que será determinado a partir da quantidade envolvida e o tempo que foi exposto (Goyer, 1996).

Cada metal pesado trará efeitos diferentes, levando em consideração o grau de exposição, trazendo efeitos reconhecidos ou não. O mercúrio por exemplo, quando em sua forma natural entra em contato com o solo e a flora, transforma-se em formas móveis, chegando rapidamente às cadeias alimentares através de peixes e passando aos níveis dos mamíferos, aves e seres humanos (Jeffery, 2001).

A distribuição de bivalves em Portugal é fortemente impactada pela introdução contínua dos poluentes no ecossistema aquático, gerando bruscas alterações no seu habitat (Nogueira, 2011). A constante degradação de tais habitats é um problema muito comum entre os países europeus, obrigando a União Europeia a solucionar a situação a partir da Directiva Quadro da Água (DQA) (Directiva 2000/60/CE, 2000).

Para os seres humanos, a exposição aos metais pesados causa efeitos adversos que estão relacionados mais com a exposição funcional do que com os níveis gerais de metais no ambiente. Isso serve para os trabalhadores da atividade mineradora, industrial, agrícola e também, para todos que utilizam compostos de metais pesados diretamente em suas ocupações (Jeffery, 2001).

Portugal apresenta cerca de noventa áreas mineiras abandonadas, e apenas algumas destes sítios foram submetidos a processos de remediação ou recuperação ambiental. O abandono de minas ocasiona a acumulação de resíduos em escombrelas (local onde se acumulam os fragmentos de rocha que

não apresenta valor econômico), provocando consideráveis impactos ambientais (Sanches, 2012).

Para determinar a ocorrência dos metais pesados no ambiente, é preciso compreender todos os processos que determinam e controlam sua mobilidade, tornando-os biodisponíveis, e encontrando a melhor forma de remediar e manejar os sítios que exploram tal atividade, seguindo toda a legalidade voltada para determinada situação.

Com o intuito de medir o nível de contaminação de metais pesados e metaloides, recorre-se à métodos analíticos geralmente utilizados: espectrofotometria de câmara de grafite, espectrometria de absorção atômica e métodos eletroquímicos. Os métodos eletroquímicos englobam a voltametria, que se divide em técnicas mais utilizadas como voltametria por onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV).

A DPV aplica pulsos de mesma amplitude sobre uma rampa linear de potencial, onde a corrente é medida antes do pulso ser aplicado e no final do pulso; essa técnica possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido (Souza et al., 2003).

O trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos de presença da mina de volfrâmio (tungstênio) de Portelo nas águas (caracterização ecológica e metais pesados cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn) e cádmio (Cd)) e sedimentos (os metais pesados cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn) e cádmio (Cd)) da Ribeira de Portelo, localizada no Parque Natural de Montesinho (Nordeste de Portugal).

1.1.1 Exploração mineira em Portugal

O século XX foi marcado pelas guerras, em especial, a Segunda Guerra Mundial, que influenciou o aumento da necessidade de exploração de volfrâmio, chumbo e estanho (Gonçalves, 2014) por conta da corrida armamentista. Em meados da década de 90 do século XX, o cenário mineiro nacional sofreu grande alteração por conta do início da produção de concentrados de Cu na Mina de Neves Corvo.

Tal acontecimento fez com que Portugal saísse de cena da cauda da Europa como grande produtor de metais (Carvalho, 1994), alterando o perfil de exploração do conjunto volfrâmio e estanho para produção de cobre e estanho (Gonçalves, 2014).

Mesmo que a atividade mineira traga uma necessária prosperidade econômica para o país, desde seus primórdios, vastas áreas abandonadas de exploração mineira resultam em uma grande fonte de acúmulo de resíduos tóxicos, que eventualmente causarão algum tipo de problema ambiental. Os impactos ambientais causados por minas inativas acabam sendo muito mais prejudiciais do que a própria atividade de exploração mineira em si (Alvarenga et al., 2008).

1.1.2 Alterações ambientais e riscos associados à indústria mineira

O exercício da atividade mineira em Portugal tornou-se um passivo ambiental com alta relevância, implicando-se ainda mais por conta dos riscos potenciais oferecidos para as populações e ecossistemas, quando não há um processo adequado de recuperação ambiental nas áreas extrativas (Ribeiro, 2013). Os reflexos de contaminação por metais pesados extravasam, com frequência, os limites da área de trabalho, prejudicando a topografia, a fauna e flora, e todo o sistema hídrico e morfológico do solo (Muniz & Oliveira-Filho, 2006); cada tipo de exploração específico trará consequências diferentes.

1.1.2.1 Impactos sobre o solo

O solo é um dos meios mais afetados pela contaminação por metais pesados/metaloides, afetando principalmente a qualidade dos produtos agrícolas (Nagajyoti et al., 2010). Grandes áreas próximas a uma exploração mineira tendem a ser contaminadas por metais pesados/metaloides devido à dinâmica da lixiviação e transporte de materiais, que se acumulam em escombreliras e barragens de contenção para rejeitos/resíduos da lavaria (Ávila et al., 2015).

Os impactos sobre o solo causados pela atividade mineira incidem principalmente na perda de fração do solo, que eventualmente será utilizado pela agricultura, silvicultura e pastorícia. A perda de solo é iniciada desde a instalação do complexo mineiro até a atividade se encerra, recorrendo a projetos de recuperação da área degradada (Gonçalves, 2014).

O grande fluxo de transportes pesados no interior e no exterior das instalações resultam na compactação do solo, resultando na destruição da capacidade potencial de um futuro uso agrícola (Gonçalves, 2014). Os solos contaminados por metais pesados podem entrar em contato diretamente com o corpo humano a partir de três vias: ingestão, contato dérmico e inalação de partículas (Wang et al., 2011; Zheng et al., 2010).

Como a atividade extrativa é muito comum em Portugal, a demanda por maior intervenção das entidades competentes e responsáveis, em questão da proteção do solo, é de extrema necessidade, uma vez que é necessária a realização de inventários recentes que apresentem caracterização da situação atual do estado de contaminação dos solos de Portugal (Ribeiro, 2013).

1.1.2.2 Impactos sobre as águas

A alteração dos processos de escoamento à superfície torna-se um processo inevitável para a exploração mineira, e surge como resultado da construção de escombrelas e barragens de lamas, conseqüentemente, alterando o seguimento natural dos cursos de água. Essa alteração permanece mesmo que a atividade tenha se encerrado, e frequentemente, segue sem monitoração (Gonçalves, 2014).

Altera-se o escoamento superficial e subterrâneo, implicando na perda de qualidade estética e maior turvação da água. Além disso, há grande chance de as minas produzirem águas ácidas, que resultam da exposição de sulfuretos metálicos (pirite, marcassite, blenda, arsenopirite, etc.) ao ar, água e bactérias oxidantes (Gonçalves, 2014); as descargas dessas águas estão associadas também ao volfrâmio (W), impactando diretamente no ambiente.

As águas ácidas se originam do interior da mina, e quando entram em contato com corpos d'água, causam degradação dos ecossistemas fluviais, contaminação de aquíferos por conta do percolado, e tornam a água insalubre por conta da alta concentração de metais, como o ferro, manganês, arsênio e zinco (Gonçalves, 2014).

Os efeitos tóxicos dos metais pesados e dos compostos de metais, quando ingressados no ambiente, possibilitam que os íons livres do metal liguem-se com matéria orgânica, diminuindo a quantidade que se encontra biodisponível (Muniz & Oliveira-Filho, 2006).

De acordo com a Portaria nº 518, de 25 de março de 2004 (padrões de potabilidade) (VMP – valores máximos permitidos) (Brasil, 2004) referente ao Brasil, a Diretiva 98/83 CE do Conselho de 3 de novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (Directiva 1998/83/CE do Conselho, 1998), e aos Padrões de Potabilidade recomendados pela Organização Mundial da Saúde (Organização Mundial de Saúde, 1993), é possível comparar os padrões de cada agência do mundo (Tabela 1).

Tabela 1- Padrões de potabilidade/qualidade da água pertinentes a elementos-traços estipulados por várias agências ambientais do mundo.

ELEMENTO	BRASIL	UE	OMS
		mg/L	
Al	0,2	0,2	0,2
As	0,01	0,01	0,01
Ba	0,7	-	0,7
Cd	0,005	0,005	0,003
Pb	0,01	0,01	0,01
Cr	0,05	0,05	0,05
Fe	0,3	0,2	-
Mn	0,1	0,05	0,5
Hg	0,001	0,001	0,001
Zn	5	0,1-5	3

Fonte: Adaptado (Brasil, 2004; Directiva 1998/83/CE, 1998; Organização Mundial de Saúde, 1993). UE – União Europeia; OMS – Organização Mundial da Saúde.

1.1.2.3 Impactos sobre a fauna e a flora

A atividade mineira impacta diretamente na perda de vegetação da área, por conta das cargas contaminantes lançadas ao ar livre, água e solo, incluindo a ação erosiva por conta da perda da vegetação herbácea e arbustiva. A diminuição, modificação ou eliminação da cobertura vegetal implica diretamente na alteração da paisagem, na alteração dos habitats da fauna, e no desenvolvimento de espécies invasoras (Favas, 1999).

Os peixes tornam-se bioindicadores para toxicidade de metais pesados, pois são consumidores e pertencem ao nível superior do ecossistema aquático e acumulam grande quantidade de poluentes (Möllerke et al., 2003). O cádmio, mercúrio, arsênio e selênio, quando presentes no ambiente aquático, afetam a saúde dos peixes, exclusivamente os mecanismos de imunidade, que os protegem contra doenças (Anderson & Zeeman, 1995).

Já para os mamíferos, o grau de toxicidade do arsênio por exemplo, dependerá da forma do composto, ou seja, se inorgânico ou orgânico, e do estado de oxidação do elemento (Muniz & Oliveira-Filho, 2006). Os efeitos do cádmio influenciam fatores genéticos e nutritivos, como câncer e edemas pulmonares letais (The International Programme on Chemical Safety, 1976). Estudos realizados com coelhos evidenciaram danos no cérebro, nos rins e no coração, por conta da exposição de vapor de mercúrio, com uma concentração de 29 mg/m³ de ar, apresentando os primeiros efeitos após uma hora de contato (Ashe, 1953).

A comunidade de invertebrados apresenta grande extensão em relação à diversidade de espécies, e tornam-se excelentes bioindicadores de perturbação, por serem sensíveis a tal impacto, e o aumento dos níveis de metais nos corpos hídricos afeta a presença de tais comunidades (Nogueira, 2011). O estudo biótico serve de parâmetro para muitos estudos, relacionando a riqueza taxonômica, densidade, e sua dominância em zonas que foram afetadas pela exploração mineira (Perkins, 1983).

1.1.2.4 Impactos sobre o homem

Como já mencionado, o efeito da exposição aos metais pesados condiz mais com a exposição funcional do que com os níveis gerais de metais no ambiente (Muniz & Oliveira-Filho, 2006). Os efeitos do contato com o arsênio dependerá da dose ingerida, da frequência e do tempo de absorção; esse elemento é expelido rapidamente pelo fígado e rins, independente se orgânico ou inorgânico (Santos et al., 2003).

Em locais onde há intensa exploração de ouro, é comum notar a presença de mercúrio na urina de garimpeiros e trabalhadores de casas de compra e venda de ouro, diante da contaminação por via respiratória, indicando equipamentos de proteção individual para solucionar o contato. Já o contato por via alimentar acontece através do consumo de peixe, e não pode ser solucionado como a contaminação por via respiratória, buscando soluções que envolvam o interesse econômico (Santos et al., 2003).

Os danos causados ao organismo humano por compostos mercuriais afetam principalmente o sistema nervoso, podendo se estender por irritabilidade, perda de memória, insônia, tremor e gengivites; quando há exposição ao metilmercúrio, os sintomas são parestesia, redução do campo visual, dificuldade auditiva e ataxia (The International Programme on Chemical Safety, 1976).

A presença natural de cádmio no meio ambiente não gera problemas significativos à saúde humana, por ser encontrado em concentrações muito baixas. Entretanto, a frequente e ampla utilização do elemento na indústria o torna um grande contaminante para o meio ambiente. Uma doença referente ao seu contato é a doença de Itai-itai, tendo como sintomas dores ósseas e

musculares, e descoberta após a contaminação de alimentos por cádmio em uma mina no Japão, na cidade de Toyama (Galvão & Corey, 1987).

O chumbo é introduzido aos seres humanos através da alimentação e por via respiratória, e sua intoxicação provoca danos ao sistema ósseo, sistema nervoso central e sistema endócrino, além de anemia e problemas renais, em doses baixas (Hites, 2007; Oga et al., 2008).

Já o cobre, pode ser bioacumulado e em elevadas doses pode causar efeitos danosos, como vômito, diarreia, taquicardia, dificuldade para respirar, sangramentos gastrointestinais e, eventualmente, a morte (OMS, 1998; Atkins; Jones, 2012). O volfrâmio pode causar irritação da pele e olhos, quando há contato direto com o metal; e não apresenta efeitos crônicos conhecidos (Sanches, 2012).

1.1.3 Estrutura da tese

A dissertação está organizada em quatro capítulos, contanto com o **Capítulo 1**, previamente introduzido anteriormente.

A seguir, apresentam-se os dois estudos efetuados dos efeitos das Escombreiras das Minas do Portelo (Parque Natural de Montesinho):

Capítulo 2 - Avaliação Ecológica Baseada Nas Comunidades de Invertebrados e Peixes. Efeitos de Meio-Termo das Escombreiras das Minas do Portelo (Parque Natural de Montesinho);

Capítulo 3 – Avaliação de metais pesados por técnica voltamétrica.

No **Capítulo 4** serão realizadas as conclusões e discussões gerais, de acordo com estudos dos Capítulos 2 e 3.

Por fim, apresenta-se a lista de referências usadas neste trabalho.

Capítulo 2: Avaliação ecológica baseada nas comunidades de invertebrados e peixes

Neste capítulo avalia-se os efeitos de meio termo das escombrelas da mina de portelo, na origem e ao longo da Ribeira do Portelo, Ribeira da Aveleda e Rio Sabor ao nível da avaliação ecológica, baseada na comunidade de invertebrados e peixes. A seguir, apresenta-se a caracterização da área de estudo, a caracterização dos locais de amostragem, as análises físico-químicas da água, a avaliação dos elementos hidromorfológicos e avaliações dos elementos biológicos (macroinvertebrados bentônicos e peixes).

2.1 Materiais e métodos

2.1.1 Área de estudo

As antigas minas de Portelo estão localizadas na freguesia da França, no Conselho de Bragança, na sub-Região de Terra de Trás-os-Montes, no Nordeste de Portugal. As minas estão localizadas dentro do território de Área Protegida do Parque Natural de Montesinho, cuja criação aconteceu em 1979, a partir do Decreto-Lei nº 355/79, de 30 de agosto, com território que se estende pelos conselhos de Bragança e Vinhais (Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, 2019).

Entre dezembro de 2009 e janeiro de 2010, por conta de condições climáticas, houve arrastamento de areias provenientes das minas de Portelo até o assoreamento da linha de água e nas margens da Ribeira de Portelo, ocasionando destruição de inúmeras culturas, campos agrícolas e inundação de habitações (Câmara Municipal de Bragança, 2010). Inspeções foram realizadas no local, e um relatório de inspeção à zona de exploração nas minas de Portelo foi elaborado pela Divisão Defesa do Ambiente, constatando que os taludes em que se situavam as areias, apresentavam elevada inclinação e sem qualquer proteção, causando elevada instabilidade (deslizamento), além de inexistência de sistema funcional de retenção de sólidos (Câmara Municipal de Bragança, 2010). O relatório efetuado pela Câmara Municipal de Bragança concluiu que, apesar da elevada precipitação nas datas citadas do arrastamento de areias, os

efeitos de erosão foram maximizados pela inexistência de estruturas eficazes de proteção da estabilidade geomorfológica dos depósitos de areia (Câmara Municipal de Bragança, 2010).

O presente estudo foi realizado em maio de 2022, num sistema hídrico composto pela ribeira do Portelo, Ribeira da Aveleda/Rio Pepim e pelo rio Sabor (bacia hidrográfica do Douro) atingindo o limite sul do Parque Natural de Montesinho (Nordeste de Portugal) (Figura 1).



Figura 1 - Localização (retângulo vermelho) das Ribeiras do Portelo e Aveleda, e do Rio Sabor (Bacia do Douro).

Os cursos de água de montanha possuem elevados gradientes e um regime de caudais torrencial no período de maior precipitação, alternando com caudais diminutos, especialmente no período estival. Sobressaem nas características hidromorfológicas uma sequência pronunciada de rápidos e remansos, com grandes blocos e pedras no leito das ribeiras que proporcionam habitat diversificado para a fauna aquática. A vegetação ribeirinha está dominada por amieiros (*Alnus glutinosa*), responsáveis pelo elevado ensombramento, embora a recente mortalidade possa provocar alterações substanciais na oligotrofia destes ecossistemas. Nas características físico-químicas da água, registo para temperaturas baixas, boa taxa de oxigenação e um baixo teor em nutrientes, associado à fraca mineralização dos xistos e granitos que dominam a paisagem. A presença humana reduz-se a pequenas

povoações com uma agricultura de subsistência, desenvolvida essencialmente no anel que circunda cada povoado.

A vegetação natural está composta por quercíneas, com realce para o carvalho-negral (*Quercus pyrenaica*) e a azinheira (*Quercus ilex*). Registo para a presença de castanheiro (*Castanea sativa*), plantado para produção de fruto (soutos), e povoamentos de resinosas (*Pinus pinaster*, *P. nigra* e *P. silvestris*). Nos vales ocorrem ainda lameiros usados para apascentar a pecuária. São poucos os impactes na integridade ecológica dos ecossistemas lóticos, embora a barragem da S. Serrada e em particular a contínua dispersão, desde dezembro de 2010, dos sedimentos resultantes do colapso das escombreyras das minas do Portelo ao longo da rede hídrica sejam impactes assinaláveis numa área protegida.

2.1.2 Localização e critérios de seleção na amostragem

Foram selecionados 9 pontos de amostragem distribuídos ao longo de 20 km de extensão pela Ribeira do Portelo (5 pontos), Ribeira de Calabor (1 ponto), Ribeira da Aveleda/Rio Pepim (2 pontos) e rio Sabor (1 pontos) (Figura 2). A escolha dos locais obedeceu a critérios previamente estabelecidos para efeitos de comparabilidade com o estudo realizado no ano de 2011 (Nogueira, 2011), tendo-se efetuado a recolha de amostras de água de superfície e sedimentos para a análise química, bem como, de amostras representativas da fauna aquática para a análise biológica.

Em relação à parte biológica, os locais foram agrupados em 3 classes, de acordo com Nogueira (2011), considerando os seguintes grupos, relativamente homogéneos entre si, no que respeita ao grau de perturbação:

- 1) Locais não perturbados** – correspondem às estações de amostragem **P2**: afluente de ordem 1, sem qualquer perturbação; **P6**: ribeira de Calabor com dimensão superior, próxima da confluência com a Ribeira do Portelo; e **P9**: rio Sabor, com influência diminuta da ribeira da Aveleda; foram considerados como referência.
- 2) Locais mais perturbados** – Correspondem aos locais **P1**: imediatamente a jusante das escombreyras; **P3**: a jusante da confluência com P2; **P4**: aldeia do Portelo;

3) **Locais menos perturbados** – correspondem às estações mais afastadas das escombreiras, mas ainda com sinais evidentes da sua influência, caso de **P5**: Foz da Ribeira do Portelo, próximo da foz com a ribeira de Calabor; **P7**: Ribeira da Aveleda, no Parque Fluvial da aldeia de Aveleda; e **P8**: situada na proximidade da foz da ribeira da Aveleda com o Rio Sabor.

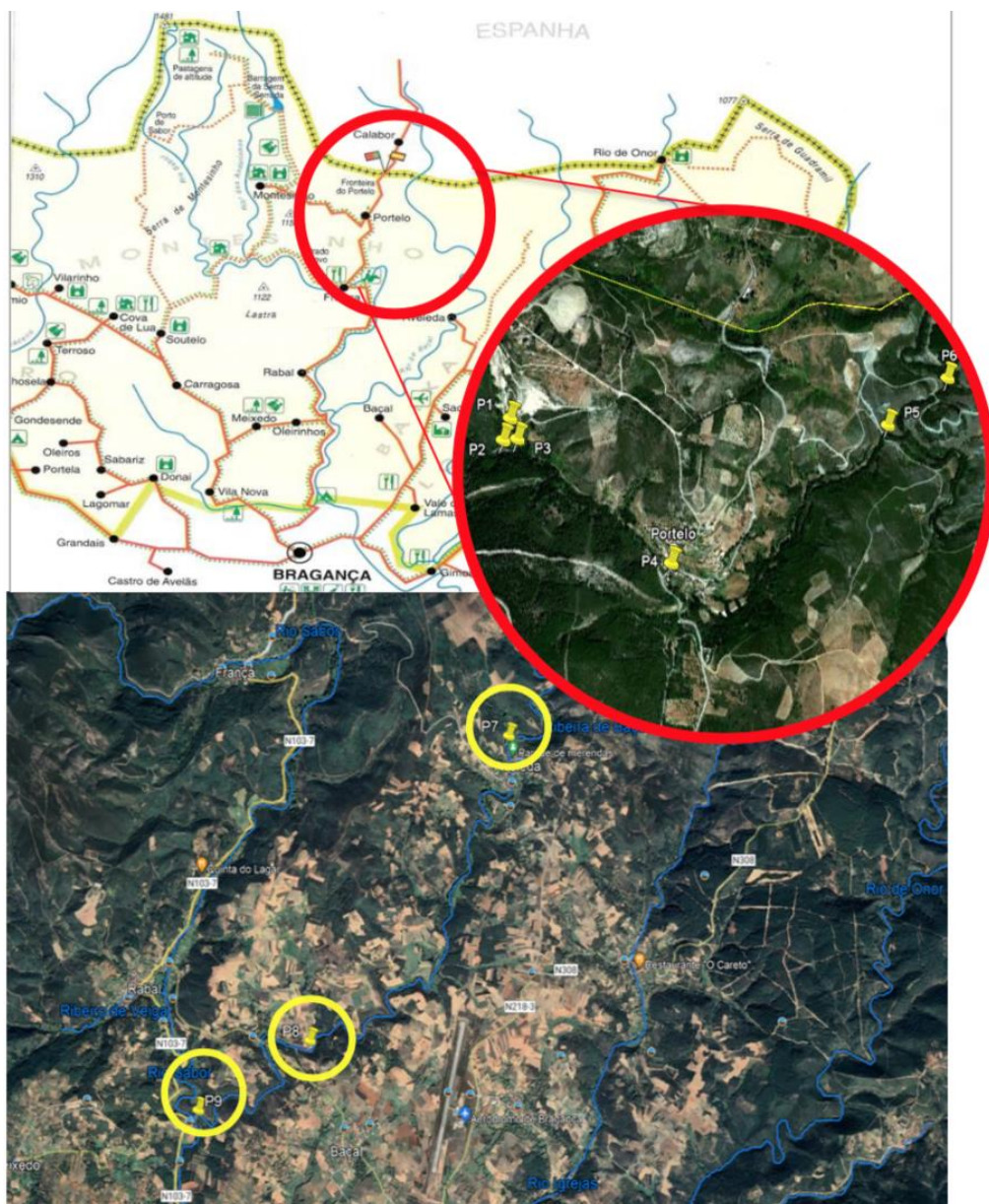


Figura 2 - Localização do mapa dos pontos de amostragem situados nas Ribeiras do Portelo, Aveleda (Rio Pepim) e Rio Sabor.

2.1.2 Caracterização dos locais de amostragem

As caracterizações dos locais de amostragem do presente estudo estão apresentadas nas Figuras 3 a 11, seguindo o estudo realizado por Nogueira (2011). Salienta-se que somente os pontos de amostragem P7 e P8 neste estudo diferem das coordenadas do estudo de Nogueira (2011), embora considere-se que são representativos dos locais de amostragem referidas por este estudo. O ponto de amostragem P9 foi adicionado por se considerar relevante aumentar a extensão da avaliação do efeito da escombreira da mina do Portelo na Ribeira do Portelo.

Local: P1 (jusante da escombreira)

Estado: Mais Perturbado

Sinais: forte erosão e aprofundamento do canal.

