

Q.AN-31

REPÚBLICA DE MOÇAMBIQUE

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Relatório do Trabalho de Licenciatura

TÍTULO: " Estudos sobre a determinação de metais pesados nas águas do Rio Matola"

AUTOR: Rachide Ibrahim Abdul SULTANA

SUPERVISOR: Dr. Rui da MAIA

PERÍODO DE EXECUÇÃO: Agosto/90 a Janeiro de 1991

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. .... 49-T1 .....
DATA 17.10.90 .....
AQUISIÇÃO: OFERTA .....
COTA .....

MAPUTO

1991



REPÚBLICA DE MOÇAMBIQUE  
UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente trabalho de licenciatura foi realizado pelo autor unicamente com base nos recursos referenciados ao longo do mesmo.

Maputo, Janeiro de 1991

\_\_\_\_\_  
R.A.

(Rachide Ibrahim Abdul Sultana)

U.E.M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 49-1.1
DATA 17.07.1991
AQUISIÇÃO OFERTA
COTA.....

**REPUBLICA DE MOÇAMBIQUE**  
**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**AGRADECIMENTO**

- Ao Exmo. Sr. Dr. Rui da **MAIA** (Supervisor), pela orientação e contínuas discussões frutuozas, pelo apoio prestado na análise dos resultados teóricos e experimentais e pela contribuição prestada na correcção do presente trabalho.

- À Direcção-Geral da Texlom, S.A.R.L., pela facilidade concedida na utilização dos seus equipamentos de informática para a elaboração do mesmo.

- À Divisão Química da Ciba-Geigy, pelas informações fornecidas.

- Aos Srs. M. **CHICANEQUISSO** e Domingos **MAZOIO** pela colaboração prestada no trabalho.

- A todos aqueles que directa ou indirectamente souberam contribuir nesta obra,

**EXPRESSO A MINHA PROFUNDA GRATIDÃO.**

Maputo, Janeiro de 1991

## ÍNDICE

	pág.
1. Introdução .....	5
2. Levantamento do Problema .....	6
3. Justificação da Necessidade de Resolução do Problema .....	7
4. O Objectivo do Trabalho .....	9
5. Metodologia Aplicada .....	9
5.1. O Trabalho de Campo .....	9
5.1.1 Sistematização dos Resultados Obtidos .....	11
5.2. O Trabalho de Amostragem .....	25
5.3. O Trabalho Experimental .....	27
5.3.1. Características Físico-Químicas .....	27
5.3.2. A Determinação de Vestígios de Metais em Águas Naturais ...	28
5.3.2.1 A Análise com Potenciometria Inversa .....	29
5.3.2.2 O Método e seu Princípio de Medição .....	31
6. Tipos de Interferências em PSA .....	37
7. A Compilação dos Resultados .....	56
8. Conclusões e Comentários .....	75
9. Apêndices .....	80 e 84
10. Bibliografia .....	85

## ABREVIATURAS

<b>AVS</b>	-	Voltametria Inversa Anódica
<b>PS</b>	-	Potenciometria Inversa
<b>PSA</b>	-	Potenciometric Stripping Analysis
<b>UV</b>	-	Ultra Violeta
<b>n.d.</b>	-	Não Detectado
<b>Resist.</b>	-	Resistência
<b>Conc.</b>	-	Concentração

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho com o título "**Estudo sobre a determinação de metais pesados nas águas do Rio Matola**" tem por objectivo o estudo do impacto das descargas sobre o meio ambiente, sendo a atenção dada centrada na avaliação e determinação dos metais pesados em matriz de água e sal, como base para a determinação da sua influência sobre a saúde do Homem.

Ele engloba um levantamento da indústria em Maputo com finalidade de obter dados e informações que possam indicar a contribuição dada à qualidade da água da bacia.

O trabalho, enquadra-se na linha de investigação sobre o meio ambiente em curso no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e constitui a base de um trabalho de diploma.

## 2. LEVANTAMENTO DO PROBLEMA

O objectivo primário da preocupação com o melhoramento ambiental é, certamente, a busca de um bem estar e saúde no Homem. Não diz respeito apenas aos países mais industrializados, mas sim, a toda a Humanidade. São evidentes os apelos e chamadas de consciência a nível internacional, e ganham força na opinião pública mundial influenciando cada vez mais os governos e dirigentes na procura de meios e soluções eficazes para o controle e diminuição de fluxos contaminantes e de poluição ao ambiente [1].

O processo de contaminação do ambiente é praticado em diferentes vectores [2]:

- Através do ar atmosférico,
- Através do solo, e
- Através dos depósitos de água.

No mesmo panorama, e com um interesse especial, encontram-se a poluição química e a poluição biológica [3]. Em ambos os casos, trata-se de produtos de rejeição, quer resultantes de uma nobre actividade humana, quer por agentes tóxicos ou de alto risco produzidos por indústrias e lançados sem um tratamento efectivo para a terra, para a atmosfera ou para a massa líquida do globo.

Particularmente nesta última área, em que a água é utilizada como principal fonte de consumo e/ou para recreação, ou para outras actividades, o incremento de certos grupos não degradáveis de poluentes tóxicos e poluentes que exercem uma demanda de oxigénio, trazem indesejáveis efeitos económicos [4], através da modificação de sistemas locais (ex: eutroficação e possibilidade de perda do meio aquático, custos de tratamento de água agravados, etc).

Os poluentes, de acordo com a sua natureza, fluindo para um determinado meio receptor, farão parte de um dos seguintes grupos:

- Degradáveis;
- Orgânicos;
- Microbianos ou biológicos;
- Radioactivos;
- Não degradáveis;
- Biologicamente cumulativos; e
- Térmicos.

Moçambique, País em vias de desenvolvimento, está também inserido neste problema mundial, preocupante. Numa iniciativa que visa a elaboração e desenvolvimento dos termos de uma referência sobre a indústria e meio ambiente, o Governo Moçambicano estabeleceu, em 1987, um Comité interministerial 191, com o objectivo de "iniciar uma formulação de policiamento do meio ambiente, englobando o Ministério da Indústria e Energia, entre outras instituições do Governo".

Este trabalho seria dirigido para o desenvolvimento de um programa global de controlo e regulação de tipos de actividade poluitiva, referenciando a indústria e policiamento ambiental em Moçambique.

É um trabalho a ser levado estruturalmente com um levantamento preliminar das actividades existentes, tanto industriais, como agrícolas, como de outra natureza com tendência poluitiva, a fim de fazer uma identificação circunstancial e uma quantificação analíticas.

Em 1984, a D.N.A. fez um estudo da qualidade das descargas industriais [7] cujo objectivo foi de obter "um conhecimento do grau de poluição que provocam nos cursos de água dos rios Matola, Infulene e do estuário de Maputo" e continuar anteriores estudos iniciados pela firma holandesa D.H.V. em 1983, com a secção de qualidade de água da D.N.A. .

O projecto concebido visou 7 fábricas da cintura de Maputo (U. Curtumes, IMA, Texlom, Fapacar, Fábrica 2M, Química Geral e Mabor), e pretendeu fazer a "determinação quantitativa das descargas industriais (sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, cloretos, alcalinidade, ferro, crómio e fósforo); medição de alguns parâmetros (consumo, BOD5, carga poluente e descarga); índices da qualidade e recolha de dados inquiridos".

Esse trabalho não teve a continuidade necessária para um regular acompanhamento dos resultados e para perspectivar também uma aplicação a novos e outros objectivos a atingir.

### **3. JUSTIFICAÇÃO DA NECESSIDADE DE RESOLUÇÃO DO PROBLEMA**

Mesmo admitindo um baixo nível de industrialização em Moçambique comparativamente aos países mais desenvolvidos, é possível esperar-se índices de poluição a merecer muita atenção, principalmente em zonas de maior densidade populacional e industrial, tal o caso das cidades de Maputo e Beira.

Cerca de metade das empresas industriais de âmbito nacional, localiza-se em Maputo e 17% na Beira, como se pode ver na Tab. 1.

PROVÍNCIA	Empresas		Emprego %
	n°	%	
Niassa	7	1,2	1,3
C. Delgado	9	1,6	3,2
Nampula	48	8,3	15,7
Zambézia	50	8,7	15,5
Tete	13	2,3	2,2
Manica	31	5,4	4,5
Sofala (Beira)	98	17,0	19,2
Inhambane	13	2,3	4,8
Gaza	15	2,6	5,2
Maputo (Cidade)	291	50,6	28,5
<b>TOTAL</b>	<b>575</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Tab. 1 - Concentração de empresas industriais e emprego por província em Moçambique 1981.

Enquanto nos países desenvolvidos, geralmente existe uma legislação 181 crescentemente rigorosa para fiscalizar e combater o desleixo de uso das possibilidades técnicas de tratamento dos poluentes, na maioria dos países em desenvolvimento, como Moçambique, tal legislação não existe, ou é ignorada completamente.

Essa fraqueza é aproveitada por algumas grandes companhias multinacionais para transferirem a estes países as suas unidades mais polutivas, com todas as consequências que daí advêm.

Nos últimos anos, a gravidade dos efeitos nefastos da poluição e da ocorrência de acidentes industriais (Bhopal e Chernobyl), levou ao nascimento de uma nova consciência, e, a solução passa por uma grande conjugação de esforços a nível mundial. Cabe à comunidade moçambicana um papel a desempenhar no sentido de salvaguardar o meio ambiente particularmente neste período em que se espera uma rápida recuperação da capacidade produtiva bem como a respectiva expansão.