Coordenadas Geográficas

Latitude: 41°56'0.33"N

Longitude: 6°44'14.93"W



Figura 3 - Local P1, situado a jusante das escombreiras das Minas de Portelo.

Local: P2 (afluente)
Estado: Não Perturbado - Referência
Sinais: água limpa e habitats sem alterações.

Coordenadas Geográficas
Latitude: 41°55'57.58"N
Longitude: 6°44'16.25"W



Figura 4 - Local P2, situado a montante da confluência com a ribeira que atravessa as escombreyras das Minas do Portelo.

Local: P3 (jusante da confluência com a ribeira P2)
Estado: Mais Perturbado
Sinais: forte colmatagem do leito com sedimentos finos; margens sem erosão; galeria ripícola estável.

Coordenadas Geográficas
Latitude: 41°55'57.74"N
Longitude: 6°44'13.73"W

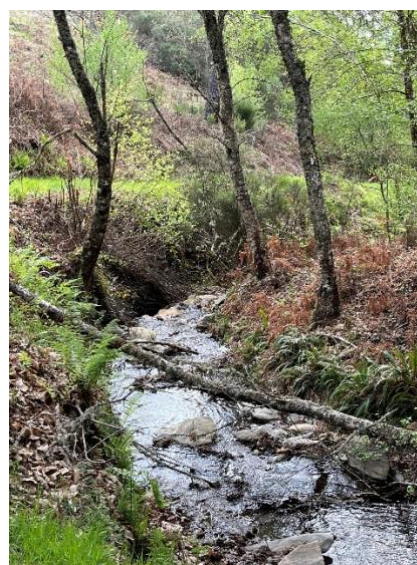


Figura 5 - Local de amostragem P3: situado a jusante da confluência com a ribeira do local P2.

Local: P4 (aldeia do Portelo)

Estado: Mais Perturbado

Sinais: aprofundamento e alargamento do canal e deposição elevada de sedimentos finos no leito de cheia; galeria ripícola instável.

Coordenadas

Geográficas

Latitude: 41°55'42.43"N

Longitude: 6°43'46.27"W



Figura 6 - Local de amostragem P4: situado na aldeia do Portelo.

Local: P5 (Foz da Ribeira do Portelo)

Estado: Menos Perturbado

Sinais: substrato obliterado por sedimentos finos; menor declive fomenta a acumulação observada; galeria ripícola estável.

Coordenadas Geográficas

Latitude: 41°55'59.29"N

Longitude: 6°43'3.34"W

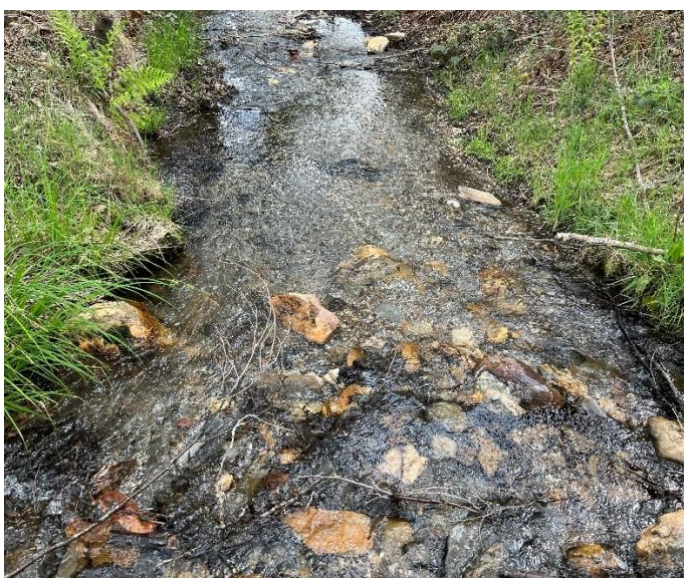


Figura 7 - Locais de amostragem P5: situados próximo da foz com a ribeira de Calabor.

Local: P6 (afluente- Ribeira Calabor)
Estado: Não Perturbado - Referência
Sinais: ecossistema aquático e ribeirão em bom estado de integridade ecológica; mosaico heterogêneo de habitats

Coordenadas Geográficas
Latitude: 41°56'4.54"N
Longitude: 6°42'53.12"W



Figura 8 - Local de amostragem P6: situado na ribeira de Calabor.

Local: P7 (Ribeira de Baçal) - Aveleda
Estado: Menos perturbado
Sinais: grande quantidade de sedimentos finos, depositados com assoreamento

Coordenadas Geográficas
Latitude: 41°53'35.52"N
Longitude: 6°41'51.42"W



Figura 9 - Local de amostragem P7: situado no Parque fluvial da Aldeia da Aveleda.

Local: P8 (Ribeira de Aveleda) (ponte Rabal-Baçal)

Estado: Menos Perturbado

Sinais: menor quantidade de sedimentos finos, depositados e zonas de erosão nos riffles

Coordenadas Geográficas

Latitude: 41°51'48.47"N

Longitude: 6°44'4.80"W



Figura 10 - Local de amostragem P8: situado na ribeira de Baçal, próximo da ponte da estrada Rabal-Baçal.

Local: P9 (Rio Sabor) – jusante da confluência

Estado: Não Perturbado - Referência

Sinais: Canal recuperou a condição natural, em virtude dos caudais circulantes do curso de água principal

Coordenadas Geográficas

Latitude: 41°51'22.17"N

Longitude: 6°44'39.96"W



Figura 11 - Local de amostragem P9: jusante da confluência da ribeira da Aveleda/Rio Pepim com o Rio Sabor

2.1.3 Análises do elemento físico-químico da água

Em cada local de estudo efetuou-se a recolha de amostras e análises de avaliação da qualidade físico-química da água *in situ* através do uso de sondas multiparamétricas. As análises físico-químicas da água *in situ* avaliavam os seguintes parâmetros (Figura 12):

- 1) temperatura (°C);
- 2) oxigénio dissolvido (mg O₂/L; % Saturação);
- 3) condutividade elétrica (μS/cm)
- 4) pH;
- 5) Total de Sólidos Dissolvidos (TDS, mg/L).



Figura 12 - Mensuração, *in situ*, de parâmetros físico-químicos da água.

Na Tabela 2 apresentam-se os parâmetros físico-químicos de suporte exigidos nas normativas da DQA, para avaliação do estado ecológico em rios.

Tabela 2- Elementos Físico-Químicos gerais avaliados.

ELEMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS GERAIS	PARÂMETROS	MÉTODO	UNIDADES
Condições Térmicas	Temperatura	Termometria	°C
Condições de oxigenação	Oxigénio Dissolvido Taxa de Saturação em Oxigénio	Potenciometria	mg O ₂ .L ⁻¹ % saturação O ₂
Salinidade	Condutividade elétrica a 20°C	Condutimetria	μS.cm ⁻¹
Estado de acidificação	pH	Potenciometria	Escala Sorensen

2.1.4 Avaliação dos elementos hidromorfológicos

Na avaliação dos habitats aquáticos e ribeirinhos recorreu-se a dois índices, adaptados a rios da Península Ibérica (Anexo I), que permitiram realizar a classificação da qualidade ao nível da hidromorfologia fluvial e da zona ripária envolvente e estabelecer a possibilidade de comparação com dados previamente obtidos (Nogueira, 2011). Os índices utilizados foram:

i) Índice de Qualidade do Bosque Ribeirinho- QBR (Munné et al. 1998)

ii) Índice de Qualidade do Canal- GQC (Cortes et al. 1999)

2.1.5 Avaliação do elemento biológico – macroinvertebrados bentônicos

A amostragem das comunidades de macroinvertebrados foi efetuada a partir dos protocolos estabelecidos em Portugal pelo Instituto da Água no âmbito da implementação da Diretiva Quadro da Água (DQA) (INAG, 2008). Em cada um dos nove pontos de amostragem, selecionaram-se troços de 50 m que englobaram pelo menos uma unidade de erosão (fluxo turbulento) a partir da qual se amostraram as unidades de sedimentação adjacentes (fluxo laminar).

Obteve-se uma amostra com recurso a uma rede de mão de 500 µm de malha, correspondente ao somatório de seis microhabitats (arrastos de 1 m, distribuídos por zonas com materiais orgânicos e inorgânicos, finos e grosseiros presentes nas zonas de *riffle* e *pool*), proporcionais à sua representatividade no rio (Figura 13). Foram ainda capturados os invertebrados com grande capacidade de fixação ao substrato, mediante o uso de pinças. Os invertebrados foram conservados em álcool etílico a 95 % em frascos de polietileno devidamente etiquetados.



Figura 13 - Processo de amostragem dos invertebrados bentônicos.

O processamento laboratorial do material biológico seguiu o protocolo definido pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA). As amostras capturadas no rio foram lavadas com água corrente para remoção dos materiais inorgânicos (areias e sedimentos finos) e orgânicos (folhas, plantas, sementes). Utilizou-se um crivo com malha de 500 μm de diâmetro. Todo o material retido foi colocado em tabuleiros plásticos com uma pequena porção de água. A amostra foi sujeita a uma análise minuciosa, de forma a retirarem-se todos os organismos presentes com o auxílio de uma pinça (processo de triagem) para pequenos frascos contendo álcool a 70%. Os frascos foram devidamente etiquetados com a identificação da amostra (Figura 14). A identificação realizou-se mediante o uso de microscópio estereoscópico OLYMPUS SZX10 de 10-230x e o auxílio de chaves dicotómicas apropriadas (Tachet et al., 1981; 2010). O nível de identificação taxonómica foi até ao nível taxonómico da Família, com exceção dos indivíduos pertencentes às subclasses Oligochaeta e Acari.

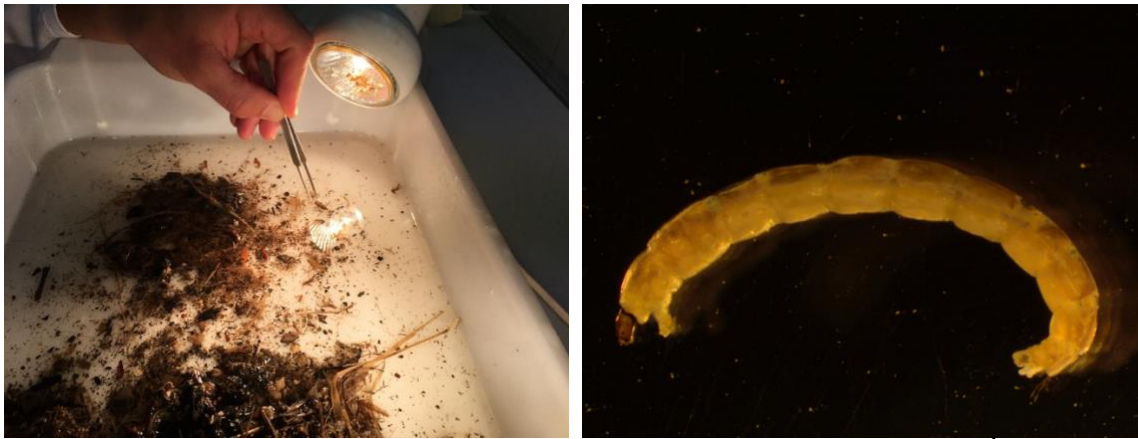


Figura 14 - Tratamento e Identificação dos macroinvertebrados bentônicos. À esquerda: sistema de identificação e aquisição de imagem; à direita: pormenor fotográfico de um invertebrado da família Chironomidae.

2.1.6 Avaliação do elemento biológico - peixes

A amostragem da fauna piscícola baseou-se no protocolo “Avaliação Biológica da Qualidade da Água em Sistemas Fluviais segundo a DQA - Protocolo de amostragem e análise para a fauna piscícola” (INAG, 2008). Assim, nos pontos P6, P7, P8 e P9, as amostragens foram realizadas com movimentos em *zig-zag*, de margem para margem e sempre no sentido ascendente. Não foram capturados peixes nos restantes locais por não terem profundidade adequada. Recorreu-se a um aparelho de pesca elétrica portátil com *output* de corrente contínua e por impulsos (Hans Grassl ELTII GI; 300-600V) (Figura 15). O aparelho de pesca elétrica foi devidamente ajustado em função da condutividade elétrica da água, previamente determinada, no sentido de aumentar a eficiência da pesca, evitando simultaneamente lesões e a mortalidade ao nível da comunidade piscícola. Tendo em conta a baixa condutividade elétrica da água e a dificuldade de amostragem nas zonas mais profundas, optou-se por usar um CPUE constante (capturas por unidade de esforço), em extensões não inferiores a 150 m de rio e um tempo não inferior a 45 minutos. Após a captura, os peixes foram manipulados cuidadosamente e mantidos, até ao seu processamento, dentro de caixas com água abundante e oxigenação assegurada por arejadores portáteis.



Figura 15 - Amostragem da fauna piscícola através de pesca elétrica.

2.1.7 Tratamento de dados

Nesta seção apresentam-se os critérios de avaliação dos resultados obtidos neste estudo, envolvendo os dados analíticos físico-químicos, os dados hidromorfológicos e biológicos (macroinvertebrados e peixes).

2.1.7.1 Elemento físico-químico

Os resultados obtidos foram analisados de acordo com os critérios oficiais do INAG (2009) (Tabela 3). Nos elementos físico-químicos de suporte estão definidas apenas duas classes de qualidade: Bom (cor verde) e Razoável (amarelo).

Tabela 3 - Limites máximos de parâmetros químicos e físico-químicos gerais para o estabelecimento do bom estado ecológico em rios dos tipos Norte (APA, 2014).

PARÂMETROS	LIMITE PARA O BOM ESTADO – AGRUPAMENTO NORTE
Oxigênio Dissolvido	≥ 5 mg O ₂ /L
Taxa de Saturação em Oxigênio	Entre 60% e 120%
pH	entre 6 e 9 *

* Os limites indicados poderão ser ultrapassados caso ocorram naturalmente; Fonte: INAG, 2009.

2.1.7.2 Elementos hidromorfológicos

Nas Tabelas 4 e 5 são apresentadas as amplitudes de variação consideradas para os índices QBR (qualidade do Bosque Ribeirinho) e GQC (qualidade do canal), bem como, seu significado ecológico em termos de qualidade. A aplicação destes índices permite a comparação de divergentes ecossistemas aquáticos, estabelecendo a definição de estratégias prioritárias que focam na mitigação e/ou na reabilitação de habitats degradados, maioritariamente por ação antrópica. As principais alterações são captação de água com finalidade de irrigação, poluição localizada e difusa, alteração na vegetação de margem (ripária), construção de açudes/represas, entre outros fatores degradativos (Nogueira, 2011).

Tabela 4 - Amplitudes do índice QBR e significado (adaptado de Munné et al. 1998).

AMPLITUDE	CLASSE	SIGNIFICADO EM TERMOS DE QUALIDADE
≥ 95	I	Cortina ripária sem alterações, estado natural
75 – 90	II	Cortina ripária ligeiramente perturbada, boa qualidade
55 – 70	III	Início de uma importante alteração, qualidade aceitável
30 – 50	IV	Forte alteração, má qualidade
0 – 25	V	Degradação extrema, péssima qualidade

Tabela 5 - Amplitudes do índice GQC e significado (adaptado de Cortes et al. 1999).

AMPLITUDE	CLASSE	SIGNIFICADO EM TERMOS DE QUALIDADE
≥ 31	I	Canal sem alterações, estado natural
26 – 30	II	Canal ligeiramente perturbado
20 – 25	III	Início de uma importante alteração do canal
14 – 19	IV	Grande alteração do canal
8 – 13	V	Canal completamente alterado (canalizado, regularizado)

2.1.7.3 Elementos biológicos – macroinvertebrados bentônicos

Para avaliação da resposta biótica baseada nas comunidades de macroinvertebrados foram calculadas métricas recorrendo ao Software AMIIB@ (http://dqa.inag.pt/implementacao_invertebrados_AMIIB.html). A resposta biótica baseada nas comunidades de macroinvertebrados foi avaliada considerando um conjunto de variáveis uni e multimétricas:

- 1) número de indivíduos (N);
- 2) número de taxa (S);
- 3) diversidade (índice H' de Shannon-Wiener);
- 4) equitabilidade (índice J' de Pielou);
- 5) abundância relativa de Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera (% EPT) vs. % Diptera e Oligochaeta.

Para além destas métricas foram determinados dois índices bióticos, descritos a seguir:

i) Índice IBMWP (Alba-Tercedor, 2000). O índice IBMWP é um método rápido e simples, que necessita apenas da identificação dos organismos até o nível taxonómico da família. Para cada família, atribui-se uma pontuação que varia entre 10 e 1, segundo um gradiente de menor a maior tolerância à poluição (Anexo II). Depois de efetuar o somatório das pontuações das famílias presentes em cada amostra, pode-se classificar a qualidade da água com base em 5 classes definidas (Tabela 6).

Tabela 6 - Amplitudes de variação do índice IBMWP e seu significado.

AMPLITUDE DE VALORES	CLASSE	SIGNIFICADO
> 100	I	Água limpa
61 – 100	II	Água ligeiramente poluída
36 – 60	III	Água moderadamente poluída
16 – 35	IV	Água muito poluída
<15	V	Água fortemente poluída

ii) Índice Português de Invertebrados do Norte- IPTI_N (INAG, 2009). O Índice Multimétrico IPTI_N, recentemente desenvolvido e aplicado de acordo com a Diretiva Quadro da Água, integra diferentes métricas como o nº de taxa, EPT,

equitabilidade de Pielou J' (*Evenness*), índice de diversidade de Shannon-Wiener H' , IASPT e Sel. ETD que aparecem combinadas na seguinte fórmula:

$$IPTI_N = N^{\circ} \text{ taxa} * 0,25 + EPT * 0,15 + \text{Evenness} * 0,1 + (\text{IASPT} - 2) * 0,3 + \text{Log (Sel. ETD+1)} * 0,2$$

sendo:

EPT: N^o de famílias pertencentes aos Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera;

Evenness:

- Designado por índice de Pielou ou Equitabilidade, é calculado como:

$$E = H' / \text{Ln } S$$

em que:

H' – índice de diversidade de Shannon-Wiener

Ln - logaritmo natural ou neperiano

S - número de taxa presentes

- O **índice Shannon-Wiener** calcula-se pela expressão:

$$H' = - \sum p_i \text{Ln } p_i$$

em que:

$$p_i = n_i / N$$

n_i- n^o de indivíduos de cada taxon *i*

N- n^o total de indivíduos presentes na amostra

IASPT: ASPT Ibérico, que corresponde ao IBMWP (Alba-Tercedor, 2000) dividido pelo número de famílias presentes.

Log (Sel. ETD+1) - Log10 de (1 + soma das abundâncias de indivíduos pertencentes às famílias Heptageniidae, Ephemeridae, Brachycentridae, Goeridae, Odontoceridae, Limnephilidae, Polycentropodidae, Athericidae, Dixidae, Dolichopodidae, Empididae, Stratiomyidae);

O valor de IPTI_N depende do somatório das métricas ponderadas. São realizados dois passos de normalização, sendo o índice expresso em termos de Rácios de Qualidade Ecológica (RQE). As normalizações são determinadas através do quociente entre o valor observado e o valor de referência de cada tipo

de rio (mediana dos locais de referência) (Nogueira, 2011). Este índice apresenta grande importância por apresentar mais precisão nos resultados. O Anexo III apresenta os valores de referência para as diferentes tipologias de rios de Portugal Continental e os valores das fronteiras entre as classes de qualidade em RQE (INAG, 2009). O valor de IPT_N depende do somatório das métricas ponderadas, onde são realizados dois passos de normalização, sendo o índice expresso em termos de Rácios de Qualidade Ecológica (RQE) A Tabela 7 classifica os valores de referência e os valores das fronteiras entre as classes de qualidade em RQE, de acordo com a tipologia, levando em consideração o ajuste das fronteiras referentes aos critérios de classificação, revistos no Plano de Gestão de Região Hidrográfica 2016/2021 (APA, 2015).

Tabela 7 - Valores de referência e fronteiras nos rios amostrados (APA, 2015).

TIPOLOGIA DE RIOS		VALOR DE REFERÊNCIA	CLASSIFICAÇÃO	INTERVALO
Rios do Norte de Pequena Dimensão	N1 ≤ 100 km ²	1,02	Excelente	≥ 0,87
			Bom	[0,68-0,87]
			Razoável	[0,44-0,68]
			Medíocre	[0,22-0,44]
			Mau	[0-0,22]
Rios do Norte de Média-Grande Dimensão	N1 > 100 km ²	1,00	Excelente	≥ 0,88
			Bom	[0,68-0,88]
			Razoável	[0,44-0,68]
			Medíocre	[0,22-0,44]
			Mau	[0-0,22]

Foram também determinadas as seguintes duas métricas:

iii) Grupos de Alimentação Funcional (FFG, Functional Feeding Groups) (estrutura trófica). Baseia-se em informações obtidas em Merritt & Cummins (1978; 1996) e Oliveira (2006), onde consideraram-se cinco grupos funcionais, (Tabela 8), classificados de acordo com as adaptações alimentares dos macroinvertebrados bentônicos e das categorias de recursos nutricionais disponíveis.

Tabela 8 - Grupos funcionais de macroinvertebrados (adaptado de Nogueira, 2011).

GRUPO FUNCIONAL	MODO DE ALIMENTAÇÃO PREFERENCIAL
Detritívoros	Alimentam-se de CPOM (matéria orgânica particulada grosseira), previamente condicionada por microrganismos (fungos hifomicetas e bactérias). Da sua atividade resulta FPOM (matéria orgânica particulada fina) devido à atividade trituradora do alimento e à própria produção de fezes;
Coletores filtradores	Alimentam-se de FPOM, embora seja capturada quando suspensa na coluna de água.
Coletores de depósito	Alimentam-se de FPOM, depositado no leito, resultante da atividade dos detritívoros e do mecanismo da abrasão física determinada pelos caudais verificados no sistema aquático;
Fitófagos ou raspadores	Alimentam-se de algas, especialmente de algas de <i>periphyton</i> e estão dependentes da produção autóctone do ecossistema.
Predadores e Parasitas	São macroinvertebrados que se alimentam de presas vivas ou então são seus parasitas, alimentando-se de fluidos ou tecidos vivos.

iv) Modos de Existência. Os macroinvertebrados aquáticos também podem ser analisados pelo seu modo de existência ou hábito de vida, classificando-se em oito categorias (Tabela 9). A classificação baseou-se em Merritt & Cummins (1978, 1996) e Oliveira (2006);

Tabela 9 - Modos de existência dos macroinvertebrados (adaptado de Nogueira, 2011).

TIPO	MODO VIDA PREFERENCIAL
Patinadores (<i>skaters</i>)	“Patinam” à superfície onde se alimentam
Planctónicos (<i>planktonic</i>)	Habitam na zona limnética de águas paradas.
Mergulhadores (<i>divers</i>)	Possuem mecanismos de natação que lhes permitem mergulhar para obter alimento ou refúgio.
Nadadores (<i>swimmers</i>)	Efetuem certos movimentos natatórios
Coladores (<i>clingers</i>)	Têm adaptações comportamentais e morfológicas que lhes permite colarem-se aos substratos grosseiros
Estendedores (<i>sprawlers</i>)	Habitam entre folhas flutuantes e sedimentos finos
Trepadores (<i>climbers</i>)	Apresentam adaptações para se deslocarem verticalmente em hidrófitos vasculares e vegetação ribeirinha
Mineiros (<i>burrowers</i>)	Habitam zonas de sedimentos finos de rios e lagos

2.1.7.4 Elementos biológico – peixes

O índice de avaliação da integridade biótica de rios F-IBIP, desenvolvido com base nas comunidades piscícolas para rios vadeáveis de Portugal, é o método usado em Portugal para avaliar o estado ecológico de rios com base na fauna piscícola (INAG & AFN, 2012). Assim, as componentes relevantes para a avaliação do estado biológico baseado no elemento peixes são:

- **Composição:** a identificação até à espécie permite avaliar a composição da comunidade piscícola em determinado troço avaliado, para além de fornecer informações relativas à existência de espécies exóticas e respetivas quantificações;
- **Abundância:** considera o número de indivíduos de cada espécie identificada no troço de amostragem, relacionando-o com a área de amostragem.