Torna-se viável a discussão de uma base científica para a elaboração de uma lei 191 e a consequente existência de um sistema funcional de alarme permanente para a detecção de elementos nocivos ou elementos de

alto risco, quer produzidos da terra para o mar, quer em terra firme, quer simplesmente no mar, e então aplicar o princípio "poluidor - pagador" de modo a internalizar os custos correspondentes a essa poluição, levando os agentes económicos, geradores da mesma, a realizar infraestruturas de tratamento dos seus efluentes, adequados às características do meio receptor.



#### **4. O OBJECTIVO DO TRABALHO**

Pretende-se com o trabalho:

- Fazer um levantamento sistemático sobre as indústrias que produzem descargas de poluentes para as águas do Rio Matola e da Baía do Maputo, com especial realce para a descarga de metais pesados.
- Proceder à análise das amostras de água e do sal extraídos em regiões consideradas críticas e propôr recomendações.

Como indústria de referência, foi usada a Texlom, S.A.R.L., uma fábrica têxtil que representa um modelo adequado para este tipo de estudos, pois emprega processos de produção que envolvem diversos produtos químicos, sendo grande parte das suas descargas dirigidas para o Rio Matola.

#### **5. METODOLOGIA APLICADA**

O trabalho feito teve as seguintes fases:

- trabalho de campo e de sistematização dos resultados obtidos;
- trabalho de amostragem das águas e do sal; e,
- trabalho experimental.

##### **5.1. O Trabalho de Campo**

As empresas foram escolhidas procurando-se obter uma boa cobertura sectorial, e, dentro de cada sector, seleccionar-se as empresas mais representativas, estatais ou privadas.

✓ Foram visitadas 15 empresas laborando em ramos de actividade distintos (tab. 2).

O trabalho consistiu na elaboração de um relatório para cada empresa, na base de um questionário e outros elementos fornecidos pelas empresas.

Nome da empresa	Actividade
Emop.....	Químico- Agrícolas
Fasol .....	Óleos e Sabões
Modet.....	Detergentes
U. Curtumes.....	Couro Curtido
Comec.....	Prod. Metálicos/Metalúrgicos
IMA.....	" " "
CIFEL .....	" " "
Química Geral .....	Fertilizantes
Petromoc.....	Petróleos
Texlom.....	Têxteis
Fábrica de Explosivos .....	Explosivos
Mabor de Moçambique .....	Borracha
Tudor.....	Acumuladores/ pilhas
Fosforeira.....	Fósforos
D. N. A.....	G. de águas

Tab. 2 - Empresas de Maputo abarcadas no estudo.

✓ Foram visitadas aquelas que, de uma certa forma, nos seus processos produtivos, envolvem transformações químicas complexas e merecem uma atenção especial, relativamente às descargas descontroladas de certos materiais poluentes, para as águas do Rio Matola e da Baía do Maputo, constituindo assim uma ameaça para a saúde pública.

Além da utilização de um questionário, outras formas pertinentes foram as visitas locais, que permitiram acompanhar os circuitos de produção, a auscultação e o diálogo, como forma de conhecer as actividades que estão sendo desenvolvidas nesses locais.

O questionário foi desenvolvido com base num modelo da "Environmental Protection Agency" (EPA), dos E.U.A. 1201 (apêndice nº1).

Indo

### 5.1.1 Sistematização dos resultados obtidos

Com base em 15 perguntas atrás referidas, foram feitas a análise e a apreciação das respostas dadas pelos responsáveis das empresas inquiridas e obtiveram-se conclusões e os condicionantes às situações verificadas. Embora quantitativa-mente poucas, elas traduzem a opinião sobre a problemática ambiental nesses sectores.

#### Principais problemas e pontos comuns:

##### a) Utilização da água:      )

Todas as indústrias usam a água para as diversas finalidades da seguinte maneira:

- água potável para o consumo e confecção de alimentos,
- água para produção de vapor,
- água para refrigeração, e
- água como agente de processamento e manufactura de produtos (preparação de soluções e lavagens).

##### b) Indicação dos tipos de produtos químicos usados nos circuitos de produção:

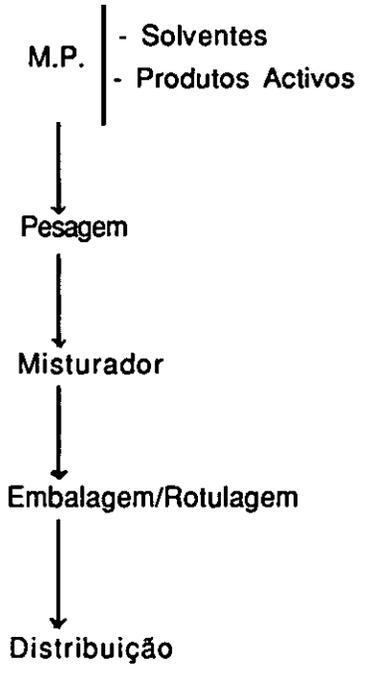
Todas as empresas vistas são potenciais poluidores, porque cada uma delas utiliza os seguintes produtos químicos, auxiliares, corantes, ou drogas no seu processo de produção:

EMOP (Químicos Agrícolas)

- . Xilol
- . Shell sol
- . Emulsionantes Iônicos e Aniónicos
- . MIBE
- . TBE

*Produtos Químicos*

Processo geral de produção



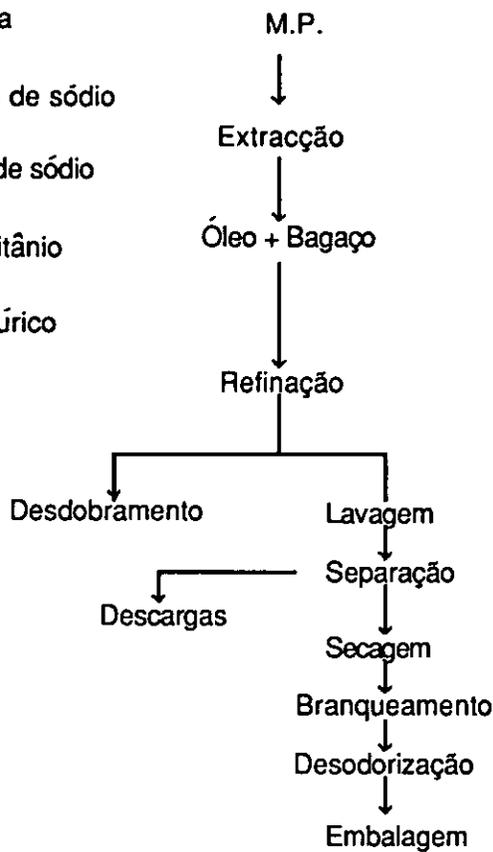
- FASOL (óleos e sabões)

Prod. Químicos

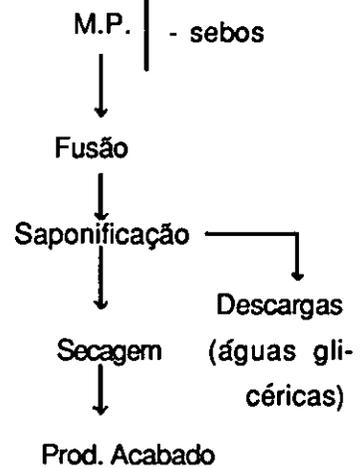
- . Soda cáustica
- . Metasilicato de sódio
- . Carbonato de sódio
- . Óxido de Titânio
- . Ácido Sulfúrico
- . Sal comum

P. Produção

Óleos



Sabões



- MODET (detergentes)

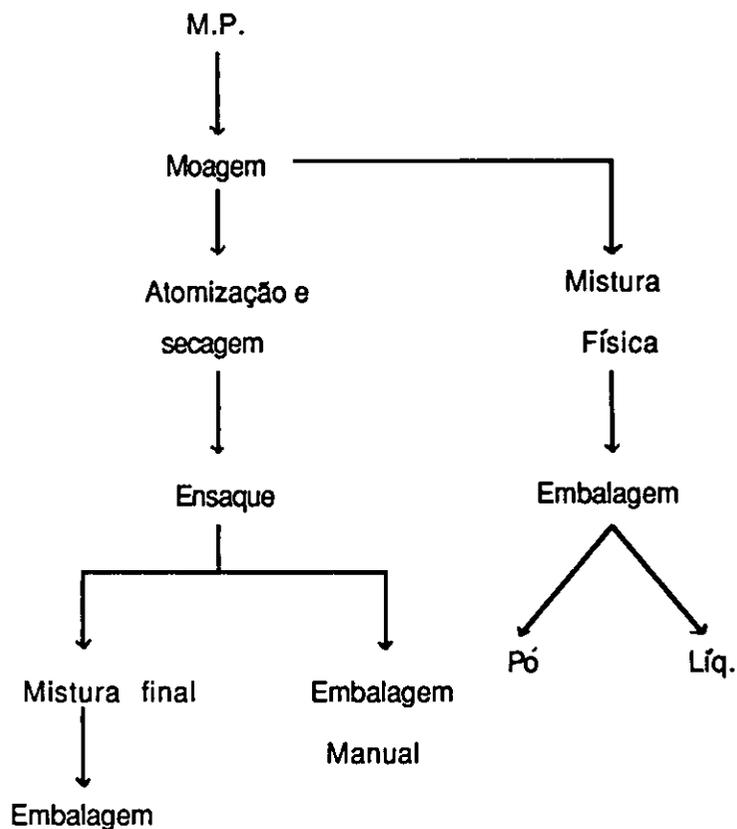
Produtos Químicos:

- . Ácido Sulfônico
- . Soda cáustica
- . Sulfato de sódio
- . Tripolifosfato de sódio
- . Formaldeído

Outros:

- . CMC
- . EMPIMIN
- . Branqueadores MBBH
- . Corante Azul

### Processo de Produção



- U. Curtumes (Couro curtido)

Processo de Produção

Produtos Químicos:

- . Óxido crómico
- . Óxido zircónio
- . Óxido alumínio
- . Sulfato de cálcio
- . Sulfato de bário
- . Sulfito de sódio
- . Formaldeído
- . Azobenzenos
- . Formiato de cálcio

Corantes

- . corantes de complexos metálicos de crómio
- . corantes de anilina

Outros:

- . tensioactivos
- . óleos cat. / aniónicos
- . condensadores
- . taninos
- . ácidos

Molho (pele)

Remolho

Encalagem

Desencolagem

Pickel



Curtimento

Recurtimento

Neutralização



Tingimento



Acabamentos



Pele acabada

NOTA: Em todas operações há descargas de águas usadas.

- COMEC (Prod. metálicos / Metalúrgicos)

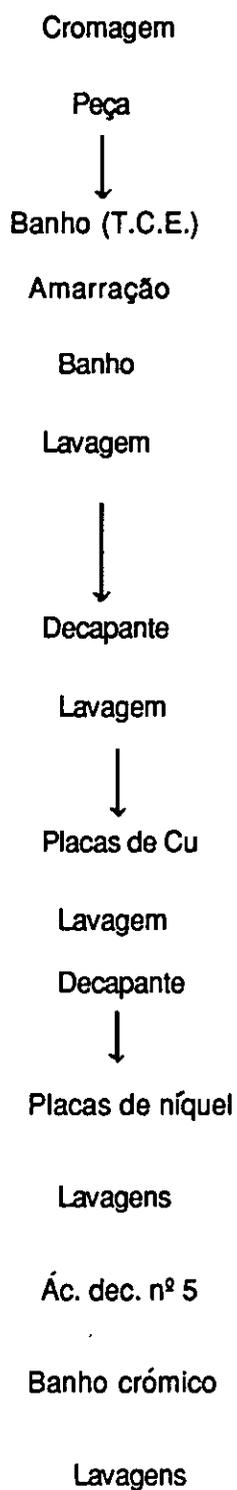
. PRODUTOS QUÍMICOS

- . Sulfato de níquel
- . Cloreto de níquel
- . Cianeto de cobre
- . Cianeto de potássio
- . Tricloroetileno
- Níquel eletrolítico
- Ácido crômico
- Ácido clorídrico
- Ácido sulfúrico
- Ácido Bórico

OUTROS

- Molhante NPM2
- Abrilhantador zodiac 230 e150
- Desengordurante 3336 e 2032
- Decapante 5

Processo de Produção

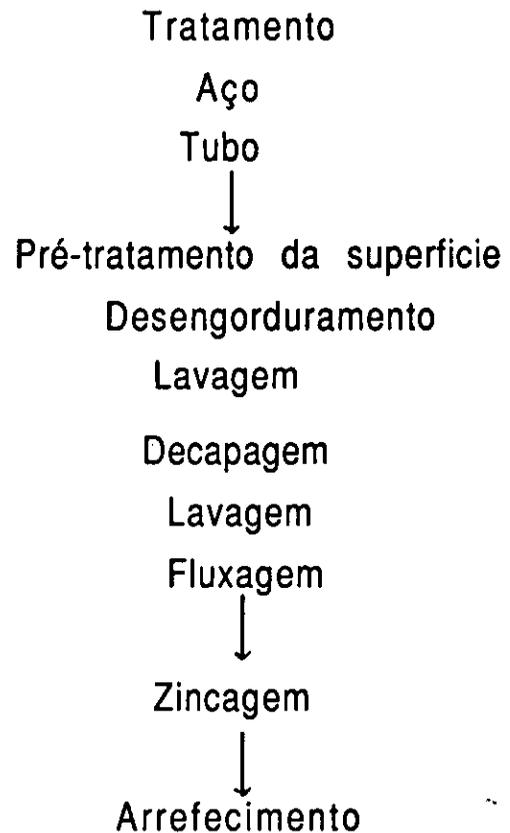


- IMA (Produtos metálicos / metalúrgicos)

Produtos Químicos:

- . Ácido sulfúrico
- . Ácido clorídrico
- . Cloreto de amônio
- . Ortosilicato de sódio
- . Zinco

Processo de Produção

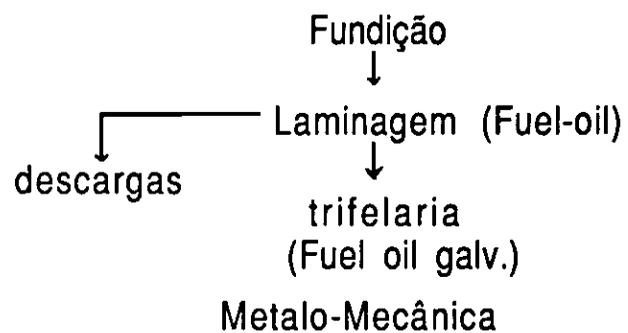


- CIFEL (Prod. metálicos / metalúrgicos)

Produtos de Adição:

- . Fe - Si
- . Fe - Mn
- . Fe - Cr
- . Fuel-oil

Processo de Produção

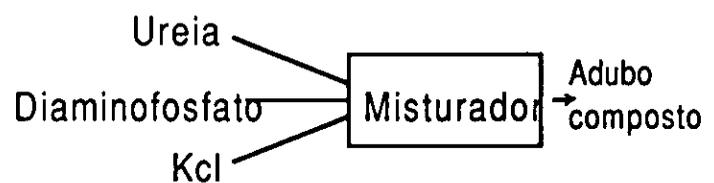


- QUÍMICA GERAL (fertilizantes)

Produtos Químicos:

- . Aminofosfato
- . Cloreto de Potássio
- . Superfosfatos

Processo de Produção



- PETROMOC

Produtos Químicos:

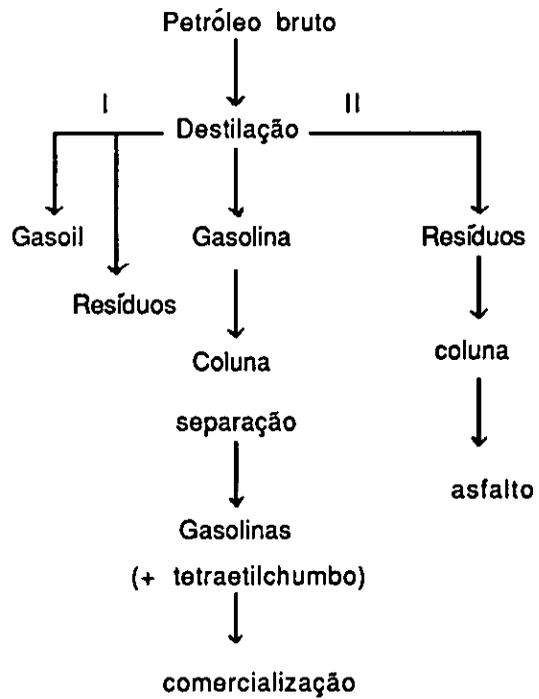
- . Soda Cáustica
- . Fosfato Trissódico
- . Hipoclorosulfânico
- . Tetraetil chumbo

Petróleo bruto

Outros:

- . Corantes
- . Chemserve
- . Stick

Processo de Produção



- **TEXLOM (Têxteis)**

**Produtos Químicos:**

- . Soda cáustica
- . Peróxido de Hidrogénio
- . Carbonato de Sódio
- . Sulfidrato de Sódio
- . Bicromato de Potássio
- . Formol
- . Nitrito de Sódio

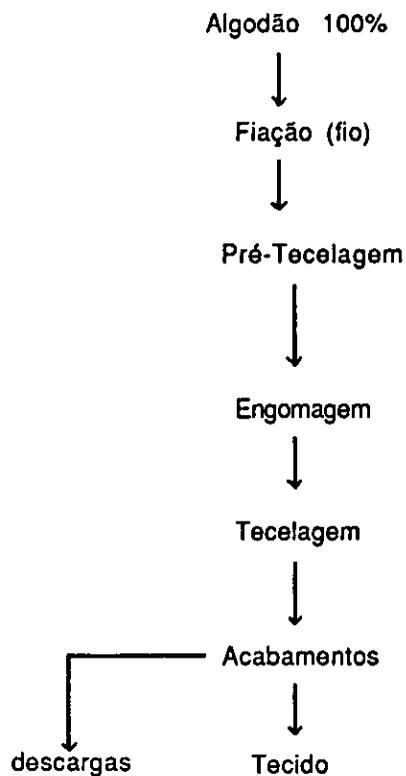
**Corantes:**

- . Reactivos
- . Sais diazo
- . Pigmentares
- . Sulfurosos
- . Cubas
- . Directos

**Outros:**

- . Resinas
- . Molhantes
- . Tensioactivos
- . Gomas
- . Igualizadores
- . Branqueadores Ópticos

**Processo de Produção**



## - FÁBRICA DE EXPLOSIVOS

Por falta de matéria-prima não estava em laboração.