Os resultados para cada troço amostrado foram estabelecidos com base nas colheitas efetuadas nos diversos tipos de *habitats* presentes. As áreas pescadas foram calculadas e os valores para cada local podem ser apresentados como:

- 1) Abundância relativa de espécies capturadas;
- 2) Captura Por Unidade de Esforço (CPUE): nº de indivíduos / minuto de pesca;
- 3) Densidade de peixe: nº de indivíduos capturados / 100 m² de área amostrada;
- 4) Índice Piscícola de Integridade Biótica para Rios Vadeáveis de Portugal Continental (F-IBIP);

Para a aplicação do F-IBIP foram identificados os dois agrupamentos piscícolas dos locais amostrados:

- **Grupo 1 – Salmonícola da região norte:** Troços fluviais de pequena área de drenagem (<50 km²), declive acentuado e regime hidrológico permanente. Apresentam precipitação elevada (1700 mm em média) e baixas temperaturas no estio (inferior a 20 °C em média). Ao nível das comunidades piscícolas estes troços são claramente dominados por *Salmo trutta* (truta-de-rio), que em muitos casos é a única espécie presente.

- **Grupo 2 – Transição salmonícola-ciprinícola da região norte:** Corresponde às zonas intermédias dos rios, apresenta declives menos acentuados e áreas de drenagem superiores. Embora a precipitação seja também relativamente elevada no contexto nacional (1.200 mm em média), apresenta temperaturas mais elevadas que o agrupamento descrito anteriormente. Este grupo corresponde a troços fluviais de transição entre comunidades distintas (dominadas por salmonídeos ou ciprinídeos), suportando associações piscícolas com aspetos funcionais particulares. Inclui, por isso, desde troços mistos com presença significativa de truta-de-rio, até zonas de rio que não sendo tipicamente ciprinícolas (a presença de barbo é residual), parecem ser também marginais para salmonídeos, refletindo-se, deste modo, numa dominância dos grupos *Pseudochondrostoma* spp. (bogas de boca recta) e *Squalius* spp. (escalos e bordalo).

O resultado final do F-IBIP varia entre 0 (zero), correspondente a má qualidade, e 1 (um), correspondente a excelente qualidade. Deste modo, o seu valor é expresso sob a forma de rácios de qualidade ecológica. A qualidade é expressa numa de cinco classes de qualidade, sendo que os valores de variação de cada classe são iguais para todos os agrupamentos. Na Tabela 10 apresentam-se esses valores expressos em rácios de qualidade ecológica.

Tabela 10 - Valores para as classes de qualidade do F-IBIP, Classe de Qualidade e Valor em Rácio de Qualidade Ecológica (RQE).

CLASSE DE QUALIDADE	VALOR (RQE)
EXCELENTE	[0,850 – 1,000]
BOM	[0,675 – 0,850]
RAZOÁVEL	[0,450 – 0,675]
MEDÍOCRE	[0,225 – 0,450]
MAU	[0 – 0,225]

2.1.7.5 Análise estatística

A avaliação das diferenças entre os grupos de locais considerados (referência; menos perturbados; mais perturbados), para os parâmetros físico-químicas e métricas usadas, foi feita através do teste Kruskal-Wallis (KW-H) uma vez que os dados não se ajustavam a uma distribuição normal. O software STATISTICA 7.0 (STATSOFT 2004) foi utilizado para efetuar as análises estatísticas, bem como para a elaboração dos gráficos BOXPLOT.

Recorreu-se à análise multivariada para tratamento dos dados obtidos, nomeadamente a análise não-métrica multidimensional (nMDS). Esta análise é um método de ordenação baseado em *ranks* estabelecidos a partir da matriz de similaridades de BRAY-CURTIS, que foi previamente aplicada à matriz de dados das abundâncias de macroinvertebrados.

Para estimar a relação estabelecida entre as variáveis ambientais e os macroinvertebrados foi feita uma análise de redundância baseada em distâncias (dbRDA).

Por fim, realizou-se ainda uma análise multivariada de similaridades mediante o recurso a um teste não-paramétrico (*one-way ANOSIM test*), usando a matriz de similaridade de BRAY-CURTIS para avaliar as diferenças significativas entre os locais de amostragem. Estas análises foram efetuadas com o *package* PRIMER 7 & PERMANOVA (Clarke & Gorley, 2006). Os dados foram previamente transformados [$\log(x+1)$] e as variáveis ambientais estandardizadas.

2.2 Resultados e discussão

Os resultados obtidos permitiram caracterizar a qualidade de algumas métricas dos elementos físico-químicos da água, hidromorfológicos e biológicos, para avaliar os impactos das escomboreiras da mina de Portelo/qualidade ambiental dos habitats aquáticos e ribeirinhos, além das comunidades de macroinvertebrados.

2.2.1 Parâmetros físico-químicos da água

Com base nos valores obtidos para os parâmetros analisados, i.e., temperatura, condutividade, TDS (teor em sais dissolvidos), pH, OD (mg O₂/L) e OD % saturação verificou-se que, na sua maioria, estão dentro dos valores aceitáveis. Por exemplo, a temperatura apresentou valores inferiores a 16°C (Figura 16) e o Decreto-Lei 236/98 estabelece o valor máximo recomendável (VMR) de 30°C para águas superficiais. Os gráficos de dispersão (Figura 16 a 18), construídos com base nos agrupamentos dos locais de amostragens nas 3 classes definidas na metodologia (referência; mais perturbado; menos perturbado), não apresentam diferenças significativas entre as classes ($p > 0,05$; KW-H (2,9) = 7,2). Destaca-se a classe “mais perturbada”, a classe com menor variação de valores nos parâmetros de temperatura, OD % saturação e OD (mg O₂/L).

As amostras dos locais perturbados obtiveram-se valores de pH inferiores a 5 (atingiu-se um mínimo de 4,6). Os valores máximos admissíveis, do D.L. 236/98, devem transitar entre pH 5 e 9, portanto, alguns pontos de amostragem encontram-se fora dos valores máximos admissíveis (VMA). Em Nogueira (2011) os parâmetros físico-químicos da água afastaram-se dos intervalos estipulados pela legislação (D.L. 236/98), ultrapassando os valores máximos recomendáveis e admissíveis. No estudo de Geraldes (2013), os valores mais baixos de pH eram abaixo de 4,8 no ponto de amostragem na mina de Portelo.

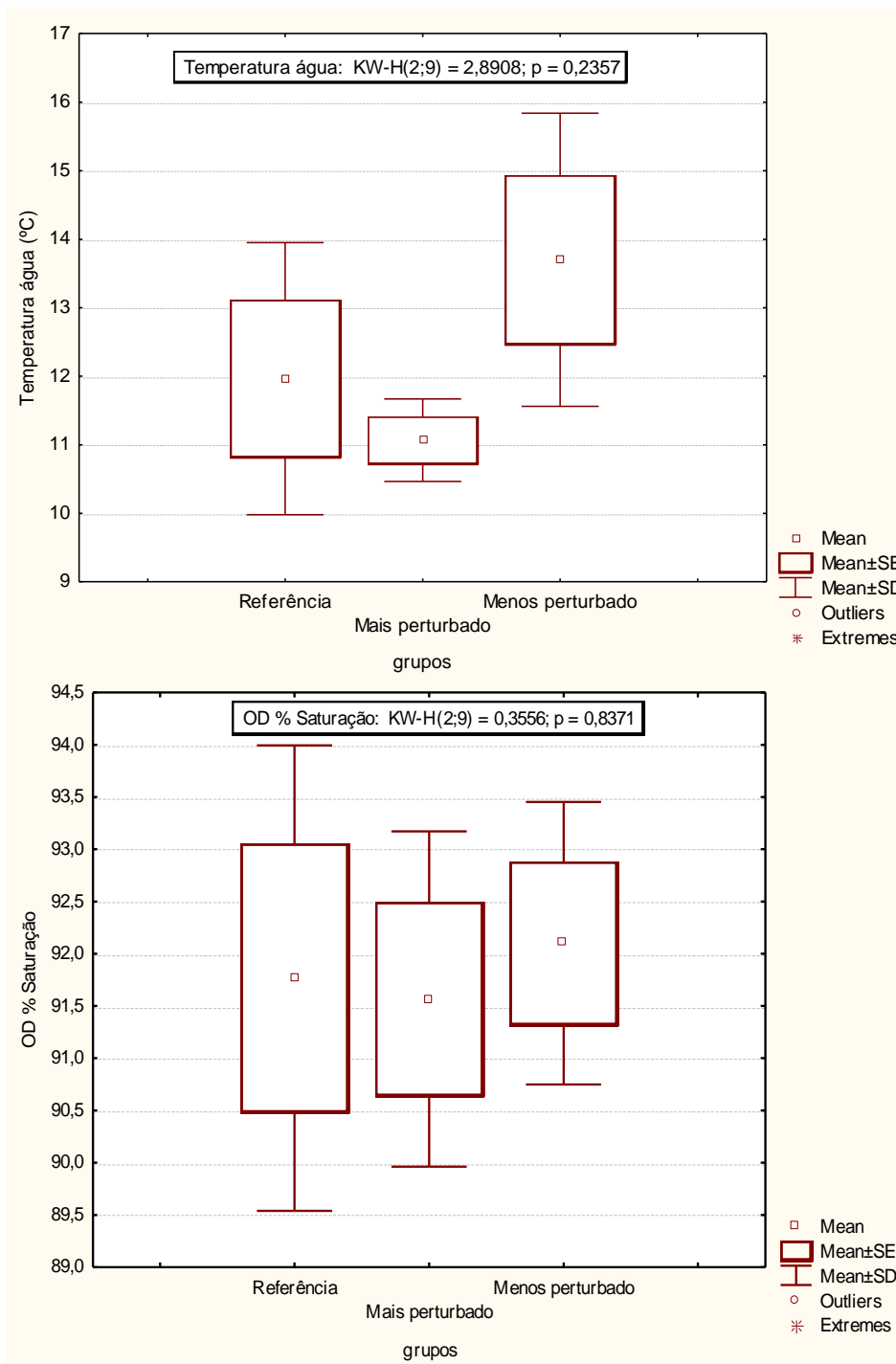


Figura 16 - Dispersão da Temperatura da água (°C) e do Oxigênio Dissolvido (% saturação) nos locais amostrados, agrupados de acordo com o grau de perturbação.

Em relação à condutividade elétrica e ao total de sólidos dissolvidos (TDS) (Figura 17), foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$), nomeadamente entre os locais mais perturbados, influenciados pelo *input* de compostos químicos provenientes da zona dos escombros da mina.

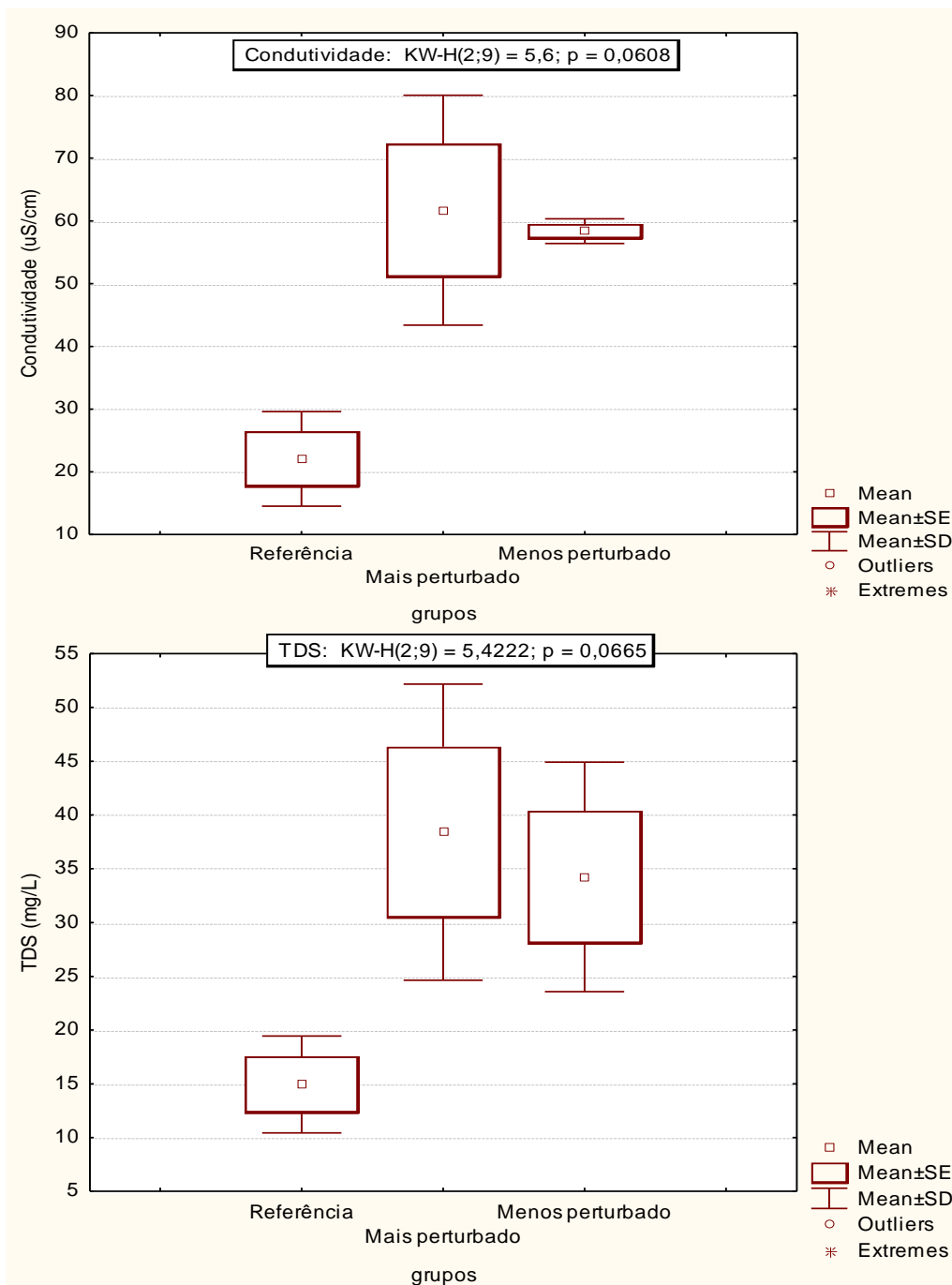


Figura 17 - Dispersão da Condutividade Elétrica (µS/cm) e do Teor em Sais Dissolvidos (TDS, mg/L) nos locais amostrados, agrupados de acordo com o grau de perturbação.

Observou-se diferenças significativas ($p < 0,05$) para o pH motivadas pelo *input* dos sedimentos provenientes das escombreyras da mina que provocaram a acidificação do meio aquático, em especial nos locais mais perturbados. Não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) para o oxigénio dissolvido por tratar-se de águas de montanha, frias e turbulentas que contribuem para taxas de oxigenação apreciáveis (Figura 18).

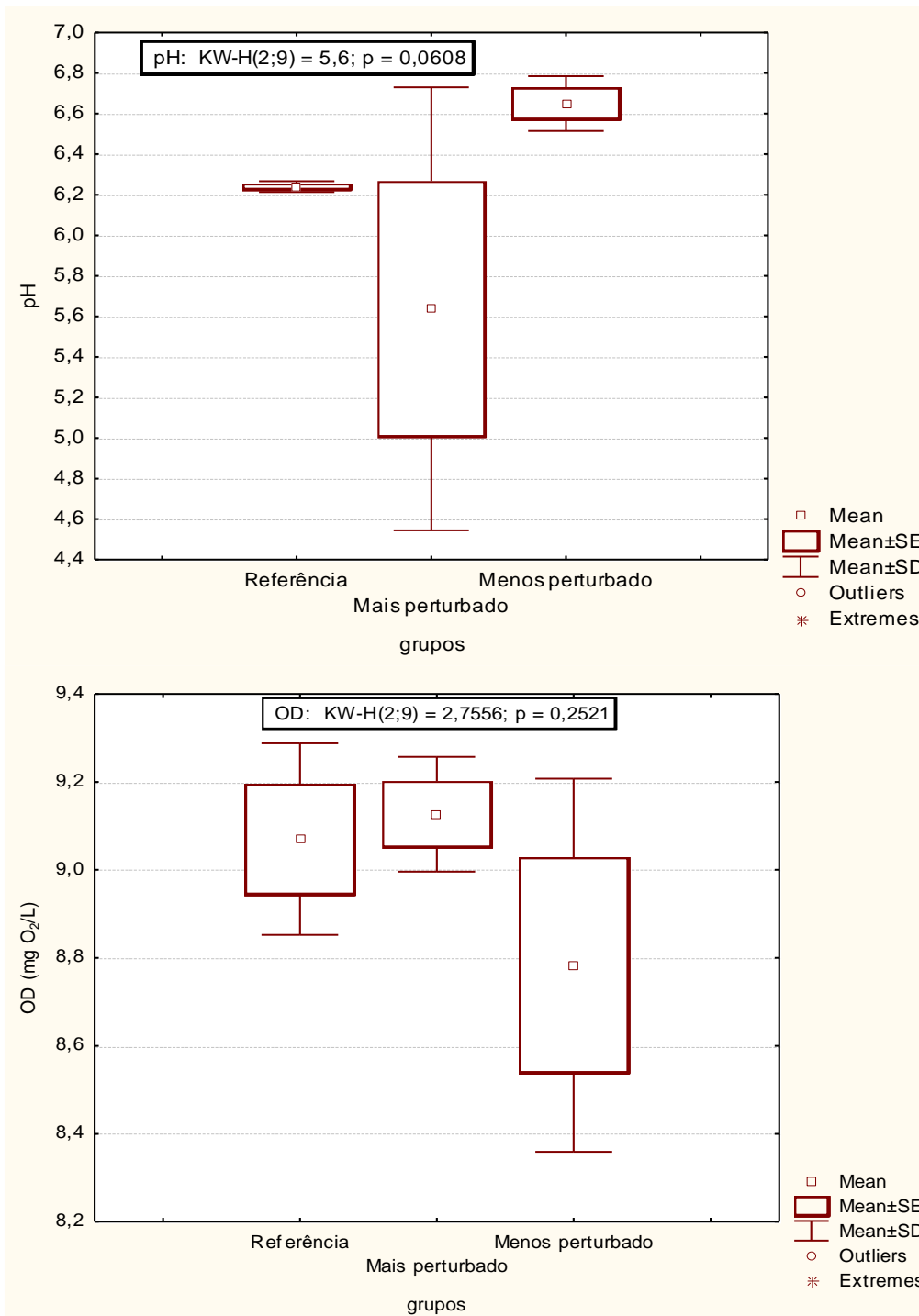


Figura 18 - Dispersão do pH e Oxigênio Dissolvido (mg O₂/L) nos locais amostrados, agrupados de acordo com o grau de perturbação.

2.2.2 Elementos hidromorfológicos – QBR e GQC

A análise feita para a avaliação da qualidade dos habitats ribeirinhos e aquáticos, baseada respectivamente nos índices QBR e GQC, foi sensível aos impactos sofridos pelos ecossistemas (Tabela 11). Efetivamente, a maior perturbação de QBR corresponde à ribeira do Portelo, mais propriamente aos locais P1, P3 e P4 (classes III, IV ou V na avaliação de QBR e GQC), que receberam o maior volume de sedimentos responsáveis pela alteração da hidromorfologia do canal e na zona ribeirinha. Nos locais menos perturbados (P5, P7 e P8), outros impactos, como a agricultura desenvolvida nas margens estão cumulativamente na base da menor qualidade registada de QBR (Classe III), embora mostre classe II (qualidade aceitável de GQC). Os pontos de referência P2, P6 e P9, apesar de pertencerem a diferentes tipologias, as condições ambientais são as mais próximas da naturalidade dos sistemas aquáticos em questão.

Tabela 11 - Avaliação dos habitats ribeirinhos (QBR) e aquáticos (GQC).

Local	QBR* Pontuação	QBR Classe	GQC* Pontuação	GQC Classe
P1	60	III	15	IV
P2	100	I	36	I
P3	75	II	23	III
P4	20	III	25	III
P5	80	II	27	II
P6	100	I	35	I
P7	65	II	27	II
P8	60	II	28	II
P9	80	II	28	II

*QBR - qualidade do bosque ribeirinho; GQC - qualidade do canal.

2.2.3 Elemento biológico - invertebrados

Foram identificados 4953 exemplares distribuídos por 56 grupos faunísticos, maioritariamente famílias, com exceção das subclasses Acari e Oligochaeta. O número de indivíduos (N) capturados na amostragem das comunidades de macroinvertebrados foi avaliado de acordo com o grau de perturbação: locais de referência (P2, P6 e P9, cor azul); locais mais perturbados

(P1, P3 e P4, cor amarela); locais menos perturbados (P5, P7 e P8, cor vermelha). Nota-se facilmente as diferenças substanciais (Figura 19 e 20), quer no número de indivíduos quer no número de taxa (famílias), respetivamente, entre o grupo dos locais mais perturbados e os dois restantes grupos.

Observa-se que o número de indivíduos e número de taxa da comunidade de macroinvertebrados varia quase de forma semelhante (Figura 19 e 20). Os pontos P1, P3 e P4 mostram valores baixos indicando uma situação diferente comparativamente com os pontos de referência (P2, P6 e P9), inferindo-se que resulta do facto de serem os locais mais próximos das escombreyras da mina de Portelo. Por outro lado, os locais P5, P7 e P8 são semelhantes em média aos locais de referência no número de indivíduos macroinvertebrados, mas ligeiramente inferior no número de taxa de macroinvertebrados.

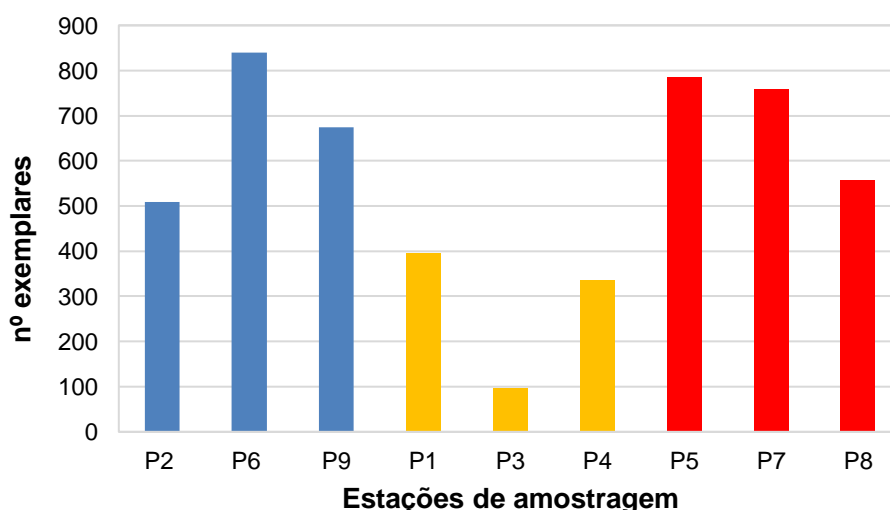


Figura 19 - Número de indivíduos (N) capturados na amostragem das comunidades de macroinvertebrados.

A análise comparativa entre o grupo dos locais mais perturbados com os locais de referência (P2 e P6) e mesmo com os locais classificados de menos perturbados (P7 e P8), situados a mais de 20 km da fonte de perturbação, revelaram diferenças altamente significativas (Teste U de Mann-Whitney; $P < 0,001$).

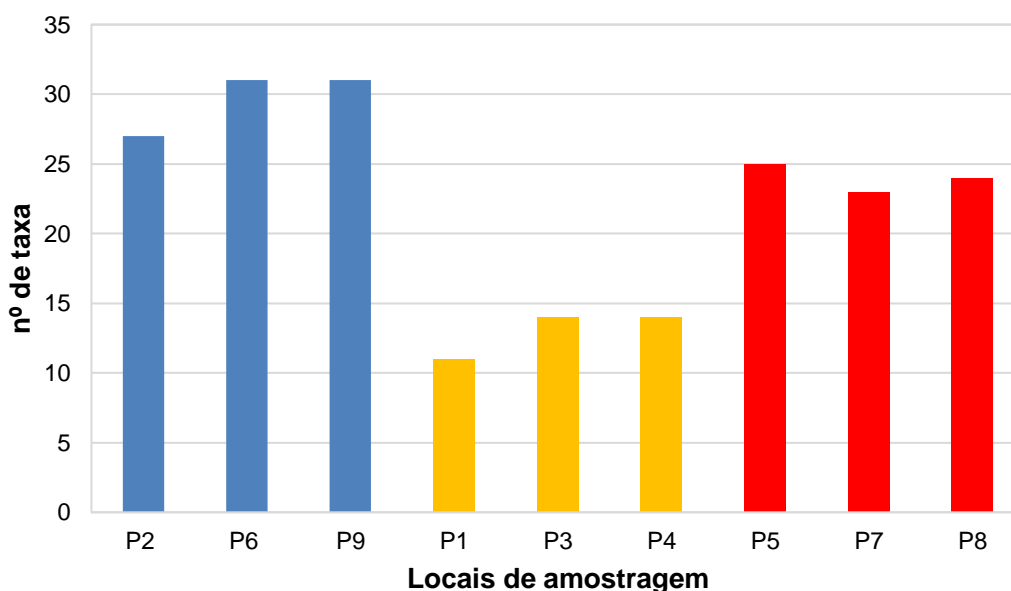


Figura 20 - Número de taxa (S) capturados na amostragem da comunidade de macroinvertebrados.