## - MABOR DE MOÇAMBIQUE

### Produtos Químicos:

- . Ácido sulfúrico
- . Cromato de zinco
- . Fosfato Trissódico
- . Sulfito de Sódio
- . Aminas
- . Fenóis
- . Óxido de Zinco
- . Ácido esteárico

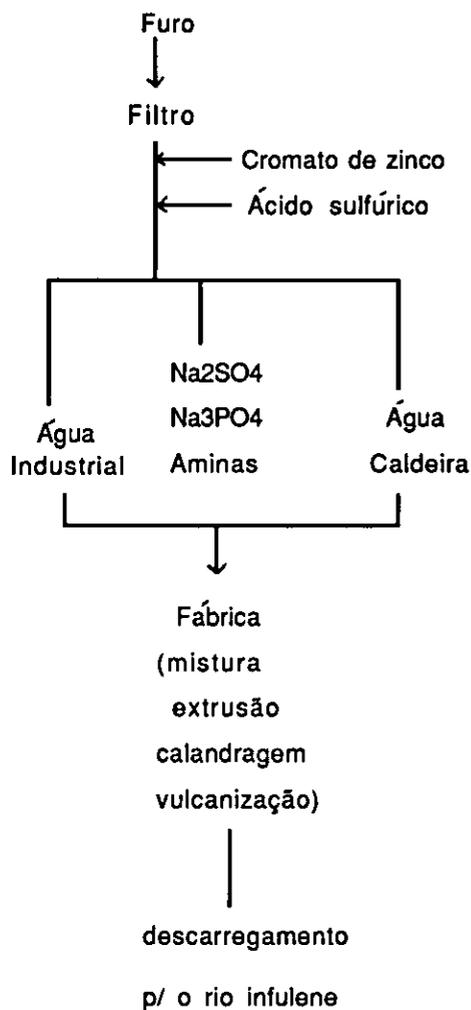
### OUTROS:

- . Sulfenamidas
- . Sulfuretos de benzotiazilo
- . Resinas fenólicas
- . Resina de resorcinol - formol
- . Borrachas sintéticas
- . Banhos
- . solventes

### TINTAS:

- . Amarelo de cádmio
- . Azul de ftalocianina
- . Verde de ftalocianina

### Circuito de utilização da água



**TUDOR.**

Demonstrou cepticismo no questionario e recusou fornecer qualquer tipo de informação.

Contudo, sabe-se que trabalha com os seguintes produtos:

- . Placas de chumbo
- . Barras de carbono
- . Pasta de cloreto de amónio
- . Ácido Sulfúrico
- . Mistura pastosa
- . Chapinhas de zinco

**FOSFOREIRA**

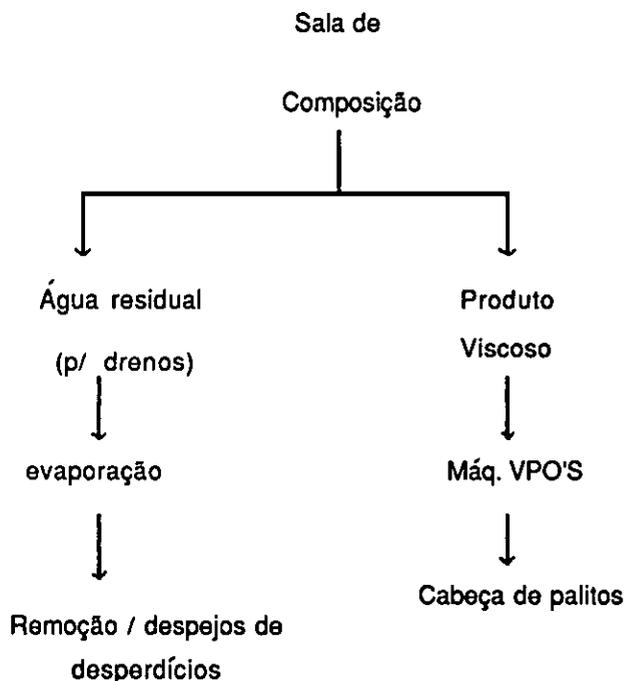
**PRODUTOS QUÍMICOS:**

- . Cloreto de Potássio
- . Óxido de zinco
- . Óxido de ferro (II e III)
- . Bicromato de Potássio
- . Sílica
- . Enxofre

**OUTROS:**

- . Detergente Líquido
- . Caulino
- . Amido de milho

**Processo de Produção**



**c) Controle de descargas:**

Fora alguns pontuais, as empresas não possuem nenhum programa de controle e regulação de processos e descargas.

Há quatro situações a observar:

- A daquelas que, devido à sua localização, fazem descargas directamente na Baía de Maputo, nomeadamente:

- . Cifel, Petromoc e Fasol;

- A daquelas que descarregam as suas águas nos Rios

- |               |   |          |
|---------------|---|----------|
| Matola        | e | Infulene |
| . Texlom      |   | . Modet  |
| . U. Curtumes |   | . Mabor  |

- A daquelas outras que o fazem em terrenos baldios contíguos à fábrica: Comec, IMA, Fábrica de Explosivos e Tudor.
- E a daquelas outras que, por conhecer a gravidade do tipo de resíduos resultantes do seu processo produtivo, têm as suas instalações dotadas de um:
  - . Tanque de lagunação aérea - para sedimentação de materiais poluentes e para degradação de matéria orgânica. É o caso da Texlom.
  - . Dreno fechado e cimentado - quando os drenos estiverem cheios faz-se a remoção dos materiais que depois são espalhados no terreno superficial à volta da fábrica, usando baldes. É o caso da Fosforeira.

#### d) Inspeção dos efluentes

As empresas não fazem inspeção dos seus efluentes, nem realizam colheitas regularmente para análises químicas.

Esta ausência de actividade, deve-se a vários factores, entre eles:

- inexistência de agentes do ambiente;
- ausência de iniciativas para a sua formação;
- falta de condições materiais;
- falta de orientações técnicas;
- subestimação do assunto;

O combate à poluição na água não é possível se não se conhecer as características físicas e químicas das descargas que são lançadas nos cursos de água. Nas análises qualitativas é sempre recomendável a determinação de certos parâmetros. Tais parâmetros são aqueles que dão um balanço da situação quanto à poluição de origem orgânica e inorgânica.

Entre outras constatações técnicas, salientam-se:

- U. Curtumes - descarrega os seus despejos industriais, através de uma conduta fechada com 160 metros de comprimento. As águas são descarregadas no Rio Matola sem tratamento. Elas são de cor acinzentada ou acastanhada devido aos corantes e produtos adicionais do processo produtivo. A turvação deriva também dos pêlos e certos materiais aplicados no curtimento das peles.



120

- IMA - possui duas condutas de ferro galvanizado, estimando-se em 110 X 0,30 m. As águas residuais são descarregadas num tanque, sem tratamento. Segundo dados, a água descarregada é bastante ácida e provavelmente contendo metais pesados provenientes do revestimento galvânico do ferro e dos outros processos de produção. A água descarregada infiltra-se no solo.

- Texlom - faz as suas descargas ao Rio Matola, através de uma conduta de cerca de 400 metros de comprimento com caixas de inspecção ao longo da mesma. Há um processo de lagunação antes da rejeição directa no Rio. A cor dessas águas depende das cores dos corantes usados na produção. Em geral apresenta-se cor de vinho.

- Comec - possui uma conduta aberta, de cimento, de cerca de 50 metros (até à cercania das instalações) donde as águas se perdem e, precisamente ao redor, começam as habitações, sendo grande o perigo de saúde pública para as pessoas das mesmas, devido à composição das descargas dos banhos que ocorrem na secção da cromagem.

- Petromoc - as descargas são rejeitadas com alguns poluentes desconhecidos para a Baía, através de condutas abertas em algumas zonas (cimento), e fechadas noutras (ferro), directamente para a Baía sem tratamento nem inspecção. Constatou-se que num sistema separador da terminal de decantação existe o perigo de escape de resíduos devido às más condições dum filtro acoplado.

Durante a lavagem dos tanques de depósitos, a ferrugem removida é enterrada. Sabe-se que, por vezes, há ruptura de canalizações no acto das descargas de crude, e, quando isso acontece, não há tomada de qualquer medida depurativa para a remoção da toalha formada, acabando por se espalhar no mar.

A limpeza dos navios tanques de combustível e de outros minérios é feita mesmo na Baía, e, os resíduos são atirados directamente no mesmo local.

- Mabor de Moç. - com aproximadamente 305 X 3 m, as condutas são abertas, exceptuando em zonas de estrada. Dos dados colhidos, as águas têm um alto teor de alcalinidade e frequentemente misturadas com óleos lubrificantes.

- EMOP - não possui canalização de descargas residuais devido ao circuito produtivo que é apenas o de misturas proporcionais dos produtos importados, embalagem e distribuição. Contudo, dada

Depo

a natureza dos manuseados, torna-se necessário ponderar na:

- . remoção das populações que residem ao redor da fábrica,
- e
- . criação de um cemitério de pesticidas.

e) A legislação

As empresas manifestaram em geral o seguinte:

- desconhecimento total da existência de algum tipo de legislação nacional que regula os parâmetros ambientais;
- desconhecimento da existência de alguma estrutura vocacionada a esse controle;
- um futuro policiamento das autoridades sanitárias na protecção ambiental e, sobretudo, ao sector industrial, deverá dar ímpeto à adopção de tecnologias ideais menos poluitivas;
- desconhecimento dos parâmetros físico-químicos que devem possuir as descargas industriais.

f) Prevenção e segurança

As medidas de prevenção e segurança estão aliadas a educação sanitária dos trabalhadores sobre a necessidade de uso de equipamento de protecção, higiene, e segurança no trabalho.

Embora tomadas em determinadas empresas, noutras estão aliadas a dificuldades de materiais. Assim manifestaram-se:

- com material de segurança em uso:
  - . Mabor
  - . Cifel
  - . Texlom
  - . IMA
- material condicionado a uma reabilitação prevista:
  - . Química Geral
  - . Petromoc
  - . Modet
- falta de um plano para a sua aquisição:
  - . Fasol
  - . EMOP

- falta de meios materiais:

- . U. Curtumes
- . Fosforeira
- . Comec
- . Fábrica de Explosivos

g) Controle e exames médicos

Os factores:

tempo de exposição, poeiras, contaminação / nível de contaminação, ruído, vibração, iluminação deficiente e outras doenças profissionais, são problemas existentes nas empresas, alterando o ambiente normal e ainda criando riscos ocupacionais para a saúde dos operários que nela trabalham.

Nenhum estudo desenvolvido foi levado a cabo na maioria das empresas, salientando-se apenas as seguintes empresas:

Fasol - nas secções consideradas de risco como a de separação, caldeiras e produção de óleos ácidos, os exames médicos são efectuados por médicos e divulgados à Direcção da empresa que permite assim acompanhar de perto a evolução da saúde do trabalhador e ditam a continuidade na actividade fabril;

Texlom - a equipa de médicos contactada pela Empresa, realizou testes de exame para avaliação dos riscos dos trabalhadores em doenças profissionais. Fez um levantamento da situação existente cujos objectivos foram:

- . Avaliação do grau de riscos existentes nos sectores de produção;
- . Estudo da influência dos contaminantes do meio ambiente em trabalhadores, para decidir a que exames clínicos submetê-los;
- . Estabelecimento de uma possível relação físico- patológica de acordo com o tempo de exposição e antecedentes pessoais;
- . Controlo de trabalhadores expostos ao risco e, dos doentes;
- . Sugestão de medidas sanitárias ocupacionais pertinentes, individuais e colectivas, para a solução de problemas;
- . Começo com os estudos relacionados com as condições e meio ambiente dos locais de produção e, nos

trabalhadores expostos aos contaminantes industriais na Empresa.

Outras doenças agravam-se pelo facto de existirem trabalhadores pré-dispostos ou que já exerceram duramente funções idênticas noutras empresas.

A tabela 3 apresenta a síntese dos resultados do inquérito.

Designação	Nº de empresas
Uso da água em geral . . . . .	14
Não identificam tipos de actividade poluitiva . . . . .	14
Não conhecem métodos p/ controle de act. poluitiva . . . . .	11
Não fazem inspecção do efluente . . . . .	14
Não conhecem instituição que zela/ controla actividades do meio ambiente . . . . .	14
Ausência de debates e contactos c/ instituições . . . . .	15
Descargas para o mar . . . . .	3
para o rio Matola . . . . .	2
fazem lagunação . . . . .	1
dreno cimentado . . . . .	1
terreno baldio . . . . .	5
Canal aberto . . . . .	4
fechado . . . . .	10
Potenciais poluentes de metais pesados . . . . .	10
Cloro residual . . . . .	7
Sulfatos . . . . .	5
Alcalinidade . . . . .	3
Fenóis . . . . .	4
Oleo e gordura . . . . .	3
Tensioactivos . . . . .	3
Formaldeído . . . . .	4
Corantes metálicos . . . . .	3
Outros compostos orgânicos . . . . .	6
Com material de prevenção e segurança . . . . .	4
Fazem controlo e exames médicos profissionais . . . . .	2

Tab. 3 - Quadro síntese dos resultados do inquérito.

## 5.2. Trabalho de amostragem

### Resumo do processo

Colheitas de amostras de água e sal da salina em frascos apropriados de polipropileno, utilizando luvas.

## Utensílios

- sacos plásticos para conter as amostras,
- frascos de polipropileno,
- termómetro,
- luvas.

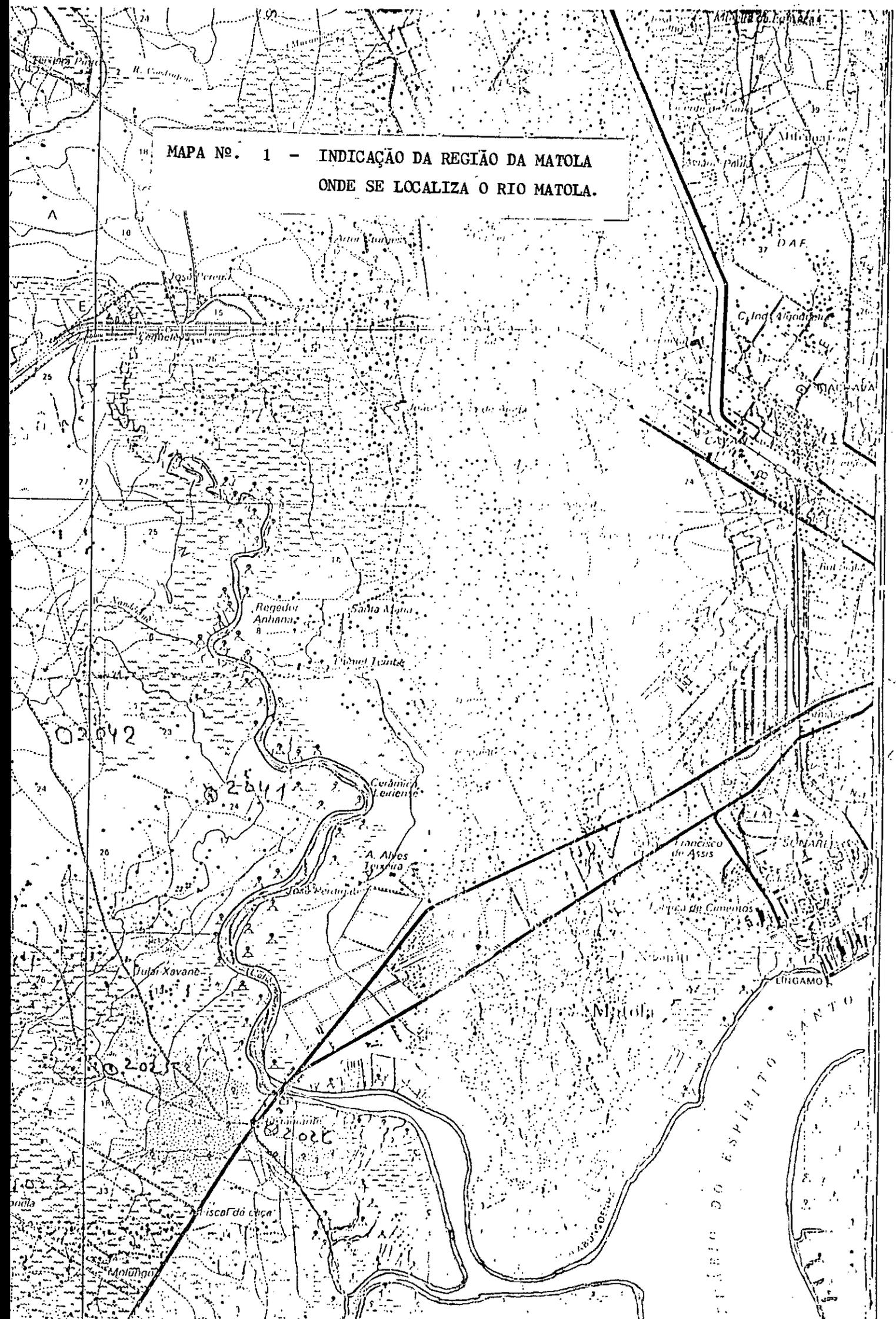
## Procedimento

A técnica de recolha utilizou frascos de plástico. Eles foram prévia e cuidadosamente lavados e passados no local (cerca de 3 vezes) com água a analisar. Fez-se imersão directa do frasco a cerca de 40 cm da superfície pouco afastada das margens. A boca do frasco esteve destapada no acto da colheita e dirigida em sentido contrário ao da corrente. Os mapas a seguir indicam os locais das amostragens, e, a tabela nº 4, o resumo e o nº de amostragens colhidas.