Quando comparados, o número de indivíduos e número de taxa, com o trabalho de Nogueira (2011), percebe-se que no ponto P1 não foram capturados exemplares de invertebrados por estar situado a jusante do deslizamento das escombrelas da mina de Portelo, gerando perturbação nos locais seguintes do estudo. Além disso, os pontos de referências apresentavam nº de exemplares abaixo dos 320, ao contrário do presente estudo, que apresenta máxima de 840 exemplares em somente um ponto. Os locais mais perturbados encontravam-se extremamente afetados, apresentando número de exemplares abaixo de 25, nos três pontos mais perturbados; o número de taxa máximo foi de aproximadamente 6, diferentemente do estudo atual, que apresenta o maior número de taxa como 14. Estes resultados mostram uma melhoria geral dos números de indivíduos e taxa da comunidade de macroinvertebrados neste intervalo de 11 anos.

A composição faunística estende-se pelo predomínio típico das ordens Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera (%EPT > 50), indicando boa integridade ecológica (Figura 21). As presenças da maioria das ordens indicam a boa qualidade do corpo hídrico e do habitat, tornando-se bioindicadores cruciais para tal classificação. Nota-se que a presença de Diptera aumenta relativamente nos locais mais perturbados (69%) em relação as outras classes, por serem táxones adaptados a resistirem a ambientes com degradação ambiental acentuada. A brusca queda da presença de Ephemeroptera, em relação aos locais mais perturbados (1%), quando comparado com os de referência (39%) e mais perturbados (37%), torna-se bastante significativa,

indicando forte resposta ao estresse e impactos causados pela área. No entanto, obtiveram-se níveis semelhantes de presença de Plecoptera (14% nos pontos de referência; 11% nos pontos de menos perturbado; 14% nos pontos mais perturbados). Salienta-se a maior presença de Trichoptera nos locais menos perturbados (29%) quando comparados com os dados dos locais de referência (17%) e dos mais perturbados (15%).

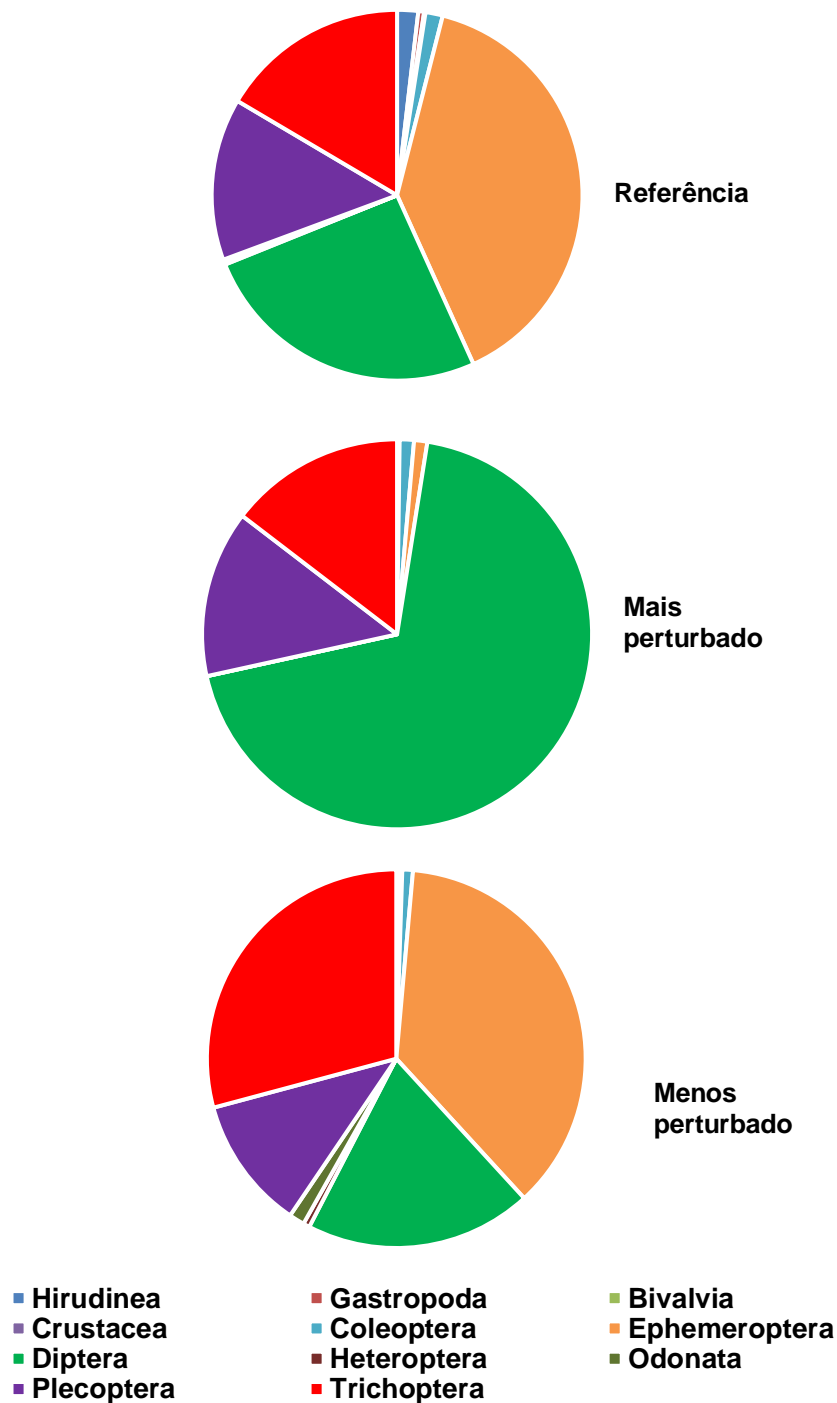


Figura 21 - Composição faunística agrupada pelos 3 grupos: referência (P2, P6 e P9), mais perturbados (P1, P3 e P4) e menos perturbados (P5, P7 e P8).

Considerando o estudo de Nogueira (2011), as ordens que se destacaram por terem maior alteração, sendo no aumento ou decréscimo, foram as ordens Plecoptera e Diptera. A ordem Plecoptera diminuiu sua proporção nos locais de referência para os locais mais perturbados, por serem muito sensíveis a qualquer alteração ou distúrbios de origem antrópica. Neste estudo, notou-se que há pouca variação na abundância de tal ordem: referência (14%), mais perturbados (14%) e menos perturbados (11%); observa-se que o valor nos locais perturbados é o mesmo dos locais de referência, mesmo que carregue vestígios do colapso das escombeiras.

A variação entre grupos é também notável quando analisada em termos da biodiversidade macrobentônica, isto é, através do índice de Shannon-Wiener (H'). Com efeito, observou-se um decréscimo marcado entre o grupo dos locais muito perturbados e ambos os grupos de referência e menos perturbados (Figura 22). A diversidade está agrupada pelo grau de perturbação: locais de referência (P2, P6 e P9, cor azul); locais mais perturbados (P1, P3 e P4, cor amarela); locais menos perturbados (P5, P7 e P8, cor vermelha).

Em Nogueira (2011), a avaliação por diversidade não detectou quaisquer sinais de perturbação, porém, notou-se que a elevada proporção de Diptera e Oligochaeta (78% nos meses de julho e junho de 2011) pressupunha que a massa de água da Ribeira de Calabor poderia estar sujeita a algum tipo de estresse ambiental, mesmo que esta seja afluyente e não tenha ligação anterior aos corpos hídricos afetados.

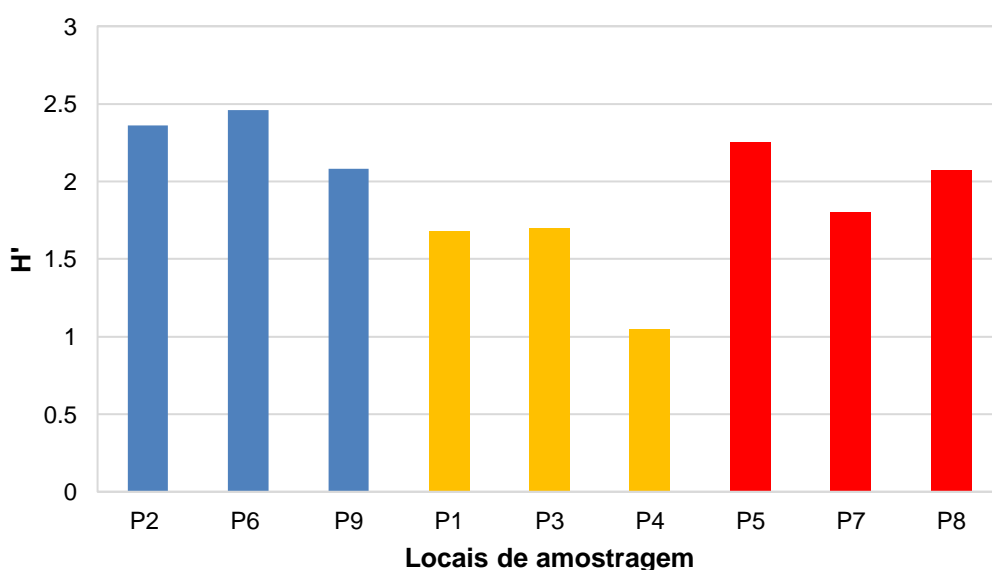


Figura 22 - Diversidade H' de Shannon-Wiener agrupada pelos 3 grupos: referência (P2, P6 e P9); mais perturbado (P1, P3 e P4) e menos perturbado (P5, P7 e P8).

Relativamente à equitabilidade Pielou (J') a variabilidade entre grupos não é tão marcada, com exceção do local P4 (Figura 23). A equitabilidade Pielou (J') também foi agrupada pelo grau de perturbação: locais de referência (P2, P6 e P9, cor azul); locais mais perturbados (P1, P3 e P4, cor amarela); locais menos perturbados (P5, P7 e P8, cor vermelha).

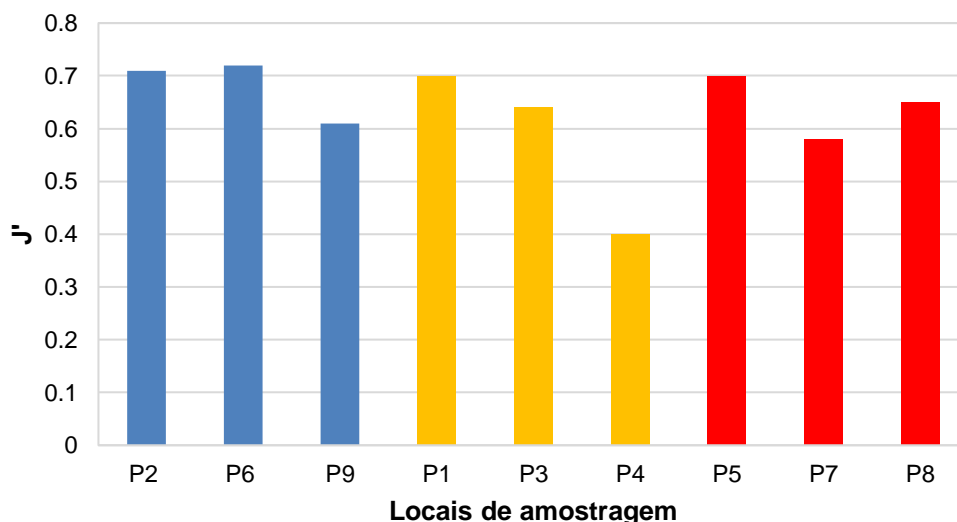


Figura 23 - Equitabilidade Pielou (J') agrupada pelos 3 grupos: Referência (P2, P6 e P9); Menos Perturbado (P5, P7 e P8) e Mais Perturbado (P1, P3 e P4).

Relativamente ao modo de vida dos organismos presentes observou-se a baixa percentagem de nadadores/patinadores e de mineiros, em virtude da elevada quantidade de sedimentos e instabilidade do leito do rio limitar o modo de vida pelágico (Ephemeroptera- Baetidae, Leptophlebiidae) e bentônico (Diptera Chironomidae) (Figura 24). Somente os estendedores tiveram um aumento de percentagem nos leitos menos perturbados. Em geral, nos pontos de referência as percentagens dos organismos foram superiores, com exceção dos estendedores; essa diferença pode ser explicada por conta da estação do ano que o estudo foi conduzido (maio de 2022), pois os estendedores tendem a aumentar no outono já que vivem em baixo de folhas, e tal estação facilita sua presença.

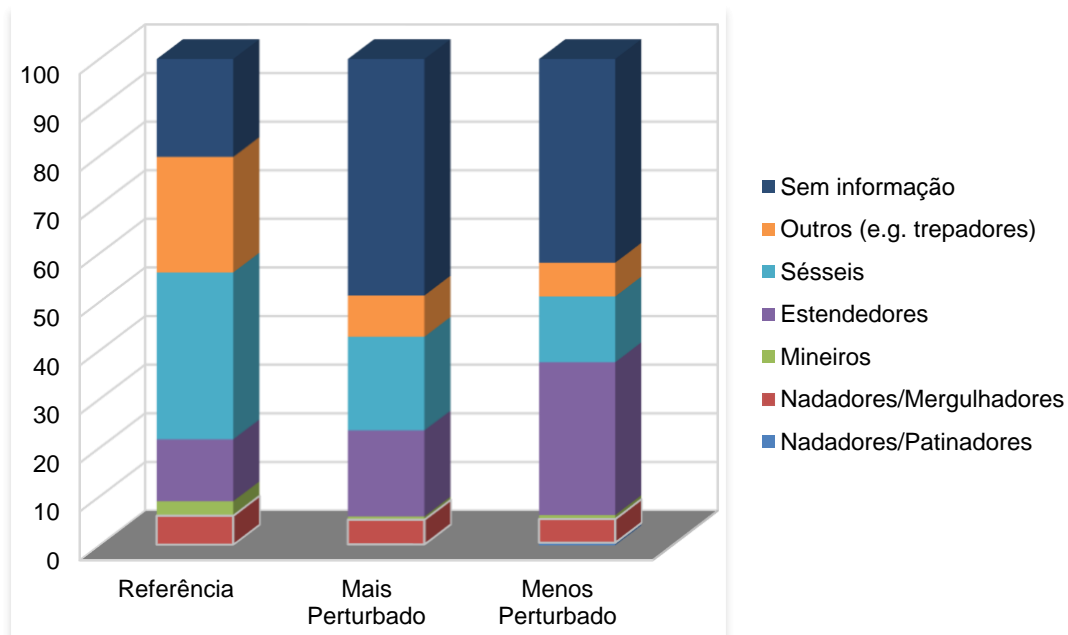


Figura 24 - Modos de existência das comunidades de invertebrados para os 3 grupos: referência, mais perturbado e menos perturbado.

Relativamente à caracterização segundo os grupos funcionais observou-se a presença de todos os grupos tróficos, sinal de recuperação dos ecossistemas, embora com abundância relativa distinta. Destaca-se o carácter heterotrófico resultante do decréscimo na percentagem de fitófagos e/ou raspadores nos locais mais perturbados, por consumirem algas do perifiton e macrófitos aquáticos.

No caso dos locais mais perturbados, a menor transparência da água impede a entrada de luz no leito do sistema, limitando a produtividade primária do sistema. Os coletores, filtradores e de depósito, estão bem representados, dando indicação da presença da fração de matéria orgânica particulada fina. Por sua vez os detritívoros estão em baixa proporção, dado que a sua maior representatividade ocorre no outono como resposta ao *input* de folhada (CPOM).

É relevante dar ênfase que quando a proporção de predadores e parasitas é superior a 10 - 15%, há indicação de perturbação no funcionamento do ecossistema. Neste trabalho obtiveram-se proporções superiores a 18% (Figura 25), indicativo que existe perturbação no ecossistema, causando maior impacto principalmente nos locais perturbados. Para os locais de referência e menos perturbados, as proporções são semelhantes, mas com maior valor nestes últimos.

Em comparação com os dados de Nogueira (2011), a presença de fitófagos era muito baixa (apresentam característica alimentícia em algas de perifiton e macrófitos), ao contrário deste estudo, onde há um aumento significativo com o estudo anterior, indicando melhoria no sistema. A grande turvação nos rios impedia a incidência da luz no leito do sistema, aumentando o domínio de materiais orgânicos fino (areias, limos e gravilhas), impedindo a colonização/fixação de plantas e organismos (alimento para tais grupos), e conseqüentemente, desfavorecendo sua sobrevivência em um ambiente desregulado (Nogueira, 2011).

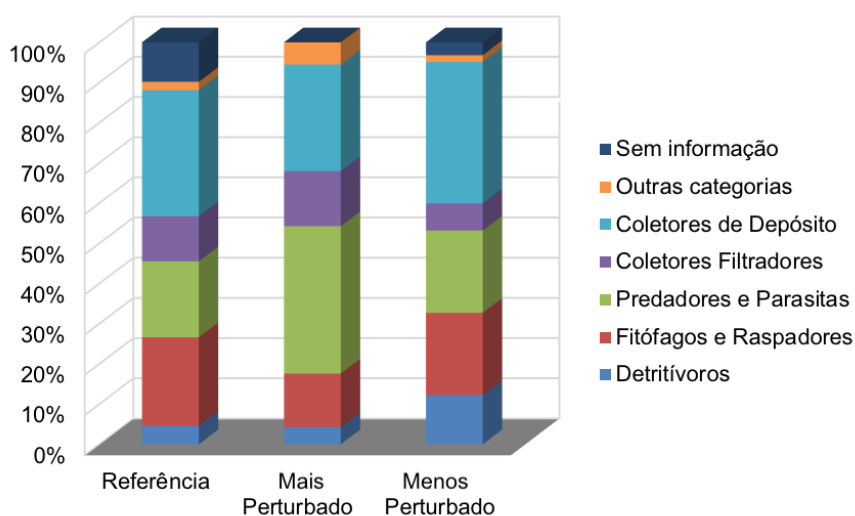


Figura 25 - Abundância média dos grupos tróficos, baseada nas comunidades de macroinvertebrados e considerando 3 grupos: referência; mais perturbado e menos perturbado.

Os índices bióticos IBMWP e IPtIN confirmaram a qualidade biológica dos locais de referência (classificação de I e excelente, respectivamente), locais sem influência antrópica nos rios de montanha (Tabela 12). Ambos os índices bióticos IBMWP e IPtIN foram suficientemente sensíveis para confirmar uma qualidade biológica distinta entre os locais menos e mais perturbados.

Tabela 12 - Índices bióticos IBMWP e IPtIN nos locais de referência.

ÍNDICES	P2	P6	P9
IBMWP	169	199	200
Classificação	I	I	I
IPtIN	0,928	0,986	1,086
Classificação	Excelente	Excelente	Excelente

Nos locais menos perturbados (P5, P7 e P8) a qualidade é semelhante no índice IBMWP aos locais de referência (classificação I) e ao índice IPtIN no local P7 (classificação excelente) mas nos locais P5 e P7, embora nunca baixando do limiar da classificação de bom (Tabela 14). No caso dos locais perturbados, o local P1 é o de menor qualidade (IBMWP: classificação III; IPtIN: classificação razoável), sendo os locais P3 e P4, classificados de ligeiramente poluídos (IBMWP: classificação II; IPtIN: classificação razoável). Por sua vez, a contaminação química e poluição física ainda presente, passados 10 anos do acidente ambiental, está na base da classificação de razoável obtida no grupo dos locais mais perturbados (Tabela 13).

Tabela 13 - Índices bióticos IBMWP e IPtIN nos locais mais perturbados (P1, P3 e P4) e menos perturbados (P5, P7 e P8).

ÍNDICES	P1	P3	P4	P5	P7	P8
IBMWP	55	74	74	151	142	141
Classificação	III	II	II	I	I	I
IPtIN	0,613	0,581	0,579	0,866	0,896	0,827
Classificação	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Excelente	Bom

No estudo de Nogueira (2011), os pontos de amostragem apresentavam 7 amostras de cada, pois foram coletadas uma amostra por mês no decorrer de sete meses, diferentemente do presente estudo, que apenas foi feita uma coleta de amostra em cada ponto. Com isso, podem ser comparados os índices de ambos os estudos. O antigo ponto mais perturbado e agora somente menos perturbado, P7, apresenta valores de classificação II (IBMWP) e classificações que transitavam entre bom e razoável (IPtIN); para este estudo, P7 apresentou classificação I (IBMWP) e excelente (IPtIN). Os locais mais perturbados (P3, P4 e P5) obtiveram classificação para IBMWP predominantemente em V; para IPtIN, a classificação transitou entre razoável, medíocre e mau, diferentemente da classificação do presente estudo, onde P3 e P4 tem classificação razoável, e P5, bom. Considerando as classificações obtidas com os índices IBMWP e IPtIN, pode-se inferir que as melhorias são pouco evidentes entre os resultados obtidos no trabalho de Nogueira (2011) e o presente trabalho.

2.2.4. Biotipologia das comunidades de macroinvertebrados

A análise nMDS, baseada na comunidade de invertebrados, evidencia a separação entre os grupos de referência e menos perturbados com o grupo mais perturbado. Dessa maneira, a representação bidimensional é boa (stress de 0,07) ilustrando a discriminação ocorrida entre as famílias presentes na área de estudo, como reflexo das diferenças nas condições ambientais (Figura 26). Os pontos P6 e P2 apresentam maior proximidade por partilharem mais famílias similares; diferentemente do grupo mais perturbado, que se encontra bastante afastado dos dois grupos, mostrando uma maior dispersão entre os pontos de amostragem desse grupo (P1, P3 e P4).

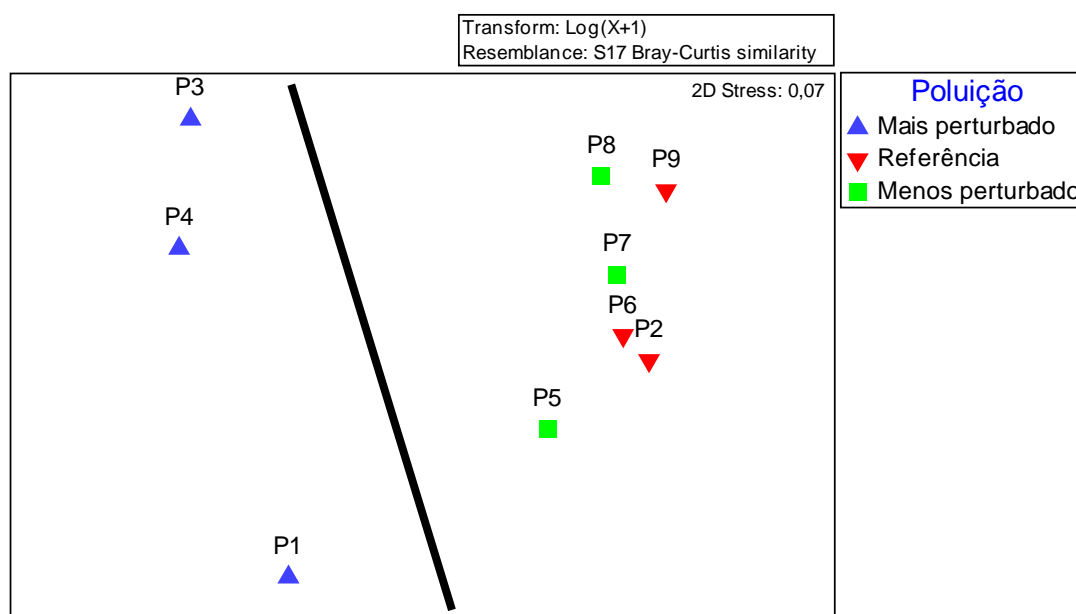


Figura 26 - Ordenação nMDS dos locais de amostragem, baseada nas comunidades de invertebrados, considerando os 3 grupos definidos: referência; menos perturbado e mais perturbado.