Data	Amostra nº	Local	X	Horas	Nota	°c	Código W (water)	Tipo
13.IX.90	1	Fábrica Texlom	5	9,30	Tanque de Lagunação	42°	TLTM	'Água muito colorida
"	2	Ponto descarga no Rio Matola	5	10,00	Rio Matola	25°	PDTM	" " "
"	3	Salina	5	10,3	'Água acumulação após bombagem	30°	MST	'Água incolor
"	4	Rio Matola	5	10,45	200 m p/ norte (zona alimentação)	25°	MT200	'Água colorida
"	5	Salinas	5	11,15	Salina	-	SSTM	Sal a)
15.XI.90	6	Ponte Rio Matola	5	14,5	200 m da ponte para a Bafa	22°	PURM	'Água incolor
28.X.90	7	Costa do Sol	5	8,30	Praia	22,5°	CS	" "
	8	-	-	-	Sal FNAC	-	Sal FNAC sol. 15%	b)
	9	-	-	-	Sal GOAM	-	Sal GOAM sol. 15%	c)
	10	-	-	-	Sal Exportação	-	Sal Export. sol. 15%	d)

Tab. nº 4 - Resumo do processo de amostragem

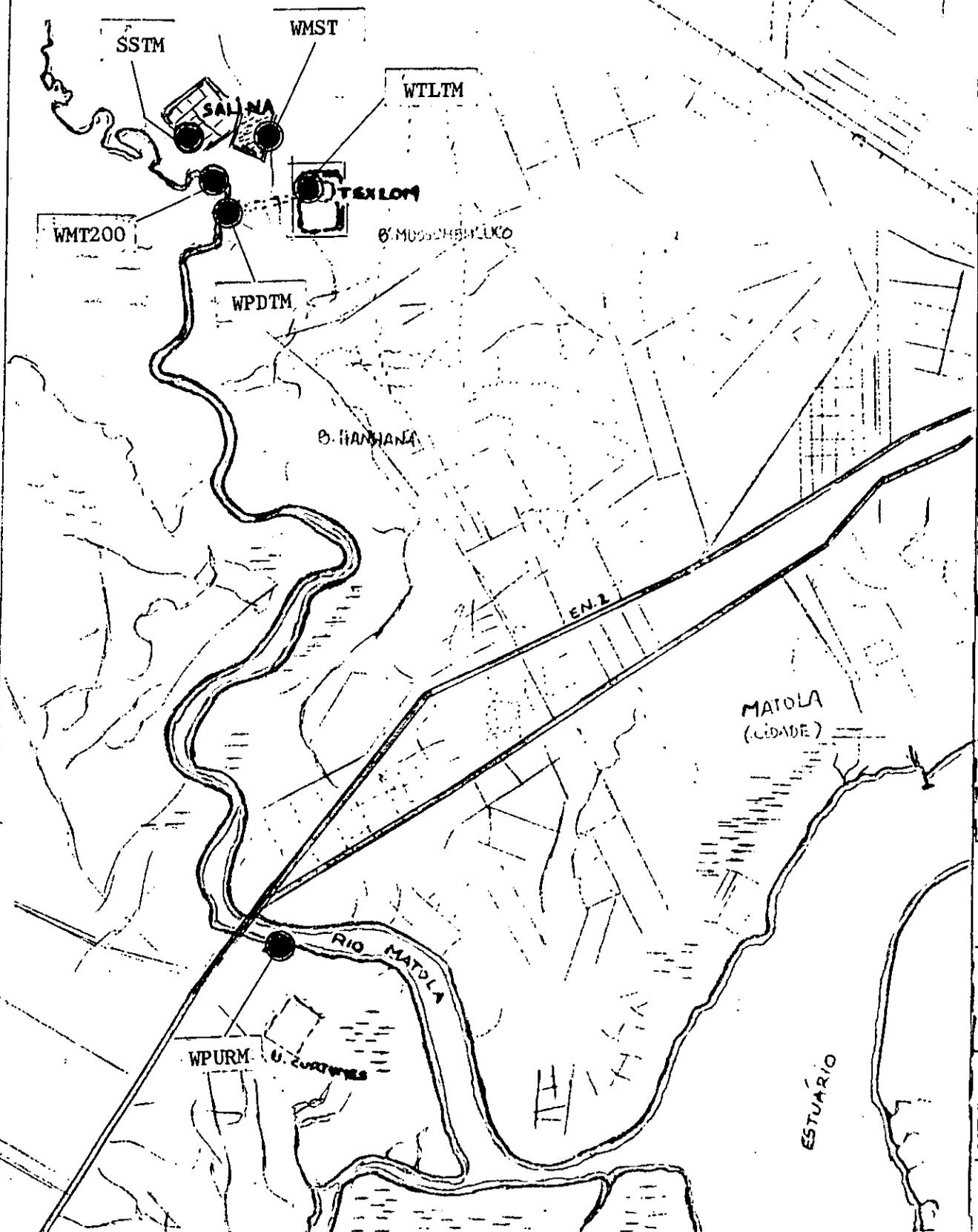
MAPA Nº. 1 - INDICAÇÃO DA REGIÃO DA MATOLA  
ONDE SE LOCALIZA O RIO MATOLA.



*Final*  
pontos de amostragem ●

PROVINCIA de MAPUTO - MATOLA  
BAIRRO DA MATOLA

MAPA Nº. 2 - LOCALIZAÇÃO DO RIO MATOLA E DOS  
PONTOS DE AMOSTRAGEM.



Notas: n- nº de ordem

X- nº de amostras colhidas

a) colheita do sal na salina da Texlom

b) sal comprado na FNAC ref. 18343, Cerebos, Sea salt; Code 6001021023010  
Cerebos Food, Limited, 299 Surrey Avenue - Ranburg 2194 - R.S.A.

c) sal do abastecimento do GOAM

d) sal de exportação (branqueado).

## O CHEIRO E A TURVAÇÃO

A presença de cheiro nas águas, geralmente, é um indicador de poluição ou presença de material orgânico em decomposição.

Apenas se menciona duas amostras com cheiro a soluções de corantes, e, turvas, nomeadamente números 1 e 2.

A turvação é definida como a redução da transparência devida à presença de substâncias em suspensão.

## PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas elas foram filtradas com uso de membranas de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, embebidas previamente em  $\text{HNO}_3$  0,03 M e no acto de uso, lavadas abundantemente com água bidestilada.

### 5.3. Trabalho experimental

#### 5.3.1 Características Físico-Químicas

##### Os potenciais de electrólise

Em geral, os dados são referidos à temperatura de 25°C. Os potenciais são referidos ao eléctrodo de calomelano saturado (tab. 5).

Íão	Par Ox-Red	E° (mV)	Meio
Cu <sup>++</sup>	Cu/Cu <sup>++</sup>	- 300	HNO <sub>3</sub> 3,0 M
Pb <sup>++</sup>	Pb/Pb <sup>++</sup>	- 530	" "
Cd <sup>++</sup>	Cd/Cd <sup>++</sup>	- 700	" "

Tab. 5 - Os potenciais de electrólise dos elementos analisados, em meio ácido.

O período de tempo, cujo potencial redox do metal é mantido, é proporcional à quantidade do metal em solução. Esta proporcionalidade é a base da determinação quantitativa dos metais.

### 5.3.2 A determinação de vestígios de metais em águas naturais

12 À proliferação de contaminantes de metais pesados tem sido dada grande atenção. Os metais pesados, reconhecidos como altamente tóxicos [14] e poluentes perigosos, são colocados em segundo lugar em relação aos pesticidas, pela importância no ambiente. Um aspecto importante que distingue os metais de outros poluentes tóxicos é que eles não são biodegradáveis [14]. Eles alcançam o homem através de vários compartimentos ambientais, quer na cadeia dos alimentos, quer na terra, quer no mar, quer pela via da respiração.

12 De considerável interesse é a forma química em que o metal existe em amostras de água "eles podem ser complexados com ligandos orgânicos (tal como ácido húmico, açúcares, aminoácidos, carboidratos, e polímeros)".

12 O conhecimento de vestígios metálicos em amostras é importante para entender sua toxicidade, reactividade e transporte. Por exemplo, a toxicidade de vestígios de metais em organismos aquáticos, é dependente da forma química do metal.

12 São poucos os metais que não são completamente tóxicos em alguns níveis. Mediante sua natureza biodegradável, os metais pesados de alto risco mais importantes são: Pb, Hg, Cd, As, e Se.

12 Alguns deles têm sido ligados ao cancro e doenças de coração [14], [3], [4], e daí pertencerem à classe prioritária em ecotoxicologia. Outros, que são nutrientes essenciais: exemplo, Cu, Sn, ou Zn, também podem exercer acção tóxica, dependendo dos seus níveis de concentração.

12 O potencial de toxicidade de vários metais é controlado em larga medida pelas suas formas físico-químicas. Por exemplo, o íon de metal livre em água natural, foi encontrado como sendo a forma mais tóxica para o peixe. Portanto, a determinação de

formas individuais físico-químicas do metal é necessária para entender o papel que jogam os vestígios de metais em águas naturais ou na saúde do homem, e a análise está associada a muitas aplicações, entre outras:

- estabelecimento de limites de tolerância poluitivos;
- elucidação do papel de vestígios metálicos em função biológica.

A compreensão dos efeitos de vestígios de metais depende da sensibilidade de uso e das técnicas analíticas seguras.

A análise de vestígios de metais pode ser feita, com os seguintes métodos:

- Absorção atómica;
- Emissão de Plasma e Espectroscopia Fluorescente dos R-X;
- Análise Stripping (ASV , PS);
- Activação Neutrónica

Muitos factores, tais como o limite de detecção, custo de instrumentação, tempo de análise, e preparação da amostra ou selectividade, poderiam ser considerados em apreciação à própria técnica específica do problema que se tem da análise de vestígios metálicos.

### 5.3.2.1 A análise com potenciometria Inversa (potentiometric stripping analysis)

Foi introduzida por Jagner e Granel [14], em 1976, e tem ganho atenção crescente.

A análise stripping é a primeira das poucas técnicas, que é suficientemente sensível [16] na determinação de metais pesados, directamente em águas naturais. Ela é importante para minimizar possibilidades de contaminação e trocas de natureza físico-química, das espécies a ser medidas.

Em comparação com a Espectroscopia de Absorção Atómica, esta, usualmente, requer pré-separação e procedimento de pré-concentração que estão

inevitavelmente associados a erros causados pelos problemas de contaminação ou perdas.

A análise stripping oferece duas vantagens adicionais, de medir vestígios metálicos em águas naturais:

- capacidade de especificação;
- capacidade para medição.

A ausência de interferências, de uma elevada concentração do sal do metal alcalino, faz da técnica particularmente adequada a análise de vestígios de metais em água do mar (estes sais jogam o papel necessário de electrólito suporte).

Como resultado destes desenvolvimentos, a técnica tem sido amplamente usada na medição, em níveis de poluição, de mais de 15 iões metálicos em diferentes tipos de águas naturais como oceanos, rios e lagos; muitos destes metais são conhecidos como perigosos, tóxicos ou elementos micro-nutrientes.

Para proporcionar a medição de vestígios dissolvidos de fracção de metal, as amostras usualmente são filtradas através de membranas filtrantes de 0,45 µm. Os filtros disponíveis de membrana, podem conter quantidades substanciais de contaminantes de vestígios de metais, por isso, devem ser previamente limpos em banho de ácido, de elevada pureza.

O interesse do uso da análise por potenciometria stripping reside na capacidade de medir simultaneamente 4 + 6 vestígios de metais, a níveis de concentração baixa para a parte fraccional por bilião (sub-ppb), utilizando instrumentação acessível e de baixo custo [14] relativo, pois, entre os competidores espectroscópicos, só a absorção atómica com forno de grafite GF-AAS, tem a mesma sensibilidade, e a custo muito elevado.

Outra vantagem da análise stripping é a da conveniência de controle automático.

Estudos comparativos com outras técnicas

analíticas têm enfatizado as várias vantagens da análise stripping. A limitação principal deste método [14], é a restrição para cerca de 30 metais (Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Cs, Cu, Ga, Ge, Hg, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Pt, Rb, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Tc, Te e Zn). Também vários não metais (haletos, sulfitos, tióis), podem ser determinados na versão catódica da análise stripping.

### 5.3.2.2 O método e seu princípio de medição

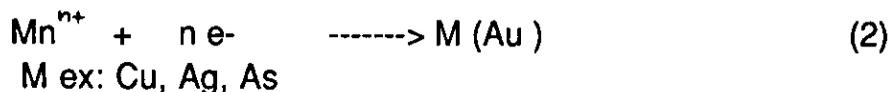
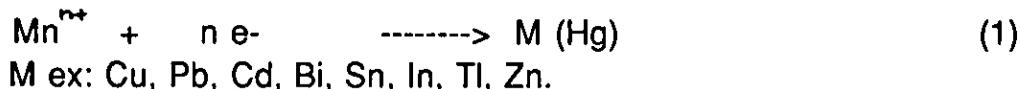
A técnica electroquímica stripping consiste em dois estágios [16]:

- estágio da concentração ou electrólise (redução);
- estágio stripping (oxidação).

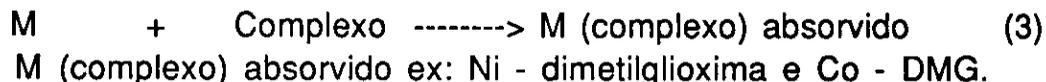
#### Estágio da concentração

A concentração, baseada no controlo potencioestático do eléctrodo de trabalho, pode ser efectuada em quatro diferentes caminhos:

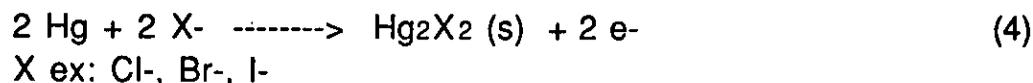
- a) o elemento em análise é reduzido, e simultaneamente dissolvido no material do eléctrodo.



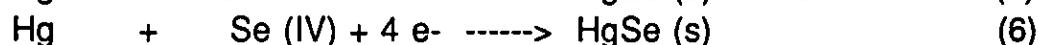
- b) Um composto orgânico electroactivo ou um complexo metálico absorvido na superfície do eléctrodo.



- c) O elemento em análise reage com o produto de oxidação proveniente do material do eléctrodo formando um precipitado.



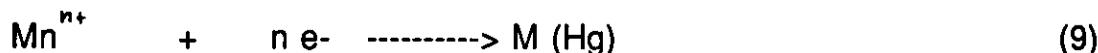
S<sup>2-</sup> e Se (IV) reagem similarmente:



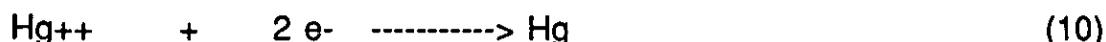
d) A forma oxidada do elemento em análise forma um precipitado no eléctrodo inerte (ex: Pt). Por exemplo, esquematicamente:



O procedimento da electrólise mais frequentemente explorado, é a redução dos metais resultantes da amálgama I16I. Um potencial de electrólise estabelece-se de maneira a reduzir o ião metálico (Mn<sup>n+</sup>) para o filme fino de mercúrio sobre o eléctrodo de carbono:



Antes da análise, o eléctrodo de carbono é revestido electrolicamente com Hg em uma solução especial de revestimento (plating solution). O filme de mercúrio é formado pela reacção:



Alternativamente, o revestimento do eléctrodo pode ser efectuada simultaneamente com o metal a determinar. Este, é dado pela adição dos iões mercúrio à amostra para análise.

A praticabilidade da deposição dos iões metálicos no filme de mercúrio depende principalmente da solubilidade do metal no mercúrio.

Entre as formas amalgamadas de metais, encontram-se Zn, Cu, Sn, Pb, Cd, Tl, In, Bi e Ga.

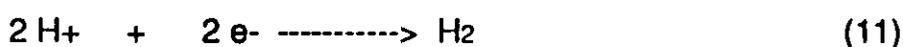
Elementos como Hg (II), As(III) e As(V) não podem ser sujeitos a amalgamação. Como os elementos são solúveis em ouro, eles podem ser determinados pela deposição do eléctrodo num filme de ouro.

O filme de ouro é formado na superfície do eléctrodo similar ao usado num filme de mercúrio - usando a solução de revestimento contendo iões de Au (III).

O potencial de redução aplicado no eléctrodo, durante os estágios da electrólise, normalmente seria mais negativo ( $\approx 0,3+0,5$  V) que o potencial reversível calculado a partir da equação de Nernst do ião a ser determinado [17]. Esta mudança de potencial negativo, é causada pela concentração do metal no filme de mercúrio, que é usualmente de  $100+1000X$  da concentração em solução.

Em adição, o sobrepotencial depende da área e da natureza do eléctrodo, e da composição da solução (ex. o valor do PH).

Em soluções aquosas, a região do potencial negativo é limitada pela redução dos iões hidrogénio:



De acordo com a equação de Nernst, o potencial desta reacção, pode ser expresso por:

$$E = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+} - 0,059 \text{ PH} \quad (12)$$

com  $E^\circ$  - potencial padrão da reacção.

Quanto mais ácida for a solução, mais positivo é o potencial do hidrogénio. Por isso, potenciais mais negativos que  $-1,5$  V (meio neutro) e  $-1,2$  V (meio ácido) não são recomendáveis.

A fig. nº 1 mostra o efeito do potencial de electrólise por análise de uma mistura contendo  $\text{Bi}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  e  $\text{Cd}^{++}$ .

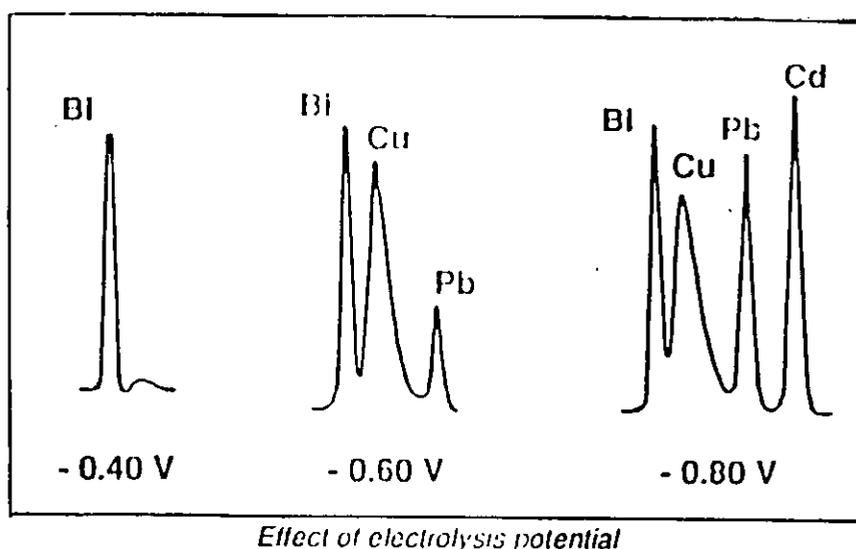


Fig.1- Efeito do potencial de electrólise escolhido na análise de uma mistura de  $\text{Bi}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ , e,  $\text{Cd}^{++}$ .