Na ordenação nMDS das famílias de invertebrados pode ser detectada a diferenciação entre as comunidades típicas de rios de montanha sem perturbações, no caso de Ephemeridae, Aeschnidae, Leuctridae, Philopotamidae em contraste com as comunidades mais resistentes, no caso dos Sialidae, Dytiscidae, Dixidae e Hydracarina (e demais famílias referenciadas na Figura 27), que são mais comuns quando ocorrem impactos de contaminação dos sistemas aquáticos.

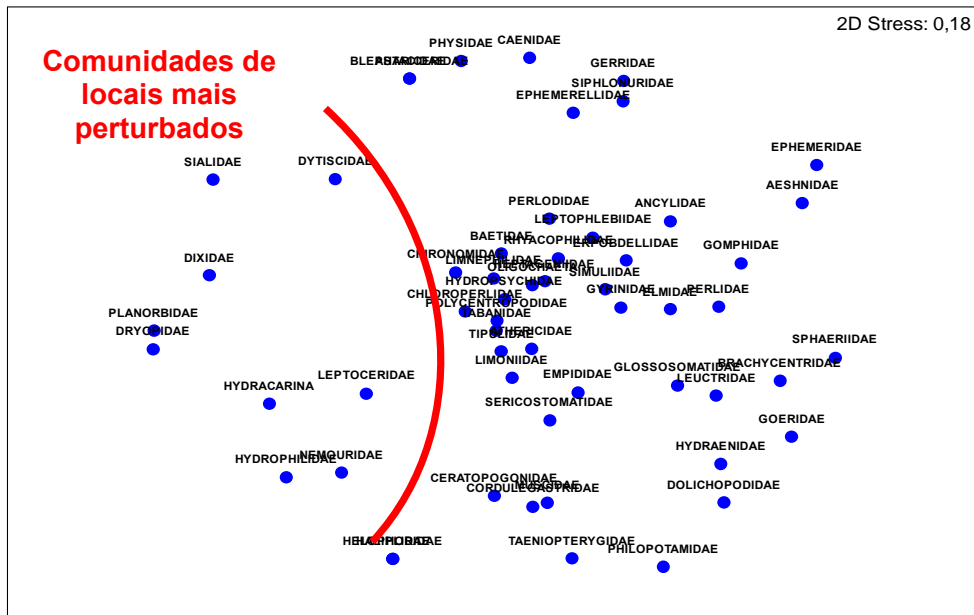


Figura 27 - Ordenação nMDS das comunidades de macroinvertebrados.

A aplicação do dbRDA correlaciona os parâmetros ambientais (variáveis físico-químicas da água e do habitat) e os locais das comunidades de macroinvertebrados amostradas. Os vetores dentro do círculo representam o efeito das variáveis ambientais incluídas no modelo, atentando-se que quanto maior o vetor, maior a sua importância para entender-se os padrões faunísticos (Figura 28).

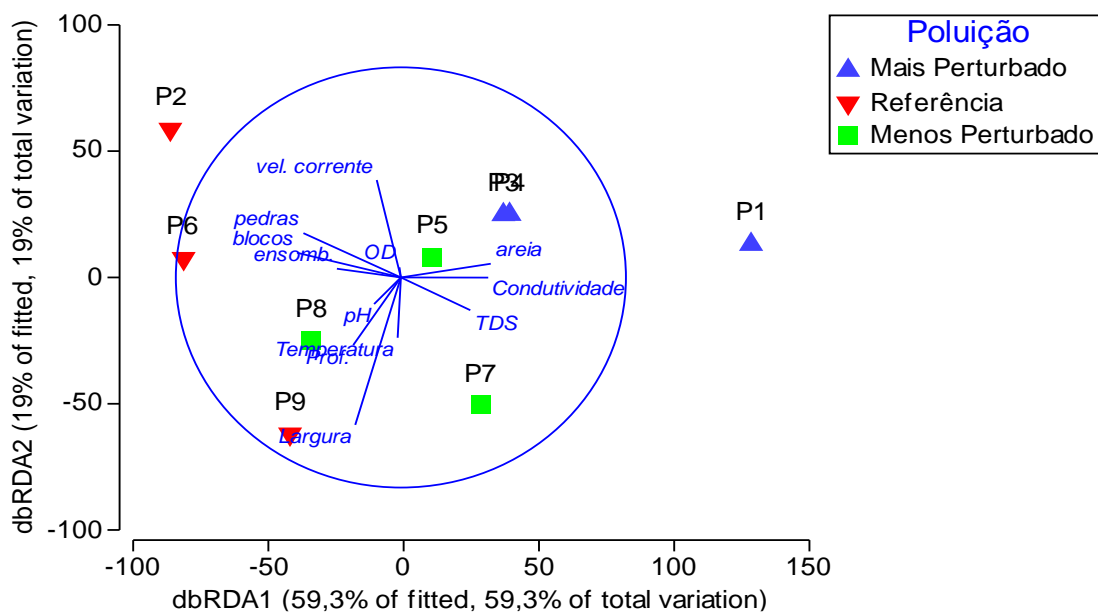


Figura 28 - Grupos tróficos referentes às comunidades de invertebrados para os 3 grupos: referência; menos perturbado; mais perturbado.

Os dois primeiros eixos da análise dbRDA (*dbRDA1* e *dbRDA2*) explicam 78,3% da relação entre as comunidades de invertebrados e os parâmetros ambientais. A discriminação dos locais mais perturbados em relação aos de referência e menos perturbados é principalmente justificada pelos altos valores nas variáveis da condutividade, TDS, assim como a sedimentação promovida pela presença de grande quantidade de areias e finos. Os locais menos perturbados mostram estar na zona central (Figura 28), indicativo que apresentam valores médios comparando com os dos locais mais perturbado e de referência. Os locais de referência estão fortemente associados a condições mais naturais com substrato heterogêneo, velocidade da corrente, ensombramento no curso de água e estrutura do canal (pedras, blocos e largura do canal).

Os altos valores de pH, condutividade e areia estão relacionados aos pontos mais perturbados; essa relação é encontrada também no estudo de 2011. Outro fator que é similar para os dois estudos é a relação dos altos valores de pedras e blocos, que se encontram relacionados aos pontos mais perturbados.

2.3 Elemento biológico – peixes

As comunidades piscícolas foram avaliadas a partir de sua composição e abundância, e do índice F-IBIP.

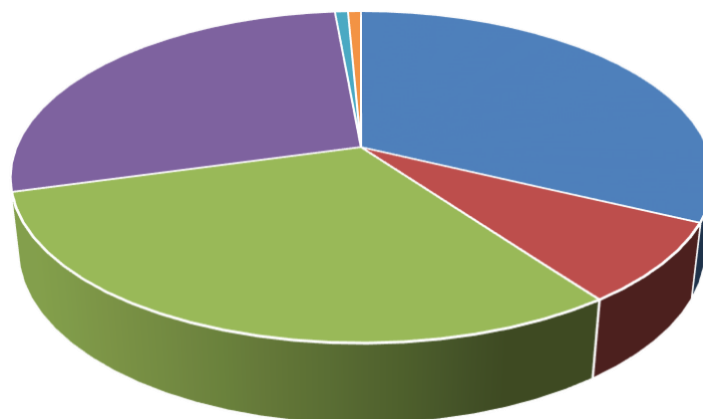
2.3.1 Composição e abundância

Na amostragem das comunidades piscícolas foram capturados 140 peixes, distribuídos pelos locais P6, P7, P8 e P9. Foram capturadas 5 espécies nativas (Figura 29) pertencentes a 4 famílias:

- 1) Leuciscidae – representados pelas espécies escalo-do-Norte (*Squalius carolitertii*, 28% no global), bordalo (*Squalius alburnoides*, 31%) e boga-do-Douro (*Pseudochondros-toma duriense*, 8%);
- 2) Cyprinidae - caso do barbo-comum (*Luciobarbus bocagei*, 1%);

3) Salmonidae –truta-de-rio (*Salmo trutta*, 32%) e ainda uma espécie não-nativa;

4) Cobitidae - caso do verdemã-do-sul (*Cobitis paludica*, 1%).



- | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| ■ <i>Salmo trutta</i> | ■ <i>Pseudochondrostoma duriense</i> |
| ■ <i>Squalius alburnoides</i> | ■ <i>Squalius carolitertii</i> |
| ■ <i>Luciobarbus bocagei</i> | ■ <i>Cobitis paludica</i> |

Figura 29 - Composição global relativa da ictiofauna.

A abundância de exemplares de peixes capturados (em geral, CPUE - nº exemplares/ 20 minutos de pesca), distribuída pelos locais amostrados está apresentada na Figura 30 (locais de referência: P6 e P9; locais menos perturbados: P7 e P8).

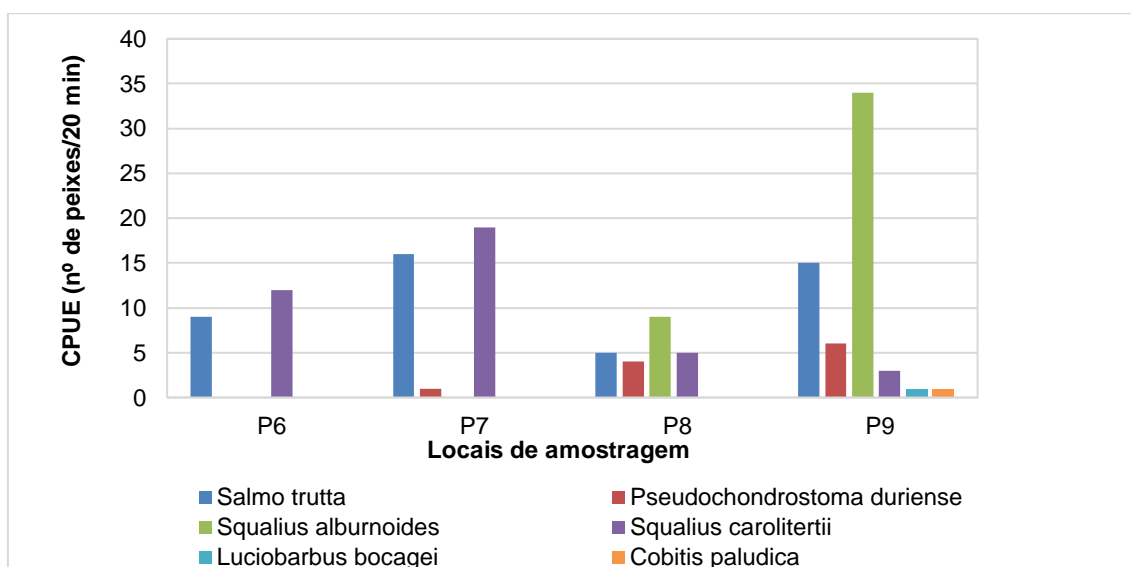


Figura 30 - Capturas de peixes por unidade de esforço (CPUE) da ictofauna presente na área de estudo.

A densidade dos peixes (nº de peixes/100 m²) pode ser observada na Tabela 14. Os resultados obtidos mostram que, para os locais menos perturbados, o local P8 apresenta maior densidade de peixes *Pseudochondrostoma duriense* e de *Squalius alburnoides*, enquanto que no local de P7, são os peixes de *Salmo trutta* e de *Squalius carolitertii*.

Tabela 14 - Densidade (nº de peixes/100 m²) no rio Pepim e Sabor.

ESPÉCIE	P6	P7	P8	P9
	MAIO 2022			
<i>Salmo trutta</i>	1,13	1,60	0,71	3,00
<i>Pseudochondrostoma duriense</i>	0	0,10	0,57	1,20
<i>Squalius alburnoides</i>	0	0	1,29	6,80
<i>Squalius carolitertii</i>	1,50	1,90	0,71	0,60
<i>Luciobarbus bocagei</i>	0	0	0	0,20
<i>Cobitis paludica</i>	0	0	0	0,20

2.3.2. Índice F-IBIP

A avaliação da qualidade biológica do elemento ictiofauna foi determinada através do índice piscícola de integridade biótica para rios vadeáveis de Portugal Continental (F-IBIP) (Tabela 15). Apesar da degradação ambiental provocada pelo colapso das escombeiras, verificou-se que a qualidade biológica, referente aos peixes, possui sempre uma classificação de BOM, indicando o domínio de

espécies nativas. Com efeito, foi apenas detectado o verdemã-do-sul, peixes supostamente translocado por pescadores como isco-vivo para a pesca.

Tabela 15 - Qualidade do elemento ictiofauna (F-IBIP) nos locais amostrados.

F-IBIP				
Estação	P6	P7	P8	P9
Tipo	Grupo 1	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 2
F-IBIP	0,810	0,802	0,832	0,815
Qualidade Biológica	BOM	BOM	BOM	BOM

CAPÍTULO 3: Avaliação de metais pesados por voltametria

3.1 Análise de metais pesados

Para a avaliação de metais pesados presentes do corpo hídrico foram coletadas amostras superficiais de água e sedimentos (nas margens dos corpos hídricos), nos mesmo pontos de recolha previamente citados no capítulo 2 (Figura 4).

3.1.1 Amostragem

Nesta secção classificaram-se como locais de referência os pontos P2, P6 e P9; locais perturbados, os pontos P1, P3 e P4; locais não perturbados, os pontos P5, P7 e P8. Observa-se na Figura 31 um esquema representativo da amostragem efetuada desde as minas de Portelo até ao Rio Sabor (Figura 31).

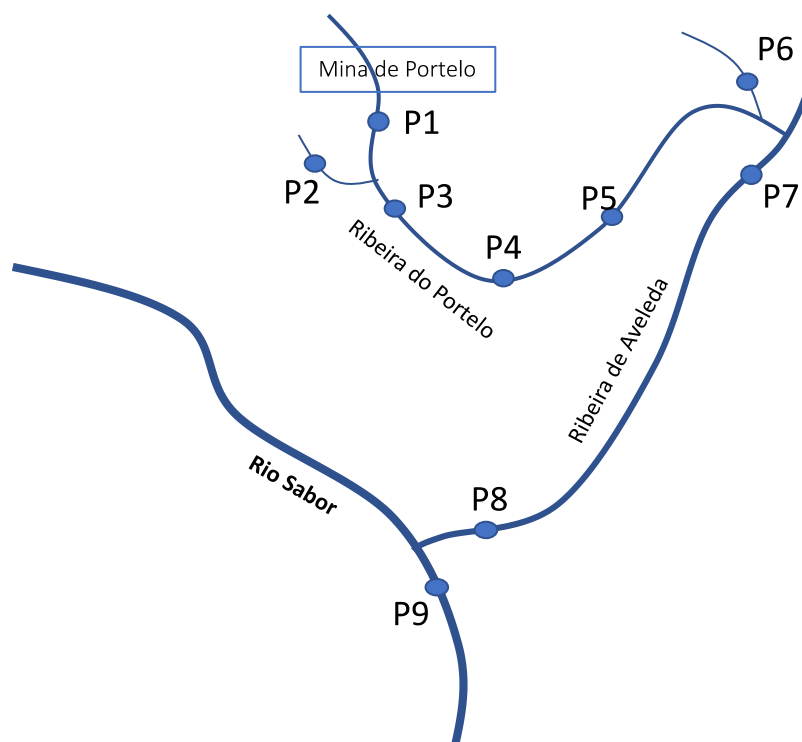


Figure 31 - Esquema representativo da amostragem efetuada desde as minas de Portelo até ao Rio Sabor.

Amostras de água e sedimentos superficiais do corpo hídrico para a análise química: amostras de água recolhidas em frascos de 1,5 L (manutenção

da temperatura de 4 °C). Os sedimentos foram coletados com o auxílio de uma pequena pá amostradora, e armazenados em para sacos com fecho hermético (Figura 32). As amostras de água foram posteriormente analisadas no laboratório sem qualquer tratamento. Os sedimentos foram passados por crivo (1 mm), para eliminar pedras e outros materiais, e em seguida, para béquers para secarem na estufa a 60 °C.



Figure 32 - Obtenção de amostras de água e sedimentos superficiais para análise laboratorial dos metais pesados.

Após o procedimento de secagem, os sedimentos foram armazenados em sacos herméticos e tubos de ensaio (Figura 33). As cores dos sedimentos estavam diretamente ligadas à disponibilidade de matéria orgânica dos mesmos, que podem influenciar diretamente na determinação de metais pesados. Isto acontece porque a fração orgânica do solo apresenta grande influência na mobilidade e biodisponibilidade dos metais em geral, possibilitando a união dos metais com os compostos húmicos (Costa, 2015). Então, os solos com cores mais escuras indicam maior presença de matéria orgânica, apresentando possível maior absorção de metais pesados, e maior dificuldade no processo de digestão para a preparação das amostras para a análise voltamétrica. As digestões poderão ser feitas de maneira diferente num estudo próximo, pois notou-se que a matéria orgânica ainda interferia na leitura das amostras.



Figure 33 – Amostras de sedimentos coletados nos pontos de amostragem (referência, mais perturbados, menos perturbados).

3.1.2 Reagentes e materiais

Todos os reagentes eram de qualidade *pro analysis* (Tabela 16). A água desionizada do tipo II (sistema ATS, Portugal) foi renovada diariamente.

Tabela 16 - Reagentes usados neste trabalho

COMPOSTO QUÍMICO	FÓRMULA MOLECULAR	MARCA
Sulfato de mercúrio	HgSO ₄	Panreac
Cloreto de potássio	KCl	Panreac
Acetato de sódio	CH ₃ COONa	Panreac
Ácido acético 80%	CH ₃ COOH	Panreac
Ácido clorídrico 37%	HCl	Panreac
Peróxido de hidrogénio 30% w/v	H ₂ O ₂	Panreac
Ácido nítrico 69%	HNO ₃	Panreac

3.1.3 Preparação de soluções

Solução de cloreto de potássio (KCl 3M). A solução concentrada de KCl foi preparada por diluição de 55,9 g de KCl ao volume final de 250,0 mL de solução aquosa (3 mol/L).

Solução tampão de acetato com KCl. A solução foi preparada a partir da mistura de 100 mL de KCl 3 mol/L e 100 mL de solução tampão de acetato 1 mol/L, com pH 4,6.

Solução de sulfato de mercúrio (HgSO₄). A solução concentrada de mercúrio foi preparada por mistura de 0,033 g de HgSO₄ com 1 mL de solução KCl 3mol/L e ajustando ao volume final de 100,0 mL de solução aquosa (222 mg/L).

Solução de ácido clorídrico (HCl). A solução de HCl 0,1 mol/L foi preparada por diluição de 0,83 mL de HCl concentrado (12,0 mol/L) num volume de 100 mL de solução aquosa.

Solução de aqua-régia. Solução preparada por mistura de 150 mL de HCl concentrado com 50 mL de HNO₃ concentrado.

Solução padrão mistura de metais pesados. Para preparar a solução padrão de calibração de metais pesados utilizou-se soluções padrões de espectrofotometria de absorção atômica (Panreac) com concentração de 1000 mg/L: zinco (Zn), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cobre (Cu). Estas quatro soluções foram misturadas, utilizando 5 mL de cada solução, num balão volumétrico de 500 mL, de forma a obter a concentração final de 10,0 mg/L para cada metal pesado.

3.1.4 Preparação das amostras

Análise das amostras de água. Mediu-se 10 mL de cada amostra de água e adicionou-se 0,2 mL de mistura de tampão acetato e KCl (pH 4,6).

Análise das amostras de sedimento - lixiviado. Misturou-se 1,20 g de cada amostra de sedimento com 20 mL de HCl 0,001 M, que ficaram em agitação durante 12 horas (The Coulter mixer, 50 rpm, Denley-Tech LTD, England). Após a agitação, efetuou-se a digestão de 1 mL de amostra com volumes alternados de 1 mL de H₂O₂ e 1 mL HNO₃ até se obter um resíduo sólido branco (geralmente, no total correspondia a 3 mL de H₂O₂ e 3 mL de HNO₃). Os resíduos

obtidos foram analisados por ASDPV após serem redissolvidos com 10 mL de água desionizada e 0,2 mL da solução tampão de acetato e KCl.

Análise das amostras de sedimento - digestão. Mediu-se 0,25 g de amostra para um frasco de digestão de micro-ondas e 10 mL de água régia (150 mL de HCl concentrado + 50 mL de HNO₃ concentrado). Depois de 15 minutos em repouso, os frascos de digestão foram fechados e usou-se como programa do micro-ondas uma rampa de 15 min até temperatura de 180 °C, mantendo-se esta temperatura constante durante 15 minutos. Após a digestão, o digerido foi diluído a 50 mL (solução diluída de digestão). As amostras não foram filtradas, pelo que apresentavam algum resíduo que sedimentou. Cada solução sofreu uma segunda digestão com 2 mL de H₂O₂ (5 vezes) e 2 mL de HNO₃ (4 vezes). Para a análise por ASDPV (anodic stripping – diferencial pulse voltammetry), misturou-se 1 mL da solução digerida, 9 mL de água desionizada e 2 mL da solução tampão de acetato e KCl.

3.2 Sistema voltamétrico e condições experimentais

3.2.1 Sistema voltamétrico

Na determinação dos metais pesados usou-se o potenciostato PalmSens EmStat MUX8 (Netherlands) portátil controlado pelo software Os Trace 5.2. O sistema voltamétrico de medição consistiu num vaso de reação com três eletrodos (Figura 34): eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar/contra-eleto.

O eletrodo de trabalho usado foi o de carbono vítreo (ECV) de dimensões 6 x 3 mm, revestido com PEEK (BAS Inc, Japão). O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl, construído em vidro com junção IPPG (do inglês, “Ion Permeability Porous Glass”), com 70 mm de altura e 3,5 mm de diâmetro (RE-1B, Ag/AgCl, BAS Inc, Japão). A solução interna era de 3,0 mol/L KCl, saturado com AgCl. O eletrodo auxiliar (contra-eleto) era de fio de platina com 57 mm de altura com 0,5 mm de diâmetro, conectado a um pino banhado a ouro, aonde se efetuava a ligação ao potenciostato através de cliques de formato jacaré.



Figura 34 - Célula eletroquímica composta pelos três elétrodos (trabalho, referência e oposto).

3.2.2 Procedimentos voltamétricos

Limpeza da superfície do ECV. A limpeza do ECV foi realizada pressionando a sua superfície numa placa com tecido contendo sílica 0,2 μm , e fazendo um movimento simulando o número oito. Logo em seguida, a superfície era lavada com etanol 96% (Carlo Erba) e seca para se poder formar o filme de mercúrio por cronoamperometria. A superfície de mercúrio foi preparada diariamente.

Preparação do filme de Hg. Para a colocação do filme de Hg na superfície do ECV usou-se a solução concentrada de 220 mg/L de sulfato de mercúrio para preparar uma solução 10 vezes mais diluída (22 mg/L) contendo HCl com concentração de 1×10^{-3} mol/L ($\text{pH} = 3,0$; 0,1 mL de HCl 0,1 mol/L em 10 mL). O sistema voltamétrico de medição foi inserido nesta solução e a deposição do mercúrio no ECV foi realizada por cronoamperometria: 30 s de tempo de equilíbrio; -1,3 V de potencial (E_{dc}); 0,1 s de intervalo de tempo; 180 s de tempo

de deposição. Na Figura 35 observa-se a diferença na superfície do ECV sem e com filme de mercúrio.

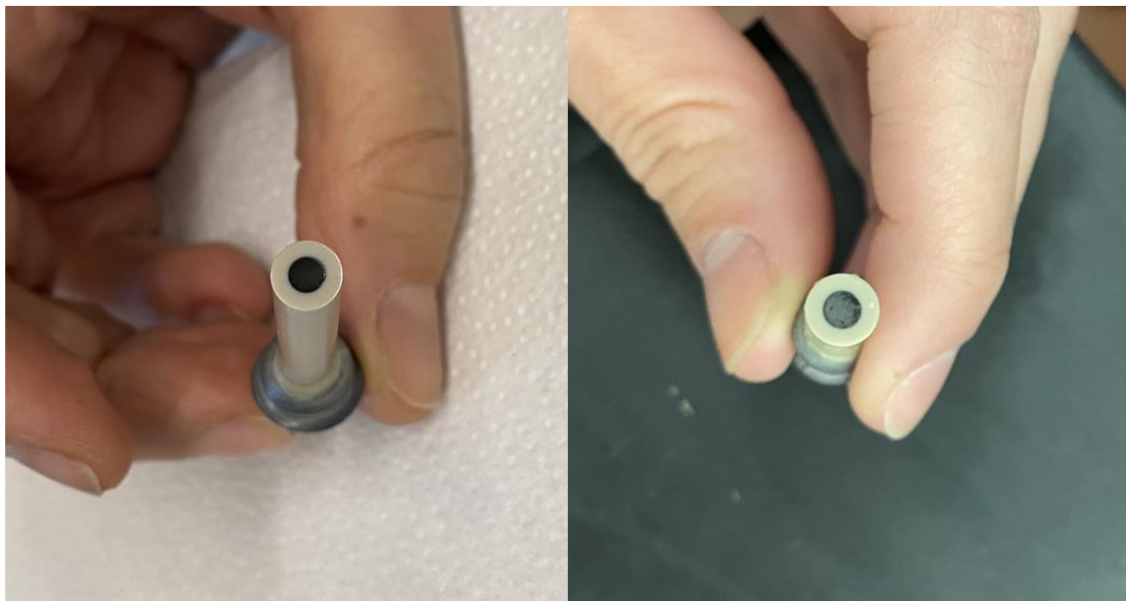


Figure 35 - Superfície do ECV sem e com filme de mercúrio (Hg).

Análise com ASDPV. Verificou-se que o intervalo dinâmico da análise por DPV não era suficiente para a análise dos conteúdos dos metais presentes nas amostras de água e sedimentos coletadas. Para aumentar os limites de detecção e quantificação foi necessário estabelecer uma nova técnica para a análise dos metais pesados, a ASDPV. As análises foram efetuadas tendo como base a solução inicial preparada por mistura de 10 mL de água desionizada com 0,2 mL de tampão de acetato e KCl. Para avaliar o desempenho do ECV-FHg efetuou-se uma calibração com adição de padrão usando a solução padrão mistura de metais pesados. As concentrações analisadas de cada metal pesado foram de: 1,0; 0,72; 0,52; 0,26; 0,10; e 0,051 mg/L.

As condições iniciais do sistema voltamétrico incluíam um potencial de -0,4 V e tempo de condicionamento de 2 s, seguido pela deposição dos metais pesados a analisar na superfície de mercúrio no ECV ao potencial de -1,2 V durante 180 s (com agitação). As condições da análise por DPV posteriormente à deposição dos metais (sem agitação) foi efetuada após um tempo de equilíbrio de 5 s, sendo medido a intensidade de corrente no intervalo de potencial de -1,2 a 0 V, usando incrementos de potencial de 0,004 V (E step), pulsos de potencial de 0,04 V com tempos de 0,04 s e com velocidade de varrimento de 0,04 V/s.

Através da calibração por adição de padrão, mediu-se a concentração dos metais, os limites de detecção e quantificação.

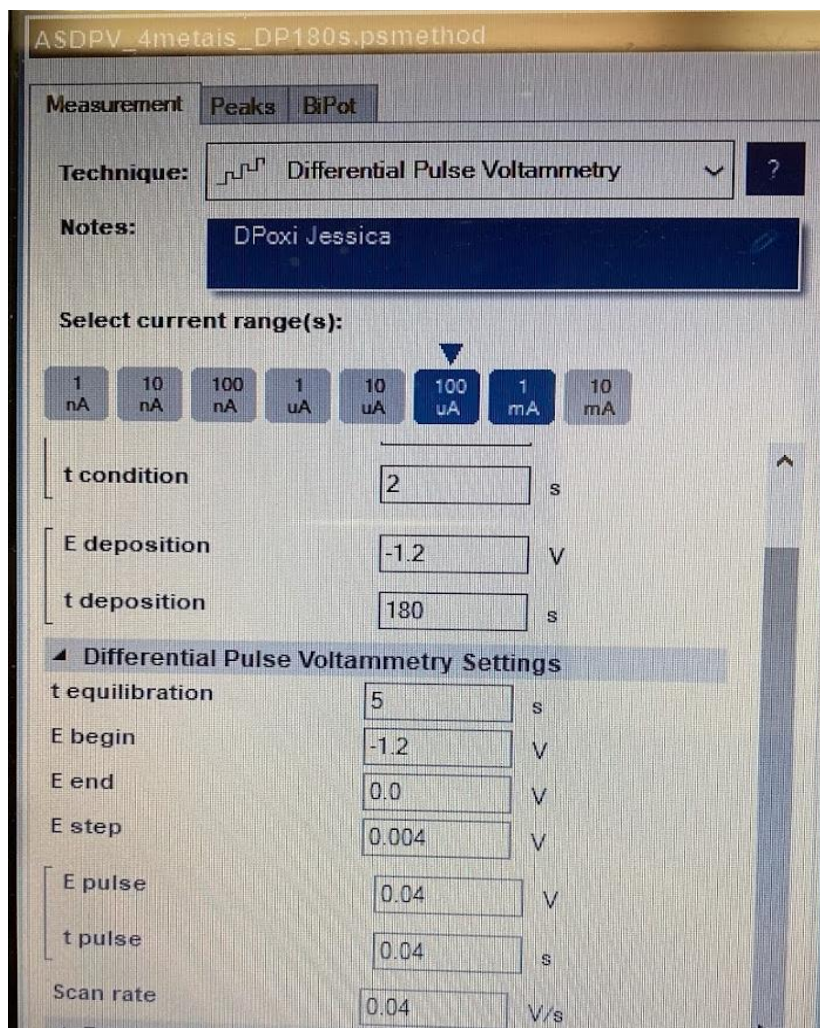


Figure 36 - Parte da programação efetuada no software PStace5.

Análise de amostras com ASDPV. Na análise das amostras usaram-se as condições experimentais definidas no método ASDPV. Para a determinação das concentrações dos 4 metais pesados efetuou-se a calibração por adição de padrão tendo como base a solução mistura de 10 mL de amostra (água ou solução de digestão de sedimento) e de 0,2 mL de solução tampão acetato e KCl. A adição de padrão foi efetuada por adição de dois volumes de 0,2 mL da solução padrão de 10 mg/L, efetuando a medição de dois voltamogramas da solução mistura, e após cada adição da solução padrão. A determinação das concentrações por calibração por adição de padrão foi efetuada utilizando a seguinte expressão matemática com o sinal de intensidade de corrente:

$$I_c = m \times \left(\frac{C_{amostra} \times V_{amostra}}{V_{total}} + \frac{C_{padrão} \times V_{padrão}}{V_{total}} \right) = b + a \times V_{padrão}$$

que resolvendo fica,

$$\frac{b}{a} = \frac{C_{amostra} \times V_{amostra}}{C_{padrão}}$$

e

$$C_{amostra} = \frac{b \times C_{padrão}}{a \times V_{amostra}}$$

O cálculo do erro da concentração foi obtido usando a seguinte equação:

$$S_{C_{amostra}} = \frac{S_{regressão}}{a} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(\bar{y})^2}{a^2 \times S_{xx}}}$$

onde, a média dos valores de y_i é obtida por

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$$

o desvio padrão da série de valores de x_i e y_i por

$$S_{xx} = \sum (x_i)^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i)^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n}$$

e o erro da regressão, por

$$S_{regressão} = \sqrt{\frac{S_{yy} - a^2 \times S_{xx}}{n - 2}}$$

Na Figura 37 observa-se uma curva de calibração típica obtida com o método de adição de padrão, representando-se a variação do sinal de intensidade de corrente em função do volume de padrão adicionado.

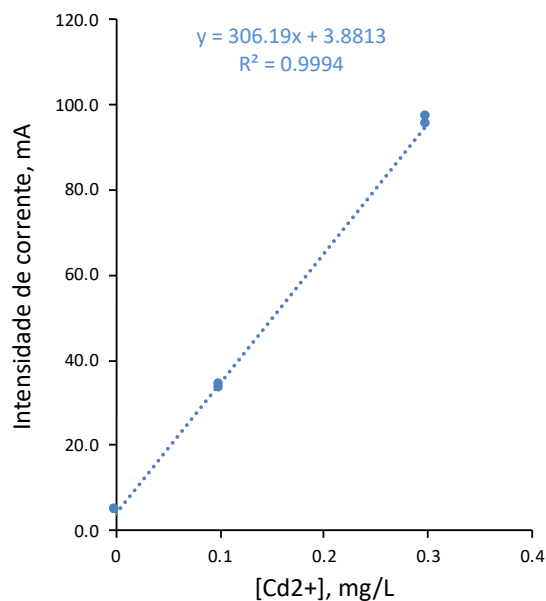


Figure 37 - Curva de calibração de adição de padrão usando o método ASDPV para a determinação do Cd na amostra de lixiviado do local de amostragem P2.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Calibração por ASDPV

Por adição de seis volumes da solução com mistura de metais pesados (concentração 10 mg/L) à solução aquosa, contendo apenas a solução tampão de acetato e KCl, efetuou-se o estudo de desempenho analíticos do ECV-FHg. As concentrações dos quatro metais variaram entre 0,09 e 3 mg/L. Na Figura 38 mostram-se os voltamogramas ASDPV obtidos da calibração efetuada. Os picos, da esquerda para a direita representam a análise dos metais de Zn ($E_{\text{pico}} = -1,0$ V), Cd ($E_{\text{pico}} = -0,65$ V), Pb ($E_{\text{pico}} = -0,45$ V) e Cu ($E_{\text{pico}} < -0,14$ V; o pico desloca-se para potenciais positivos com o aumento da concentração).

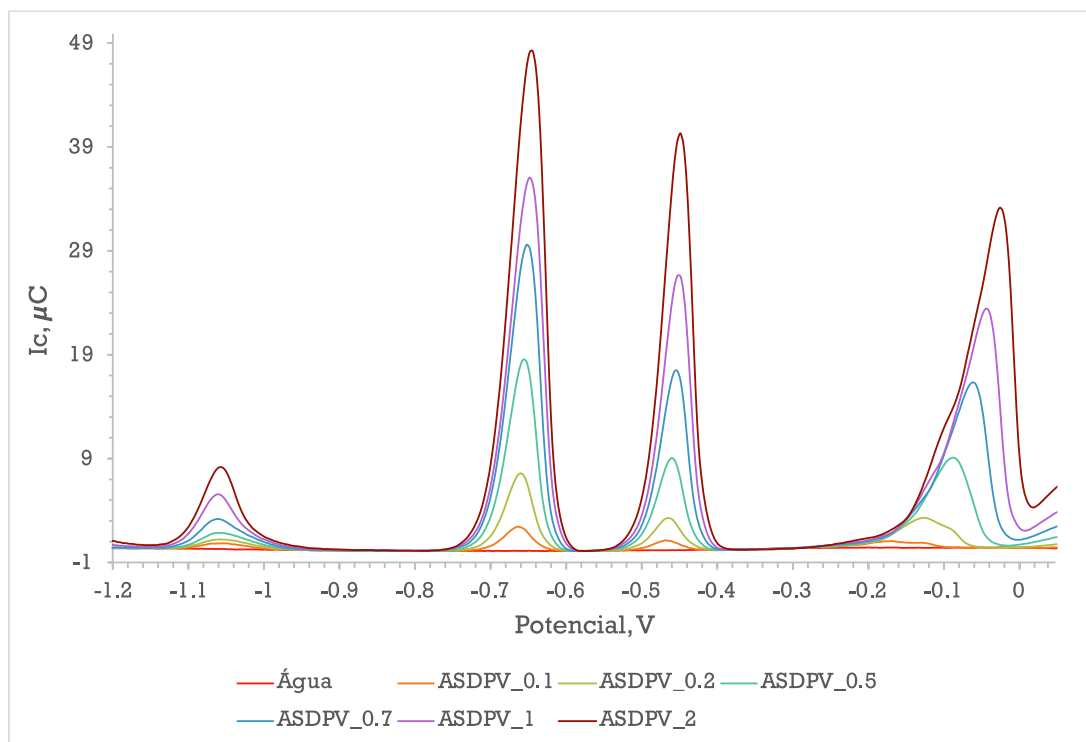


Figure 38 - Voltamogramas ASDPV da calibração com a solução padrão mistura dos metais pesados. Concentrações dos 4 metais variam em média entre 0,097 e 3,09 mg/L.

As calibrações efetuadas entre o sinal de intensidade de corrente do pico e as concentrações do respetivo metal estão a seguir apresentadas na Figura 39. As curvas de calibração obtidas apontam uma tendência linear para a determinação do Pb e tendência polinomial do 2º grau para os restantes metais. Os modelos de regressão obtidos apresentam coeficientes de determinação que variam entre 0,996 e 0,9998 (r mínimo na calibração do Zn), considerados aceitáveis pois mostram que os pontos experimentais estão próximos da curva ajustada.

Verificou-se também que o declive (sensibilidade da análise) da metodologia é superior no metal Cd (25,7) e semelhante nos metais Pb e Cu (13,3 e 14,2, respetivamente). O metal Zn apresentou uma sensibilidade baixa, cerca de 6,8 vezes inferior aos restantes metais. Considerando a zona linear do intervalo dinâmico foi possível calcular os limites de deteção e quantificação. A análise dos metais pesados por ASDPV apresentaram os seguintes limites de deteção e quantificação, respetivamente: Zn, 0,057 e 0,174 mg/L; Cd, 0,032 e 0,096 mg/L; Pb, 0,043 e 0,132 mg/L; Cu, 0,039 e 0,118 mg/L. Em geral, os limites são próximos entre os quatro metais analisados, obtendo-se os valores mais baixos na análise do metal do Cd. Globalmente, verifica-se que é possível

diminuir estes limites com resultados voltamétricos utilizando soluções de mistura destes metais com concentrações mais baixas

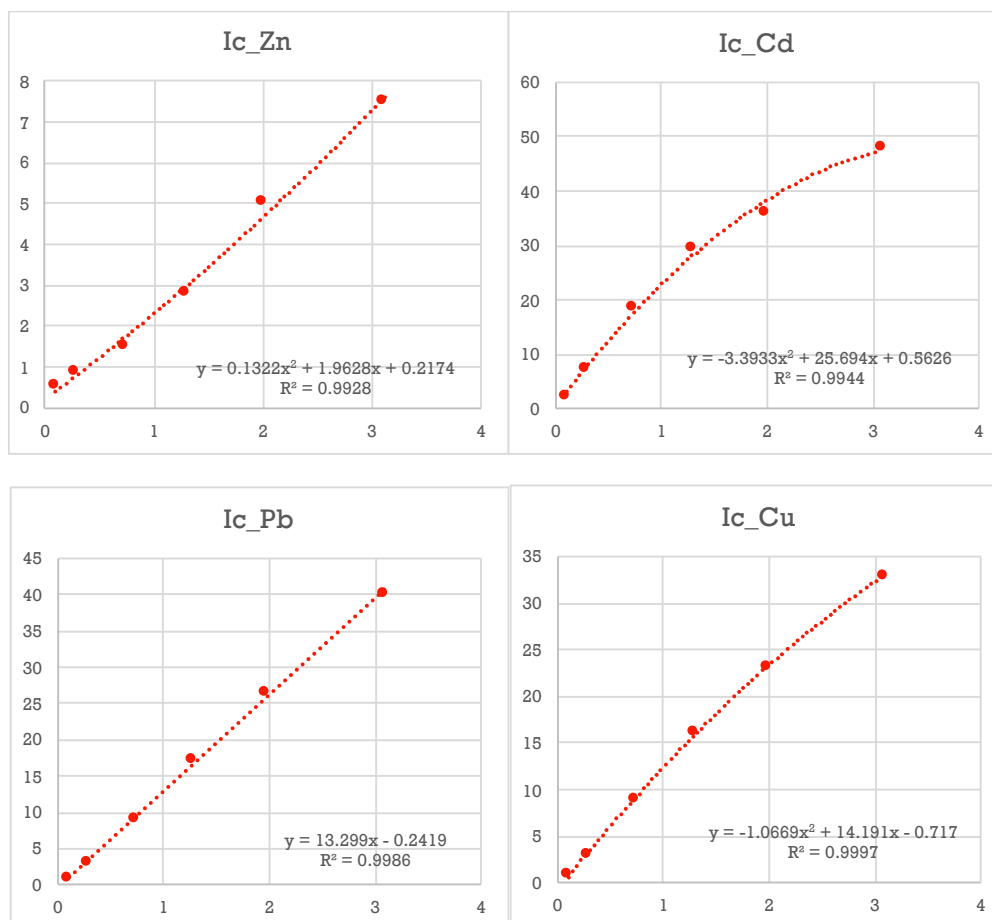


Figure 39 - Curvas de calibração obtidas por ASDPV para os metais pesados Zn, Cd, Pb e Cu.

Em Gilain et al. (1979), mediu-se diretamente os metais Zn, Cd, Pb, Cu, Sb e Bi em água do mar por ASDPV utilizando um elétrodo de gota de mercúrio, obtendo-se valores mais baixos de limite de detecção (0,1 µg/L Zn e Cu; 0,01 µg/L Cd e Pb; 0,005 µg/L Sb e Bi) que os obtidos neste trabalho. No estudo de Santos et al. (2002) obtiveram-se limites de detecção mais baixos por ASDPV para estes quatro metais analisados utilizando o elétrodo de gota de mercúrio: 0,0016 mg/L Zn; 0,00023 mg/L Cd; 0,0011 mg/L Pb; 0,0015 mg/L Cu. Também, Ensafi et al. (2010) apresentou baixos limites de detecção (< 6 µg/L) para Cd, Pb e Zn utilizando elétrodo de carbono baseado no filme fino de mercúrio. Estes estudos permitem inferir que as condições experimentais podem ser melhoradas de forma a melhorar a qualidade dos resultados obtidos neste trabalho, como acima referido, trabalhando com concentrações mais baixas. Nestes três

trabalhos acima referidos as concentrações dos padrões dos 4 metais utilizados na calibração foram inferiores a 0,25 mg/L.

No entanto, nas amostras espera-se que os níveis dos metais pesados sejam inferiores a estes limites de detecção da calibração direta, pelo que, o método de calibração selecionado para a análise das amostras foi o de adição de padrão.

3.2 Análise de amostras com ASDPV

As amostras de água e sedimentos foram analisadas pelo método de calibração por adição de padrão utilizando um método aplicativo da Metrohm (nota aplicativa AN-V-093). Os voltamogramas da análise da amostra de lixiviado do sedimento do local P1 por adição de padrão com e sem subtração da solução branco (sem metais pesados) estão representados na Figura 40. A figura mostra a medição de dois voltamogramas quer da solução amostra analisada quer após as adições da solução padrão (solução mistura com 10 mg/L de cada metal), podendo-se verificar que a metodologia apresenta precisão aceitável.

Nas Tabelas 17 e 19 observa-se os resultados analíticos obtidos para as amostras de água e de sedimentos (lixiviados de sedimentos e sedimentos digeridos por micro-ondas) nos nove locais de amostragem.

Nas amostras de água não foi detectada presença de qualquer metal analisado, com exceção da amostra recolhida no local P1 (mais perturbado) que apresentou concentrações de Cu (11 µg/L). Na Tabela 17 apresenta-se também os níveis dos quatro metais pesados analisados no trabalho de Nogueira (2011), em quatro locais repetidos neste trabalho (mais perturbados: P1, P3 e P4; menos perturbado: P5). Por comparação, as águas analisadas neste estudo mostram estar de acordo com os critérios de qualidade de águas superficiais (D.L. 236/98) (Tabela 18).

Em relação aos resultados analíticos nas amostras de lixiviados dos sedimentos recolhidos, verificou-se que os sedimentos apresentam níveis de metais disponíveis que podem não ser nocivos, considerando o fluxo de água.

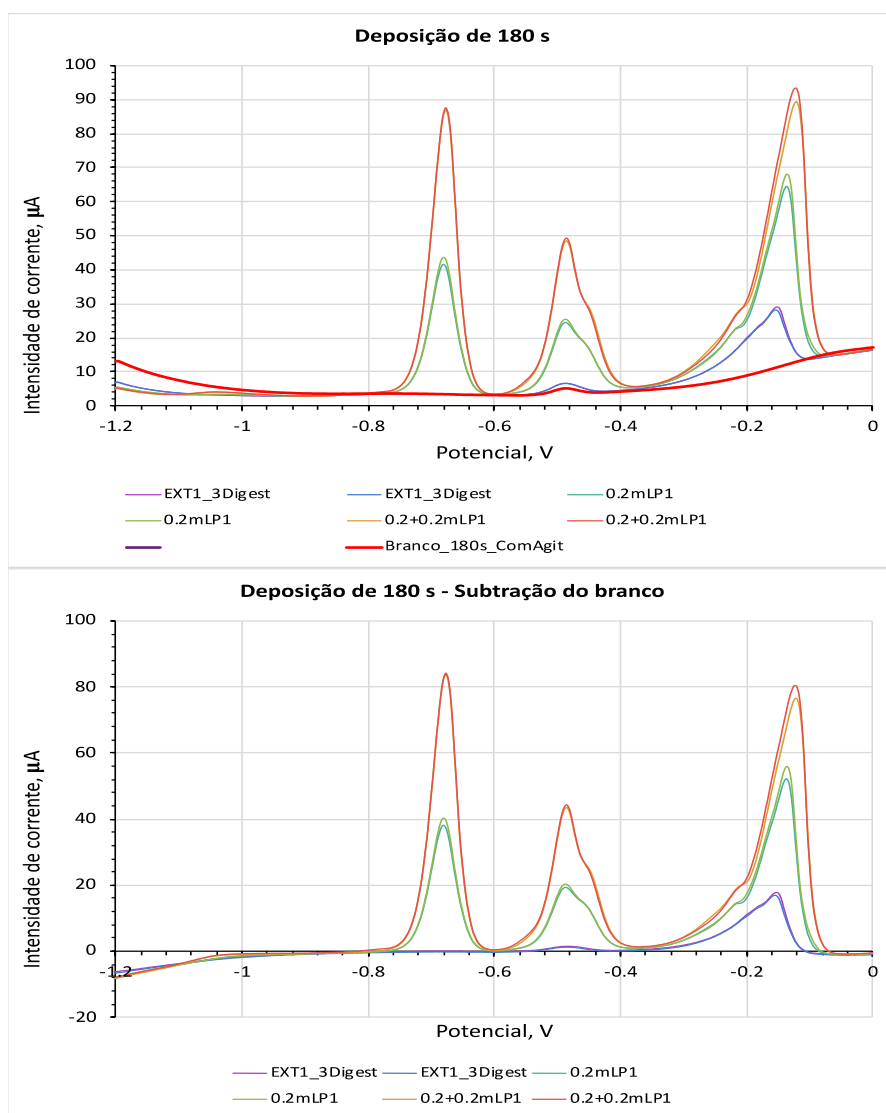


Figure 40 – Voltamogramas da análise da amostra de lixiviado do sedimento no local P1, por adição de padrão com e sem subtração da solução branco (sem metais pesados).

Ou seja, esta disponibilidade não esteve evidenciada nas análises às águas recolhidas e, por isso, o ecossistema pode não ser afetado pela presença de sedimentos com elevados níveis de metais. Enfatiza-se os níveis de Cu mais elevados que se encontram nos sedimentos dos locais mais perturbados (P1, P3 e P4) incluindo o local a jusante P5 (Figura 41). Há um decréscimo relevante em P7 e P8, mas com a presença de Cu, podendo estar relacionada com um transporte dos resíduos ao longo do percurso. A distribuição do Pb teve um pico em P7 (menos perturbado), estando presente em todas as amostras de sedimentos. O Cd apresentou níveis mais baixos nos lixiviados dos sedimentos que os de Pb, mas em níveis próximos do limite de quantificação. A análise do Zn foi a mais problemática considerando a sua baixa sensibilidade na técnica voltamétrica usada. No entanto, nos locais P6 (local de referência) e P7 (local

menos perturbado) foi possível medir a sua presença com níveis superiores a 30 mg/kg de sedimento. Estes resultados parecem indicar que a afinidade entre os metais e as amostras de sedimentos é geralmente maior para o Cu, seguido Pb e Cd. Situação pontual do Zn nos locais P6 e P7, já referidos anteriormente, que poderá estar relacionado com a composição do sedimento. No trabalho de Bordas & Bourg (2001), verificou-se que a relação de afinidade entre o metal e o sedimento foi de $Pb > Cu > Zn > Cd$, para um sedimento de rio poluído

A análise dos sedimentos digeridos por micro-ondas teve dificuldades não esperadas ao nível dos efeitos de matriz. Verificou-se que após a digestão por micro-ondas foi necessária uma segunda digestão com $H_2O_2-HNO_3$ para obter uma solução com menor complexidade, mais limpa, pois verificou-se elevada interferência da matriz na análise, principalmente, do Zn e Cu. Parte das dificuldades foi resolvida pela adição de um maior volume da solução tampão e KCl. No entanto, os níveis de Zn (em geral, detectados na Tabela 19) devem ser reanalisados considerando os resultados nos lixiviados dos sedimentos. Por exemplo, os locais P6 e P7 apresentaram níveis quantificáveis, mas, na solução digerida por micro-ondas não verificou a sua presença. No geral, os níveis de concentração de Cd, Pb e Cu são superiores aos encontrados nas soluções de lixiviado, como esperado, considerando que a digestão total dos sedimentos permite a análise dos conteúdos totais dos metais.

Em relação, às concentrações totais salienta-se o metal Cu, cujas concentrações crescem na ordem de P1-P3-P4-P5, diminuindo nos locais de P7 e P8, e mostrando também a sua presença nos locais de referência (P2, P6 e P9). Nos sedimentos de referência foi possível detectar ou quantificar os quatro metais analisados, embora em níveis baixos (Figura 42).

Estes resultados podem ser comparados com outras metodologias, como a utilizada por Trindade et al. (2012), que tratou os sedimentos coletados com digestão ácida em micro-ondas, seguindo o método de SW-846-3051 – US EPA (aquecimento gradual por radiação de micro-ondas e estabilização da temperatura a 180 °C e pressão a 350 psi, até que ocorra a digestão parcial da amostra). A quantificação dos metais pesados presentes nos sedimentos foi realizada por espectrometria por emissão óptica. De acordo com a CONAMA 334/04, os valores de Zn, Cd e Pb encontram-se acima dos orientados pela resolução. Já o estudo de Jesus et al. (2004) foi realizado em quatro regiões de amostragem, mas os resultados apresentam médias das concentrações dessas

regiões por estatística descritiva (Tabela 17). Os valores de Cd estavam abaixo dos limites de detecção, por isso não apresentam resultados no estudo. As amostras de sedimentos foram digeridas sobre chapa elétrica com 10 mL de HNO₃ concentrado. Durante 45 min, com adição de 3 mL de H₂O₂ 30% por mais 5 minutos, adicionando-se 3mL de HCl concentrado e 10 mL de água sobre o resíduo húmido. A determinação dos metais pesados deste estudo foi realizada em espectrômetro de absorção atômica.

Em Baggio & Horn (2009), os valores totais de metais analisados foram obtidos a partir da amostragem de onze pontos de coleta, onde somente um ponto de amostragem foi evidenciado, estação chuvosa, pois os valores de cádmio encontraram-se acima dos valores referência da CONAMA 344/04 (Tabela 17). As amostras de sedimentos foram digeridas por digestão ácida (água-régia) e a determinação de metais foi realizada por espectrometria de emissão óptica.

Tabela 17 – Comparações dos níveis detectados de metais pesados em outros estudos.

ARTIGOS	AMOSTRAS	[C]	METAIS			
			Zn	Cd	Pb	Cu
Trindade et al. (2012)	Sedimentos do rio São Francisco - MG	mg/kg	5974	35	310	81,4
Jesus et al. (2004)	Sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES	mg/g (média)	180	-	52	61
Baggio & Horn (2010)	Sedimentos de corrente e fundo do Rio do Formoso - MG	mg/kg	0,2368	1,221	0,083	0,068

Tabela 18 - Concentrações dos quatro metais analisados nas amostras de água e resultados obtidos do estudo de Nogueira (2011).

LOCAL	CARACTERIZAÇÃO	ÁGUA				DADOS DE 2011			
		Zn, µg/L	Cd, µg/L	Pb, µg/L	Cu, µg/L	Zn, µg/L	Cd, µg/L	Pb, µg/L	Cu, µg/L
P1	Mais perturbado	ND	ND	ND	11	246	8,74	0,09	>200
P2	Referência	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
P3	Mais perturbado	ND	ND	ND	D	9	0,28	0,05	2,2
P4	Mais perturbado	ND	ND	ND	ND	100	2,84	0,09	155
P5	Menos perturbado	ND	ND	ND	ND	6,9	0,17	0,06	1,5
P6	Referência	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
P7	Menos perturbado	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
P8	Menos perturbado	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--
P9	Referência	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--

ND – não detetado; D - detetado

Tabela 19 - Valores máximo aceitáveis e valores máximo recomendáveis de metais em água superficiais (D.L. 236/98 adaptado).

METAIS	VALORES (D.L. 236/98)	
	VMA	VMR
Zn (µg/L)	(¹) 0,100 (²) 5,0	-
Cd (µg/L)	(¹) 5	-
Pb (µg/L)	-	50 (em água corrente)
Cu (µg/L)	(¹) 100 (²) 3000	-

(¹) Espectrometria atômica; (²) Espectrometria de absorção molecular.

Tabela 20 - Concentrações dos quatro metais analisados nas amostras de sedimentos (lixiviados de sedimentos e sedimentos digeridos por micro-ondas coletadas) dos 9 locais de amostragem.

LOCAL	CARACTERIZAÇÃO	LIXIVIADO COM HCL				DIGESTÃO POR MICRO-ONDA			
		Zn, mg/kg	Cd, mg/kg	Pb, mg/kg	Cu, mg/kg	Zn, mg/kg	Cd, mg/kg	Pb, mg/kg	Cu, mg/kg
P1	Mais perturbado	ND	ND	14	75	107	ND	58	84
P2	Referência	ND	2	9	26	D	4	12	39
P3	Mais perturbado	ND	4	10	81	D	13	48	331
P4	Mais perturbado	ND	7	14	103	D	21	86	399
P5	Menos perturbado	ND	8	16	103	D	D	D	769
P6	Referência	33	3	13	ND	D	7	25	50
P7	Menos perturbado	54	8	24	42	ND	10	31	54
P8	Menos perturbado	ND	3	8	22	ND	ND	D	113
P9	Referência	ND	ND	12	ND	D	6	18	31

ND – não detetado; D – detetado.

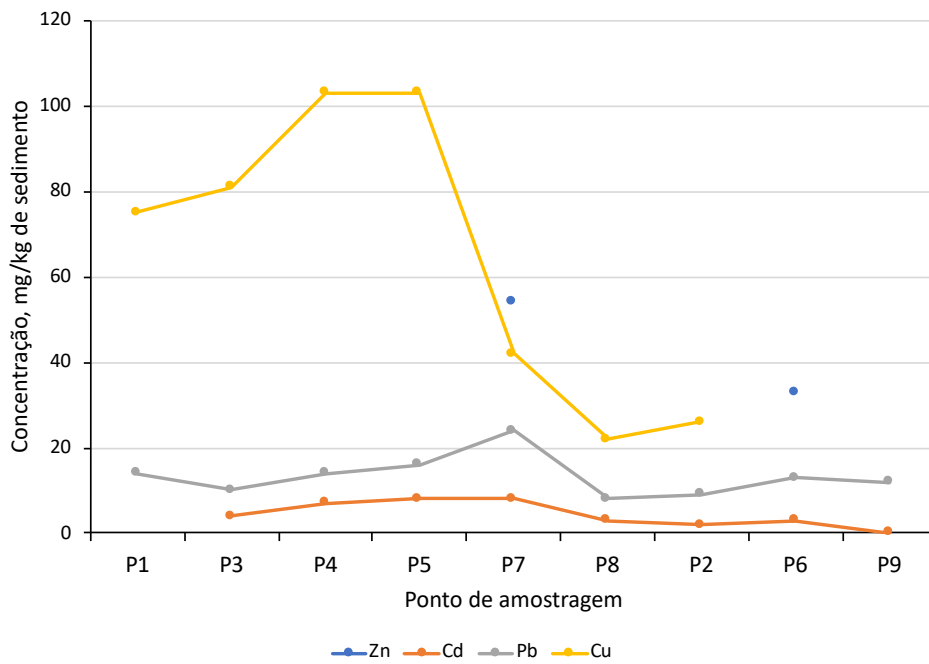


Figure 41 - Concentrações de Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de sedimentos dos locais de estudo (lixiviado dos sedimentos).

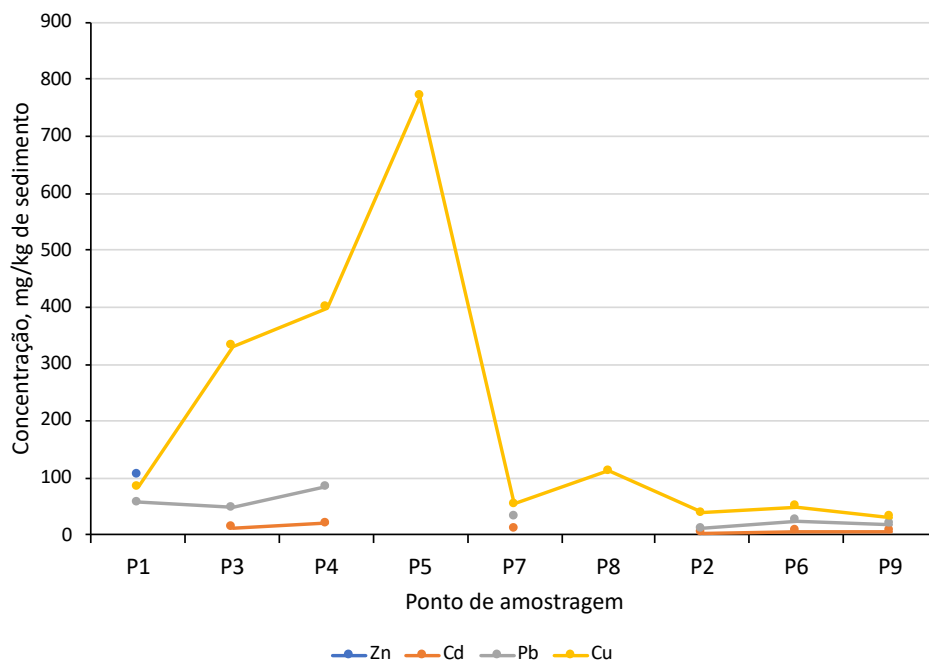


Figure 42 – Concentrações totais de Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de sedimentos dos locais de estudo (digestão por micro-ondas).

Capítulo 4: Discussão geral

Os principais objetivos deste estudo foram analisar os impactos ambientais causados pelo colapso das escombreyras das minas de Portelo, e desenvolver métodos voltamétricos que pudessem ser aplicados na análise de metais pesados nas amostras de águas e sedimentos dos corpos hídricos escolhidos.

Globalmente, verificou-se que os impactos da contaminação ainda afetam o sistema aquático, pois ainda há presença de comunidades e famílias de macroinvertebrados que são mais comuns em ambientes alterados. Os locais mais perturbados continuam apresentando perturbação, na maioria dos índices e indicativos qualitativos e quantitativos, mas quando comparados com demais locais e demais estudos, é possível indicar ligeira melhoria nos indicativos gerais.

A qualidade da água *in situ* apresentou-se dentro dos limites máximos de parâmetros físico-químicos que estabelecem se os corpos hídricos estão em um bom estado ecológico, apresentando apenas alguns valores de pH (pH 4,6) fora do recomendado.

A classificação dos índices hidromorfológicos foram relativamente satisfatórios, apresentando predominantemente qualidade aceitável para QBR a jusante das escombreyras e na aldeia do Portelo; boa qualidade a jusante da confluência com a Ribeira do Portelo, na foz da Ribeira do Portelo, na Ribeira de Baçal (Aveleda), na Ribeira de Aveleda, e a jusante da confluência do Rio Sabor; e estado natural no afluente da Ribeira do Portelo e no afluente da Ribeira de Calabor. A qualidade do canal indicou grande alteração apenas a jusante das escombreyras, e início de uma importante alteração do canal a jusante da confluência com a Ribeira de Portelo e na aldeia de Portelo.

Os pontos de amostragem na foz da Ribeira do Portelo e na Ribeira de Baçal apresentaram mudanças visíveis durante os onze anos de distância desde o acompanhamento em 2011 para 2022, mudando a classificação de ordem de locais mais perturbados para menos perturbados. O estudo apresentou 4,953 exemplares coletados, sendo dividido por 56 grupos faunísticos. As estações de amostragem dos locais mais perturbados apresentaram menor presença dos exemplares, indicando ligeira perturbação, porém, houve notável melhoria da presença dos macroinvertebrados nos locais mais afetados onze anos atrás. Isso pode ser apontado também, pelo predomínio das ordens Ephemeroptera,

Plecoptera e Trichoptera (%EPT > 50), que indicam boa integridade ecológica. Os índices bióticos IBMWP e IPTIN foram suficientemente sensíveis para confirmar uma qualidade biológica distinta entre os locais menos e mais perturbados. O índice F-IBIP também indicou boa qualidade biótica referente aos peixes amostrados em alguns dos pontos de coleta.

Ao nível químico, o método ASDPV implementado permitiu verificar que nas análises da água, o local de amostragem a jusante da escombeira foi o único que apresentou presença de Cu, mas com valores muito baixos quando comparado com os valores máximos aceitáveis; torna-se um valor muito menos significativo quando comparado com a análise efetuada em 2011, onde os valores de Zn apresentavam-se acima dos valores máximos aceitáveis, nos locais mais perturbados e na foz da Ribeira do Portelo.

Nas análises de lixiviados de sedimentos verificou-se que os sedimentos apresentam disponibilidade para a lixiviação de metais e que os níveis presentes não são significativos para causar impacto no sistema hídrico. A maior acumulação de metais pesados foi nos locais na Ribeira de Baçal (menos perturbado) e no afluente da Ribeira Calabor (referência); a acumulação de metais neste ponto de referência pode indicar perturbação, de certo modo, de fatores externos ao colapso das escombeiras. Na aldeia do Portelo (mais perturbado) e na foz da Ribeira do Portelo (menos perturbado), os valores de Cu encontram-se relativamente altos, quando comparados com os demais locais de amostragem.

O ponto de amostragem localizado na aldeia do Portelo (mais perturbado) apresenta valores significativos dos metais Cd, Pb e Cu acumulados nos sedimentos, quando comparado com os outros locais de amostragem na jusante das escombeiras e na jusante da confluência com a Ribeira de Portelo, que por estarem localizados mais perto da mina deveriam apresentar valores mais altos, porém, isso indica sinais de que o sistema está se recuperando após anos do colapso.

Na análise dos conteúdos totais dos metais nos sedimentos, considera-se que as condições experimentais usadas na digestão por micro-ondas não foram as mais adequadas para a análise voltamétrica, pois verificou-se interferência da matriz nas análises em questão. Em estudo posteriores, este problema será estudado de forma a complementar esta pesquisa, com a medição dos conteúdos totais dos metais nos sedimentos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE (APA). **Relatório Do Estado do Ambiente 2015**. 2015.

ALBA-TERCEDOR, J. **BMWP, Un Adattamento Spagnolo Del British Biological Monitoring Working Party (BMWP) Store System**. *Biologia Ambientale*, 14, 65 – 67, 2000.

ALBUQUERQUE, N. C. **Avaliação Dos Parâmetros Físicos E Químicos E Da Presença De Metais Traços Em Águas Do Rio Gramame, PB**. Dissertação (Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Universidade Federal da Paraíba, 2020.

ALCHETTI, I.; LASCHI, S.; MASCINI, M. **Miniaturised Stripping-Based Carbon Modified Sensor For In Field Analysis Of Heavy Metals**. *Anal. Chim. Acta*, 530, 61-67, 2005.

ALVARENGA, P.; PALMA, P.; GONÇALVES, A. P.; FERNANDES, R. M. VARENNES, A.; VALLINI, G.; DUARTE, E.; CUNHA-QUEDA, A. C. **Evaluation Of Teste To Assess The Quality Of Mine-Contaminated Soil**. *Environmental Geochemistry and Health*, 30, 95-99, 2008.

ANDERSON, D. P.; ZEEMAN, M. G. **Immunotoxicology In Fish**. In: RAND, G.M. (Ed.). **Fundamentals Of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, And Risk Assessment**. *Washington: Taylor & Francis*, 371-404, 1995.

ARAÚJO, R. G. O.; DIAS, F. S.; MACEDO, S. M.; SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. **Method Development For The Determination Of Manganese In Wheat Flour By Slurry Sampling Flame Atomic Absorption Spectrometry**. *Food Chemistry*, 101, 397-400, 2007.

ASHE, W. F. **Behavior Of Mercury In The Animal Organism Following Inhalation**. *Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine*, 7 (1), 19-43, 1953.

ASSOCIAÇÃO DE LABORATÓRIOS ACREDITADOS DE PORTUGAL. **Guia RELACRE 28: Amostragem De Águas**, 2017.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios De Química: Questionando A Vida Moderna E O Meio Ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 5ª edição, 2012.

ÁVILA, P. F.; VIEIRA, S.; CANDEIAS, C.; SILVA, E. F. **Avaliação Da Poluição Por metais Pesados/Metaloides Em Solos Após Oito Décadas De Intensa Exploração Mineira – O Caso De Estudo Da Mina Da Borralha, Portugal**. *Comunicações Geológicas*, 102 (Especial I), 57-61, 2015.

BAGGIO, H.; HORN, A. H. **Teores Totais E Distribuição Dos Metais Pesados Cu, Cd, Cr, Ni, Pb E Zn Nos Sedimentos De Corrente E Fundo Do Rio Do Formoso - MG**. *Geografias*, vol. 6 (1), 107-117, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro de Estado da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e da outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 mar. 2004.

BORDAS, F.; BOURG, A. **Effect Of Solid/Liquid Ratio On The Remobilization Of Cu, Pb, Cd And Zn From Polluted River Sediment**. *Water, Air, And Soil Pollution*, 128, 391–400, 2001.

BORGES, S. F. S. **Pesquisa De Uma Correlação Entre Elementos Do Solo E Matrizes Biológicas De Uma População**. Dissertação (Mestrado em Química Forense). Universidade de Coimbra, 2013.

CALDAS, L. F. S.; PAULA, C. E. R.; BRUM, D. M.; LEPRI, F. G.; CASSELLA, R. J. **Avaliação De Diferentes Métodos Para A Determinação De Cobre Em Óleo Mineral Isolante Por Espectrometria De Absorção Atômica Com Forno De Grafite**. *Química Nova*, São Paulo, 37(5), 776-782, 2014.

CÂMARA MUNICIPAL DE BRAGANÇA. **Acta Nº 11 De Janeiro De 2010**. Exploração de Areas Proveniente das Minas de Portelo, 38-44, 2010.

CARVALHO, D. **Passado E Futuro Dos Recursos Minerais Em Portugal**. *Colóquio Ciências*, 14, 49-69, 1994.

CLARKE, K. R.; GORLEY, R. N. **“PRIMER v6: User Manual/Tutorial”**. PRIMER-E: Plymouth. 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução Conama nº 344, de 25 de março de 2004**. Brasil, 2004.

CORREIA, P. R. M.; NOMOURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria De Absorção Atômica Multielementar: Desafios E Perspectivas**. *Revista Analytica*, (5), 52-59, 2003.

COSTA, H. T. D. **Concentração De Metais Pesados Nos Solos Utilizados Para Agricultura Urbana Na Cidade De Lisboa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 2015.

CORTES, R. M. V.; TEIXEIRA, A.; CRESPI, A.; OLIVEIRA, S.; VAREJÃO, E.; PEREIRA, A. **Plano De Bacia Hidrográfica Do Rio Lima. 1a Fase. Análise E Diagnóstico Da Situação De Referência (Componente Ambiental)**. Anexo 9. Min. do Ambiente. 257, 1999.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **A Importância Econômica Da Mineração No Brasil**. Brasília, 24, 2011.

DIRECTIVA 1998/83/CE DO CONSELHO, de 3 de novembro de 1998, Relativa à Qualidade de Água Destinada ao Consumo Humano. 1998.

DIÁRIO DA REPÚBLICA, I SÉRIE A. **Ministério do Ambiente: Decreto-Lei nº236/98 de 1 de agosto**. 176, 1998.

DIRECTIVA 2000/60/CE DO PARLAMENTO EUROPEU e do CONSELHO. 2000.

DIREÇÃO-GERAL DE ENERGIA E GEOLOGIA. **Mineral Resources Of Portugal**. Ministério da Economia e do Emprego, Lisboa, 2012.

EMBRAPA. **Manual De Procedimentos De Coleta De Amostras Em Áreas Agrícolas Para Análise Da Qualidade Ambiental: Solo, Água E Sedimentos**. 2006.

ENSAFI, A. A.; NAZARI, Z.; FRITSCH, I. **Highly Sensitive Differential Pulse Voltammetric Determination Of Cd, Zn And Pb Ions In Water Samples Using Stable Carbon-Based Mercury Thin-Film Electrode**. *Electroanalysis*, 22 (21), 2551 – 2557, 2010.

FARGHALY, O. A.; GHANDOUR, M. A. **Square-Wave Stripping Voltammetry For Direct Determination Of Eight Heavy Metals In Soil And Indoor-Airborne Particulate Matter**. *Environmental Research*, 97, 229-235, 2005.

FAVAS, P. J. C. **Impacte Ambiental De Minas Abandonadas. O Exemplo Das Minas De Vale De Gatas (Sabrosa-Vila Real)**. Dissertação (Mestrado em Geociências). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade de Coimbra, 1999.

FERREIRA, L. A. **Escavação E Exploração De Minas A Céu Aberto**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.

FIGUEIREDO, E.; SOARES, M. E.; BAPSTISTA, M. C.; BASTOS, M. L. **Validation Of An Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry Method For Quantification Of Total Chromium And Chromium (VI) In Wild Mushrooms And Underlying Soils**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 7192-7198, 2007.

FRESCHI, G. P. G.; DAKUZAKU, C. S.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. **Espectrometria De Absorção Atômica Multielementar Simultânea Com Atomização Eletrotérmica Em Forno De Grafite – Uma Revisão Técnica E Aplicações**. *Eclética Química*, 25, 2000.

GALVÃO, L. A. C.; COREY, G. **Arsenico**. México: OPS; OMS. (Série Vigilância, 3), 70, 1987.

GERALDES, A. M.; RAMALHOSA, E. C.; CAETANO, M.; TEIXEIRA, A. **Large Spill Of Mining Wastes In Portelo Stream: Impacts On Ecosystem Integrity And On Angling Potencial**. 7º Congresso Florestal Nacional “Florestas – Conhecimento e Inovação”, 173-183, 2013.

GILLAIN, G.; DUYCKAERTS, G.; DISTECHE, A. **Direct And Simultaneous Determinations Of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb And Bi Dissolved In Sea Water By**

Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry With A Hanging Mercury Drop Electrode. *Analytica Chimica Acta*, vol. 106 (1), 23-371, 1979.

GIRODO, A. C. **Mineração: Projeto Apa Sul RMBH – Estudos Do Meio Físico.** Belo Horizonte, 2, 168, 2005.

GONÇALVES, A. C. R. **Alterações Ambientais E Riscos Associados À Exploração Mineira No Médio Curso Do Rio Zêzere: O Caso Das Minas Da Panasqueira.** Dissertação (Doutoramento em Geografia Física). Universidade de Coimbra, 2014.

GOYER, R. A. Toxic Effects of Metals. In: KLAASSEN, C.D. (Ed.). **Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science Of Poisons**, New York: McGraw Hill, 691-736, 1996.

HINA, B.; RIZWANI, G. H.; NASEEM, S. **Determination Of Toxic Metals In Some Herbal Drugs Through Atomic Absorption Spectroscopy.** *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 24 (3), 353-358, 2011).

HITES, R. A. **Elements Of Environmental Chemistry.** New Jersey: Wiley, 2007.

HOLLER, F.J; NIEMAN, T.; SKOOG, D.A. **Princípios De Análise Instrumental.** 5ª edição. 2002.

INSTITUTO DA ÁGUA I.P. (INAG I.P.). **Manual Para A Avaliação Biológica Da Qualidade Da Água Em Sistemas Fluviais Segundo A Directiva Quadro Da Água: Protocolo De Amostragem E Análise Para A Fauna Piscícola. Ministério Do Ambiente, Ordenamento Do Território E Do Desenvolvimento Regional.** 2008.

INSTITUTO DA ÁGUA I.P. (INAG I.P.). **Critérios Para A Classificação Do Estado Das Massas De Água Superficiais- Rios E Albufeiras Ministério Do Ambiente, Ordenamento Do Território E Do Desenvolvimento Regional.** 2009.

INSTITUTO DA ÁGUA I.P. (INAG I.P.); AUTORIDADE FLORESTAL NACIONAL (AFN). **Desenvolvimento De Um Índice De Qualidade Para Fauna Piscícola.** 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Geo-Brasil, 2002 - Perspectivas Do Meio Ambiente No Brasil.** Organizado por Thereza Christina Carvalho Santos e João Batista Drummond Câmara. Brasília: Edições IBAMA, 2002.

INSTITUTO DA CONSERVAÇÃO DA NATUREZA E DAS FLORESTAS. **Parque Natural de Montesinho.** 2019.

JEFFERY, W. G. **A World Of Metals: Finding, Making And Using Metals.** Ottawa: ICME, (2), 60, 2001.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A; S; F.; ZANDONADE, E. **Distribuição De Metais Pesados Em Sedimentos Do Sistema Estuarino Da Ilha De Vitória – ES.** *Quim. Nova*, vol. 27 (3), 378-386, 2004.

LOCATELLI, C. **Heavy Metals In Matrices Of Food Interest: Sequential Voltametric Determination At Trace And Ultratrace Level Of Copper, Lead, Cadmium, Zinc, Arsenic, Selenium, Manganese And Iron In Meals.** *Electroanalysis*, 16 (18), 1478-1486, 2004.

LONG, X.; HANSEN, E. H.; MIRÓ, M. **Determination Of Trace Metals Ions Via On-Line Separation And Preconcentration By Means Of Chelating Sepharose Beads In A Sequential Injection Lab-On-Valve (SI-LOV) System Coupled To Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Detection.** *Talanta*, 66, 1326–1332, 2005.

MERRITT, R.W.; CUMMINS, K.W. **An Introduction To The Aquatic Insects Of North America.** Kendall-Hunt, Dubuque. Iowa. USA, 1978.

MERRITT, R.W.; CUMMINS, K.W. **Trophic Relations Of Macroinvertebrates.** In: Stream Ecology editado por Hauer & Lamberti. Academic Press. San Diego. USA. 453-474, 1996.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto.** Diário da República – I Série A, 1998.

MÖLLERKE, R. O.; NOLL, I. B.; SANTO, M. A. B. E.; NORTE, D. M. **Níveis De Arsênio Total Como Indicador Biológico, Na Avaliação Da Qualidade Do Pescado (*Leporinus Obtusidens* E *Pimelodus Maculatus*) Do Lago Guaíba Em Porto Alegre/RS-Brasil.** *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 62 (2), 117-121, 2003.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. **Metais Pesados Provenientes De Rejeitos De Mineração E Seus Efeitos Sobre A Saúde E O Meio Ambiente.** *Universitas: Ciência da Saúde*, 4 (1/2), 83-100, 2006.

MUNNÉ, A.; SOLA, C.; PRAT, N. **QBR: Un Índice Rápido Para La Evaluación De La Calidad De Los Ecosistemas De Ribera.** *Tecnología del Agua* 175: 20-37, 1998.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. **Heavy Metals, Occurrence And Toxicity For Plants: A Review.** *Environmental Chemistry Letters*, 8, 199-216, 2010.

NAHIRNY, E. P. **Determinação De Metais Em Amostras De Água Do Mar Da Baía Da Babitonga, São Francisco Do Sul-SC.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

NOGUEIRA, M. S. R. **Impactos Ambientais Em Ecossistemas Lóticos Do Norte De Portugal. Estudo Da Bio-Ecologia E Fisiologia De *Anodonta Anatina* (L.) (Bivalvia, Unionidae).** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2011.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. **Quantitative Assessment Of Worldwide Contamination Of Air, Water And Soils With Trace Metals.** *Nature*, 33, 134-139, 1988.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos Da Toxicologia.** São Paulo: Atheneu, 3ª edição, 2008.

OLIVEIRA, S. **Avaliação Da Integridade Ecológica Em Ecossistemas Aquáticos.** Tese de Doutorado. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2006.

OLIVEIRA, A. P. A.; LUZ, A. B. **Recursos Hídricos E Tratamento De Águas Na Mineração.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 36, 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. **Mobilidade De Metais Pesados Em Um Latossolo Amarelo Distrófico Tratado Com Lodo De Esgoto E Cultivado Com Cana-De-Açúcar.** *Scientia Agricola*, 58 (4), 807-812, 2001.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. **Metais Pesados Em Solos De Uma Topolitossequência Do Triângulo Mineiro.** *Rev. Brasileira de Ciências do Solo*, 28, 785-796, 2004.

ONO, F. B.; GUILHERME, L. R. G.; MENDES, L. A.; CARVALHO. **Replication Of An IVG Protocol To Estimate Bioaccessible Arsenic In Materials From A Gold Mining Area In Brazil.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa/MG, 36, 1355-1360, 2009.

ORGANIZAÇÃO MUNDIA DE SAÚDE (OMS). **Environmental Health Criteria 200 - Copper.** Geneva, 1998.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS). **Guidelines For Drinking-Water Quality.** Recommendations, Geneva, 1 (2), 1993.

PERKIN-ELMER. **Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy.** Perkin-Elmer Corp. 1996.

PERKINS, J. L. **Bioassay Evaluation Of Diversity And Community Comparison Indexes.** *J. WPCF* 55, 522–530, 1983.

RIBEIRO, M. A. C. **Contaminação Do Solo Por Metais Pesados.** Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologia, Lisboa, 2013.

SANCHES, F. A. N. **Risco Ambiental Associado A Actividades Mineiras Abandonadas Na Região Centro De Portugal – Possíveis Impactes Na Saúde Humana.** Dissertação (Mestrado em Monitorização de Riscos e Impactes Ambientais). Instituto Politécnico de Castelo Branco, Escola Superior Agrária, 2012.

SANTOS, A.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M.; JIMÉNEZ, J. C. **Distribution Of Zn, Cd, Pb And Cu Metals In Groundwater Of The Guadamar River Basin.** *Water, Air, and Soil Pollution*, 134, 275-286, 2002.

SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; BRABO, E. S.; FAYAL, K. F.; FILHO, G. C. S.; LIMA, M. O.; MIRANDA, A. M. M.; MASCARENHAS, A. S.; SÁ, L. L. C.; SILVA, A. P.; CÂMARA, V. M. **Exposição Ao Mercúrio E Ao Arsênio Em Estados Da Amazônia: Síntese Dos Estudos Do Instituto Evandro Chagas/FUNASA.** *Revista Brasileira Epidemiol*, 6 (2), 171-185, 2003.

SOARES, P. S. M.; YOKOYAMA, L.; FREIRE, D. D. C. **Transporte De Metais Pesados No Solo No Contexto Da Disposição De Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 45, 2005.

TACHET, H.; BOURNAUD, M.; RICHOUX, P.H. **Introduction À L'étude Des Macroinvertébrés D'eaux Douces.** Univ. Claude Bernard et Assoc. de Limnol., Lyon, 1981.

TACHET, H.; RICHOUX, P.H.; BOURNARD, M.; USSEGLIO-POLATERA, P. **Invertébrés D'eaux Douces. Systématique, Biologie, Écologie.** CNRS Éditions, Paris, 2010.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C, M. de.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando A Terra.** Oficina de Textos, 568, 2000.

THE INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental Health Criteria, 1 Mercury.** Geneva: WHO. 1976.

TRINDADE. W. M.; HORN, A. H.; RIBEIRO, E. V. **Concentrações De Metais Pesados Em Sedimentos Do Rio São Francisco Entre Três Marias E Pirapora-Mg: Geoquímica E Classificação De Risco Ambiental.** *Geronomos*, 20 (1), 64-75, 2012.

TSADE, H. K. **Atomic Absorption Spectroscopic Determination Of Heavy Metal Concentrations In Kulufo River, Arbaminch, Gamo Goda, Ethiopia.** *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 3 (1), 1-3, 2016.

VA Application Note V-93. **Zinc, Cadmium, Lead, And Copper In Red Wine After UV Digestion,** *Metrohm*, 2022.

WANG, Z.; CHEN, J.; CHAI, L.; YANG, Z.; HUANG, S.; ZHENG, Y. **Environmental Impact And Site-Specific Human Health Risks Of Chromium In The Vicinity Of A Ferro-Alloy Manufactory, China.** *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1-3), 980-985, 2011.

ZHENG, N.; LIU, J.; WANG, Q.; LIANG, Z. **Health Risk Assessment of Heavy Metal Exposure To Street Dust In The Zinc Smelting District, Northeast Of China.** *Science of The Total Environment*, 408, 726-733. 2010.

Anexos (Capítulo 2)

Anexo I

ÍNDICE QBR: CLASSIFICAÇÃO DA ZONA RIBEIRINHA DE ECOSISTEMAS FLUVIAIS

- Esta classificação deve ser aplicada a toda a zona ribeirinha dos rios (margem e encostas propriamente dito). Zonas inundadas periodicamente pelas cheias e caudais máximos)
- Os cálculos serão realizados sobre a área que apresenta uma potencialidade de suportar uma massa vegetal nas encostas. Não se contemplam as zonas com substrato duro onde não é possível enraizar uma massa vegetal permanente.



A pontuação de

Estação	
Classificação	

cada um dos 4 blocos não pode ser negativa nem exceder os 25 pontos

1 – Grau de cobertura da zona ribeirinha - Pontuação entre 0 e 25

Pontuação	
25	> 80% de cobertura vegetal da zona ribeirinha (as plantas anuais não se contabilizam)
10	50-80% de cobertura vegetal da zona ribeirinha
5	10-50% de cobertura vegetal da zona ribeirinha
0	< 10% de cobertura vegetal da zona ribeirinha
+10	Se a conectividade entre o bosque ribeirinho e o ecossistema florestal adjacente é total
+5	Se a conectividade entre o bosque ribeirinho e o ecossistema florestal adjacente é superior a 50%
-5	Se a conectividade entre o bosque ribeirinho e o ecossistema florestal adjacente é entre 25 e 50%
-10	Se a conectividade entre o bosque ribeirinho e o ecossistema florestal adjacente é inferior a 25%

2 – Estrutura da cobertura (contabiliza-se toda a zona ribeirinha) - Pontuação entre 0 e 25

Pontuação	
25	Cobertura de árvores superior a 75%
10	Cobertura de árvores entre 50 e 75% ou cobertura de árvores entre 25 e 50% e no resto da cobertura os arbustos superam os 25%
5	Cobertura de árvores inferior a 50% e o resto da cobertura com arbustos entre 10 e 25%
0	Sem árvores e arbustos abaixo dos 10%
+10	Se na margem a concentração de helófitos ou arbustos é superior a 50%
+5	Se na margem a concentração de helófitos ou arbustos é entre 25 e 50%
+5	Se existe uma boa conexão entre a zona de arbustos e árvores com um sub-bosque
-5	Se existe uma distribuição regular (linearidade) nos pés das árvores e o sub-bosque é > 50%
-5	Se as árvores e arbustos se distribuem em manchas, sem uma continuidade
-10	Se existe uma distribuição regular (linearidade) nos pés das árvores e o sub-bosque é < 50%

3 – Qualidade da cobertura vegetal (depende do tipo geomorfológico da zona ribeirinha*) - Pontuação (0 e 25)




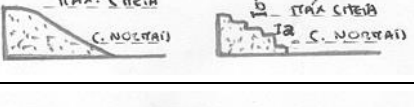
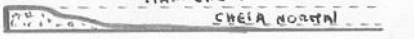
Pontuação		Tipo1	Tipo 2	Tipo 3
25	Número de espécies diferentes de árvores autóctones	> 1	> 2	> 3
10	Número de espécies diferentes de árvores autóctones	1	2	3
5	Número de espécies diferentes de árvores autóctones	-	1	1 - 2
0	Sem árvores autóctones			
+10	Se existe uma continuidade da comunidade ao longo do rio, uniforme e ocupando > 75% da zona ribeirinha (em toda a sua largura)			
+5	Se existe uma continuidade da comunidade ao longo do rio (entre 50 - 75% da zona ribeirinha)			
+5	Se existe uma disposição em galeria de diferentes comunidades			
+5	Se o número de espécies diferentes de arbustos é:	> 2	> 3	> 4
-5	Se existem estruturas construídas pelo homem			
-5	Se existe alguma espécie de árvore introduzida (alóctone)** isolada			
-10	Se existem espécies de árvores alóctones** formando comunidades			
-10	Se existem lixos			

4 – Grau de naturalidade do canal fluvial - Pontuação entre 0 e 25


Pontuação	
25	O canal do rio não está modificado
10	Modificações nos terraços adjacentes ao leito do rio com redução do canal
5	Sinais de alteração e estruturas rígidas intermitentes que modificam o canal do rio
0	Rio canalizado na totalidade do troço
-10	Se existe alguma estrutura sólida dentro do leito do rio
-10	Se existe alguma represa ou outra infraestrutura transversal no leito do rio

Pontuação final (soma das pontuações anteriores)	
---	--

* **Determinação do tipo geomorfológico da zona ribeirinha** (característica 3, qualidade da cobertura vegetal)
Somar o tipo de desnível da margem direita e da esquerda, e somar a pontuação das restantes características.

	Pontuação	
	Esquerda	Direita
Tipos de desnível da zona ripária		
Vertical côncavo (declive > 75°), com uma altura não superável pelas máximas cheias		6
Igual, mas com um pequeno talude ou margem inundável periodicamente (cheias normais)		5
Declive entre 45 e 75°, escalado ou não. O declive mede-se a partir do ângulo entre a horizontal e a recta entre a margem e o último ponto da ribeira. $\Sigma a > \Sigma b$		3
Declive entre 20 e 45°, escalonado ou não. $\Sigma a > \Sigma b$		2
Decliv < 20°, zona ribeirinha uniforme e plana.		1

Existência de uma ilha ou ilhas no meio do leito do rio

Largura conjunta "a" > 5 m		-2
Largura conjunta "a" entre e 5 m		-1

Potencialidade de suportar uma massa vegetal ribeirinha. Percentagem de substrato duro com incapacidade para enraizar uma massa vegetal permanente

> 80%	No se pode medir
60 – 80%	+6
30 – 60%	+4
20 – 30%	+2

Pontuação Total	
------------------------	--

Tipo geomorfológico segundo a pontuação

> 8	Tipo 1	Zonas ribeirinhas fechadas, normalmente de cabeceira, com baixa potencialidade para suportar um extenso bosque de ribeira
Entre 5 – 8	Tipo 2	Zonas ribeirinhas com uma potencialidade intermédia para suportar uma zona vegetada, sectores médios dos rios

< 5	Tipo 3	Zonas ribeirinhas extensas, sectores baixos dos rios, com elevada potencialidade para possuir um bosque extenso.
** Espécies frequentes e consideradas alóctonas - <i>Populus deltoides</i> - <i>Populus nigra ssp. italica</i> - <i>Ailanthus altissima</i> - <i>Robinia pseudo-acacia</i> - <i>Populus x canadensis</i> - <i>Salix babylonica</i> - <i>Celtis australis</i> - <i>Platanus x hispanica</i>		

Anexo I

ÍNDICE GQC: CLASSIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO CANAL

Índice da qualidade de canal:	Código:
(realizado em pelo menos três transectos com distância entre si de 20 metros)	

1. Presença de estruturas de retenção

Ausência de estruturas	4
Açude rústico semi-desagregado	3
Açude rústico bem consolidado	2
Açude ou barragem de betão	1

2. Estrutura do canal

$W/D < 7$, não ocorre inundação das margens	4
$W/D = 8-15$, inundação das margens rara	3
$W/D = 15-25$, inundação frequente das margens	2
$W/D > 25$, inundação muito frequente das margens	1

W – Média da largura do leito molhado obtida nos transectos

D – Média da profundidade máxima obtida nos transectos.

3. Sedimentos e estabilidade do canal

Ausência de alargamento do canal ou de acumulações de materiais transportados; canal único;	4
Algumas acumulações de materiais transportados; canal único;	3
Línguas de cascalho, areia e limo; o leito de cheia apresenta canais independentes;	2
Canal dividido em múltiplas línguas de areia e limo (ou rio canalizado).	1

4. Estrutura das margens

Margens estáveis com vegetação ripária contínua e estruturalmente complexa (árvores e arbustos); sem sinais de erosão;	4
Margens estáveis, mas com vegetação ripária fragmentada; alguns regos desprovidos de vegetação;	3
Margens pouco consolidados mantidas por uma vegetação esparsa de herbáceas e arbustos;	2
Margens com vegetação muito escassa e uniforme, rebaixadas pela erosão ao longo do troço.	1

5. Alteração artificial das margens

Ausência quase completa de alteração artificial das margens;	4
Uma das margens apresenta alterações moderadas (e.g. enrocamentos >30% do comprimento troço);	3
Ambas as margens apresentam alterações moderadas (e.g. enrocamentos >30%), ou uma delas está alterada significativamente (e.g. linearização da margem),	2
Como no caso anterior, mas a estrutura da margem é de betão armado ou ciclópico.	1

6. Heterogeneidade do canal

Canal curvilíneo e sequencia lótica/lêntica muito marcada;	4
Canal rectilíneo com reduzida sequencia lótica/lêntica;	3
Velocidade praticamente constante ao longo de todo o troço;	2
Zona lêntica artificial ou rio canalizado.	1

7. Estrutura do leito

Tipo 1	Troços encaixados, normalmente de cabeceira e com muita rocha, baixa potencialidade de suportar um extenso bosque ribeirinho;
Tipo 2	Troços com desníveis médios das margens, potencialidade intermédia para suportar um bosque ribeirinho; “zonas médias do rio”;
Tipo 3	Troços com desníveis das margens muito pouco acentuadas, potencialidade elevada para suportar um bosque ribeirinho; zonas baixas de alguns rios.

Tipo 1 (Troço em que predomina a erosão)

>50% do material é constituído por granulometria >25 cm (blocos);	8
>50% do material é constituído por granulometria >6,5 cm (pedra);	6
>50% do material é constituído por granulometria >2,0 cm (salto);	3
Predomina a areia e o limo (>50%).	1

Tipo 2 (troço em que predomina o transporte)

> 50% do material é constituído por blocos e pedras (>6,5 cm);	8
50% do material é constituído por pedra ou superior (>6,5 cm);	6
< 25% do material é de dimensões superiores a cascalho (>1,5 cm);	3
O leito é exclusivamente de limo e areia fina (>1,5 cm) é inferior a 10%.	1

Tipo 3 (troço em que predomina a sedimentação)

>50% do material é constituído por dimensões superiores a areia grossa (0,5 cm);	8
30-50% do material é constituído por dimensões superiores a areia grossa (0,5 cm) e o resto é formado por limo e areia fina;	6
<30% do material é constituído por dimensões superiores a areia grossa (0,5 cm) e o resto é formado por limo e areia fina;	3
O leito é exclusivamente de limo e areia fina (<0,125 cm).	1

8. Deposição de finos intersticiais

A % de finos e < 5%;	4
A % de finos é de 5-25%;	3
A % de finos é de 25-50%;	2
A % de finos é >50%.	1

Para os rios Tipo 1 os finos consideram-se <0,5 cm.

Para os rios Tipo 2 e 3 os finos consideram-se <0,125 cm.

ANEXO II

PONTUAÇÕES ATRIBUÍDAS ÀS DIFERENTES FAMÍLIAS DE MACROINVERTEBRADOS AQUÁTICOS PARA O CÁLCULO DO IBMWP (ADAPTADO DE ALBA-TERCEDOR & SANCHEZ ORTEGA 1988)

FAMÍLIAS	PONTUAÇÃO
E: Siphonuridae, Heptageniidae, Leptophlebiidae, Potamanthidae, Ephemeridae P: Taeniopterygidae, Leuctridae, Capniidae, Perlodidae, Perlidae, Chloroperlidae T: Phryganeidae, Molannidae, Beraeidae, Odontoceridae, Leptoceridae, Goeridae, Lepidostomatidae, Brachycentridae, Sericostomatidae D: Athericidae, Blephariceridae H: Aphelocheiridae	10
T: Psychomyiidae, Philopotamidae, Glossosomatidae O: Lestidae, Calopterygidae, Gomphidae, Cordulegasteridae, Aeschnidae, Corduliidae, Libellulidae C: Astacidae	8
E: Ephemerellidae, Prosopistomatidae P: Nemouridae T: Rhyacophilidae, Polycentropodidae, Limnephilidae, Ecnomidae	7
M: Neritidae, Viviparidae, Ancylidae, Thiaridae, Unionidae T: Hydroptilidae C: Gammaridae, Atyidae, Corophiidae O: Platyncnemididae, Coenagrionidae	6
E: Oligoneuriidae, Polymitarcidae C: Dryopidae, Elmidae, Helophoridae, Hydrochidae, Hydraenidae, Clambidae T: Hydropsychidae, Helicopsychidae D: Tipulidae, Simuliidae Pl: Planariidae, Dendrocoelidae, Dugesiidae	5
E: Baetidae, Caenidae C: Haliplidae, Curculionidae, Chrysomelidae D: Tabanidae, Stratiomyidae, Empididae, Dolichopodidae, Dixidae, Sciomyzidae, Ceratopogonidae, Anthomyidae, Limoniidae, Psychodidae, Rhagionidae Mg: Sialidae Pl: Piscicolidae A: Hidracarina	4
H: Mesovellidae, Hydrometridae, Gerridae, Nepidae, Naucoridae, Pleidae, Veliidae, Notonectidae, Corixidae C: Helodidae, Hydrophilidae, Higiobiidae, Dytiscidae, Gyrinidae M: Valvatidae, Hydrobiidae, Lymnaeidae, Physidae, Planorbidae, Bithyniidae, Bythinellidae, Sphaeriidae Hr: Glossiphoniidae, Hirudidae, Erpobdellidae C: Asellidae, Ostracoda	3
D: Chironomidae, Culicidae, Muscidae, Thaumaleidae, Ephydriidae	2
O: Oligochaeta (Todas As Famílias) D: Syrphidae	1

Anexo III

AMPLITUDES DE VARIAÇÃO PARA O ÍNDICE IBMWP E SEU SIGNIFICADO

AMPLITUDE DE VALORES	CLASSE	SIGNIFICADO
> 100	I	Água limpa
61 – 100	II	Água ligeiramente poluída
36 – 60	III	Água moderadamente poluída
16 – 35	IV	Água muito poluída
<15	V	Água fortemente poluída

MEDIANA DOS VALORES DE REFERÊNCIA E FRONTEIRAS PARA OS RIOS DE PORTUGAL CONTINENTAL

Tipos de Rios	Índice adoptado	Valor de Referência	Exc./Bom (RQE)	Bom/Raz. (RQE)	Raz./Med. (RQE)	Med./Mau (RQE)
Rios Montanhosos do Norte	$IPtI_N$	0.98	0.86	0.60	0.40	0.20
Rios do Norte de Pequena Dimensão	$IPtI_N$	1.02	0.87	0.65	0.44	0.22
Rios do Norte de Média-Grande Dimensão	$IPtI_N$	1.00	0.88	0.66	0.44	0.22
Rios do Alto Douro de Média-Grande Dimensão	$IPtI_N$	1.01	0.83	0.61	0.41	0.20
Rios do Alto Douro de Pequena Dimensão	$IPtI_N$	1.01	0.85	0.59	0.40	0.20
Rios de Transição Norte-Sul	$IPtI_N$	1.00	0.86	0.64	0.42	0.21
Rios do Litoral Centro	$IPtI_S$	0.98	0.74	0.56	0.37	0.19
Rios do Sul de Pequena Dimensão	$IPtI_S$	0.99	0.95	0.70	0.47	0.23
Rios do Sul de Média-Grande Dimensão	$IPtI_S$	0.98	0.97	0.72	0.48	0.24
Rios Montanhosos do Sul	$IPtI_N$	0.99	0.82	0.56	0.38	0.19
Depósitos Sedimentares do Tejo e Sado	$IPtI_S$	1.05	0.88	0.66	0.44	0.22
Calcários do Algarve	$IPtI_S$	0.99	0.95	0.70	0.47	0.23