A região de potencial positivo de eléctrodo de mercúrio, é limitada pela oxidação de mercúrio que ocorre de 0,00 + 0,025 V, dependendo da composição da solução.

A escolha do potencial da electrólise dá selectividade na medição de metais electroactivos.

### O TEMPO DA ELECTRÓLISE

O tempo requerido para oxidar um elemento é proporcional à quantidade do metal amalgamado, como o descrito na equação (13), 171.

$$t_s \propto = \frac{D_a [A]_{tel.} \partial_{ox}}{q \sum_i D_{ox} [OX]} \quad (13)$$

Onde:

$t_s$  - tempo stripping (seg.)

$t_{el.}$  - tempo de electrólise (seg.)

$D_a, D_{ox}$  - coeficientes de difusão da espécie e oxidante (cm<sup>2</sup>/seg)

$\partial_{ox}, \partial_{el.}$  - espessuras da camada de difusão (cm) durante a oxidação e electrólise

$[A]$  - concentração da espécie (mole/dm<sup>3</sup>)

$[OX]$  - concentração do oxidante (mole/dm<sup>3</sup>)

$q$  - n° de oxidação.

Portanto, a quantidade de metal depositado sobre o filme de mercúrio é proporcional à concentração dos iões metálicos na amostra e no tempo de electrólise .

O tempo de electrólise deve ser cuidadosamente controlado. É recomendado o uso de um tempo não excessivamente longo, a fim de se obter um sinal bem definido.

Um tempo muito longo pode resultar na formação de compostos intermetálicos ou saturação do filme de mercúrio com amálgama do metal.

Quando se usa volumes pequenos de amostra, e também longo tempo de deposição, pode ocorrer um esgotamento dos iões metálicos da solução.

O tempo stripping é independente da área superficial do eléctrodo que justifica, felizmente, o uso de microeléctrodos.

Contudo, ele é também inversamente proporcional à quantidade de oxidante na solução stripping e directamente proporcional ao tempo da electrólise e concentração do elemento em análise.

### O Estágio stripping (medição)

É o estágio durante o qual os metais são reoxidados e depois regressam para a solução por meio de um agente oxidante ( $\text{Hg}^{++}$  ou  $\text{O}_2$ ), segundo a reacção:



O stripping do metal amalgamado é levado a cabo pela oxidação química. Um deles, o oxigénio dissolvido ou iões  $\text{Hg}$  (II) presentes em solução, podem ser usados como agentes oxidantes. A reacção de oxidação com  $\text{Hg}^{++}$ , como agente oxidante, é:



E, com o oxigénio dissolvido, pode ser escrita da seguinte forma:



Onde  $n \longrightarrow n^\circ$  de electrões transferidos pela reacção.

O grau, em que os metais são reoxidados, depende do transporte do agente oxidante para o eléctrodo do trabalho. E, para facilitar o transporte da massa, pode ser usado um pequeno agitador de pás.

Durante o estágio stripping, a variação do potencial do eléctrodo de trabalho é registada como função de tempo (fig. 2)

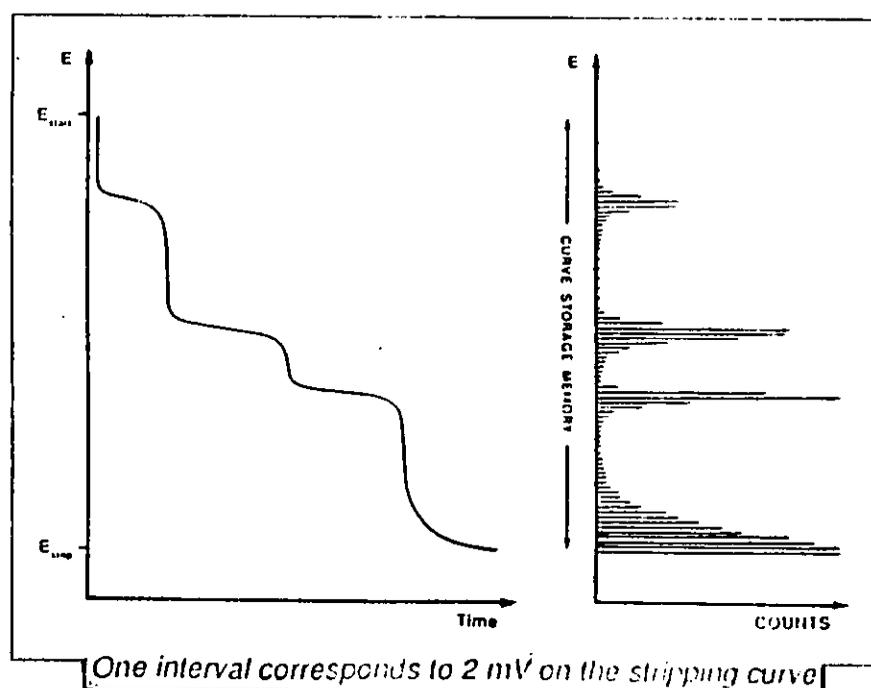


Fig. 2- Durante o estágio stripping, a variação do potencial de trabalho é registrada como uma função do tempo.

### 5.3.2.3 O método de adição padrão

Na aplicação do programa TAP 2 (Trace Lab Application Program) o método de adição standard é empregado para determinar a relação entre o tempo stripping (área do pico) e a concentração do metal de interesse [8].

No método de adição padrão, o tempo stripping é medido exactamente num volume conhecido da solução amostra. Portanto, conhecido o volume adicionado de solução padrão, contendo as espécies de interesse, regista-se a seguir o tempo stripping. Como a relação entre o tempo stripping e a concentração é linear, o aumento daquele, permite calcular a concentração na solução original da amostra.

Resultado do cálculo:

A quantidade de metal pode ser calculada da seguinte equação:

$$C_M = (t_1 / (t_2 - t_1)) * C_{st} \quad (17)$$

Com:  $C_M$  - concentração do metal;

t 1- tempo stripping da amostra antes da adição padrão;

t2 - tempo stripping da amostra e da adição padrão;

Cst - concentração do padrão adicional.

## 6. TIPOS DE INTERFERÊNCIAS EM PSA

(A) Formação de compostos intermetálicos,

(B) Adsorção de substâncias orgânicas sobre o eléctrodo,

(C) Sobreposição de picos.

Outros problemas associados com a análise stripping estão relacionados com as dificuldades inerentes à forma de análise de vestígios, nomeadamente, contaminação de amostras e perdas do elemento em análise.

### (A) FORMAÇÃO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Ocorre entre metais depositados no eléctrodo do mercúrio, ou entre o material do eléctrodo e o metal depositado. Quando se forma um composto intermetálico, o pico stripping do metal constituinte pode ficar deprimido ou desviado. Mas, contudo, o problema intermetálico, comparado com o eléctrodo da gota do mercúrio é menos severo.

Existem várias combinações de compostos intermetálicos. Exemplo: Ag - Cd, Au - Cd, Cu - Mn, Cu - Sn, Cu - Zn, Fe - Mn, Pb - Sn, Pt - Zn, Pt - Sn, Cu - Tl, Co - Zn, Ni - Zn, etc.

Portanto, há formação de compostos intermetálicos nos eléctrodos:

gota de mercúrio - tipo Pt-Sb, Pt-Zn

filme de mercúrio - tipo Au-Cd, Au-Zn, Ag-Cd.

### Minimização do Problema

- Redução da quantidade de metais incorporados no eléctrodo de mercúrio. O uso da onda de pulso diferencial, ou outro modo sensível, é vantajoso porque os períodos de deposição podem ser de curto estado.

Se o potencial de deposição é baixado para um valor em que só um dos iões interferentes actua, este ião pode ser medido sem interferência. Por exemplo, a interferência de Zn, Ni e Co em Cu, pode ser evitada pelo

revestimento (platinamento) a um potencial mais anódico ( ex: - 0,9 V) que o referido dos metais interferentes.

- Usando um eléctrodo gémeo (dois eléctrodos paralelos de trabalho inseridos entre a camada fina da solução), com um "plating" selectivo, medindo o cobre num eléctrodo e determinando Zn ou Cd no segundo.

- Adição de um "terceiro" elemento que forma um composto intermetálico mais estável com um componente de um sistema binário.

## (B) INTERFERÊNCIAS ORGÂNICAS

A determinação directa de metais pesados, em várias amostras reais, pode estar dificultada pela presença de compostos orgânicos, particularmente substâncias de superfície activa, como por exemplo: ácidos gordos e polissacarídeos.

Alguns poluentes típicos industriais, por exemplo, cadeia longa de aminas e álcoois, têm superfície activa. Estas substâncias tendem a absorver o mercúrio do eléctrodo inibindo assim, a deposição do metal e/ou o processo stripping. Como resultado, ambos os picos (corrente e potencial) podem ser afectados.

A matéria orgânica, em análise stripping de amostras ricas em matérias orgânicas (ex: águas industriais residuais, sangue, urina, etc.) traz efeitos indesejáveis, e, como tal, geralmente é removida usando os seguintes procedimentos:

- . radiação UV, ou
- . oxidação

## A INSTRUMENTAÇÃO

A unidade central no sistema é o PSU20 1181, unidade de potenciometria inversa contendo um potencióstato de alta precisão e gerador da corrente.

A estação de amostra SAM20 contém os eléctrodos e o local para a amostra. O sistema completo é operado por intermédio de um PC associado e equipado com um software denominado TraceLab, conforme se pode ver na fig. 3.

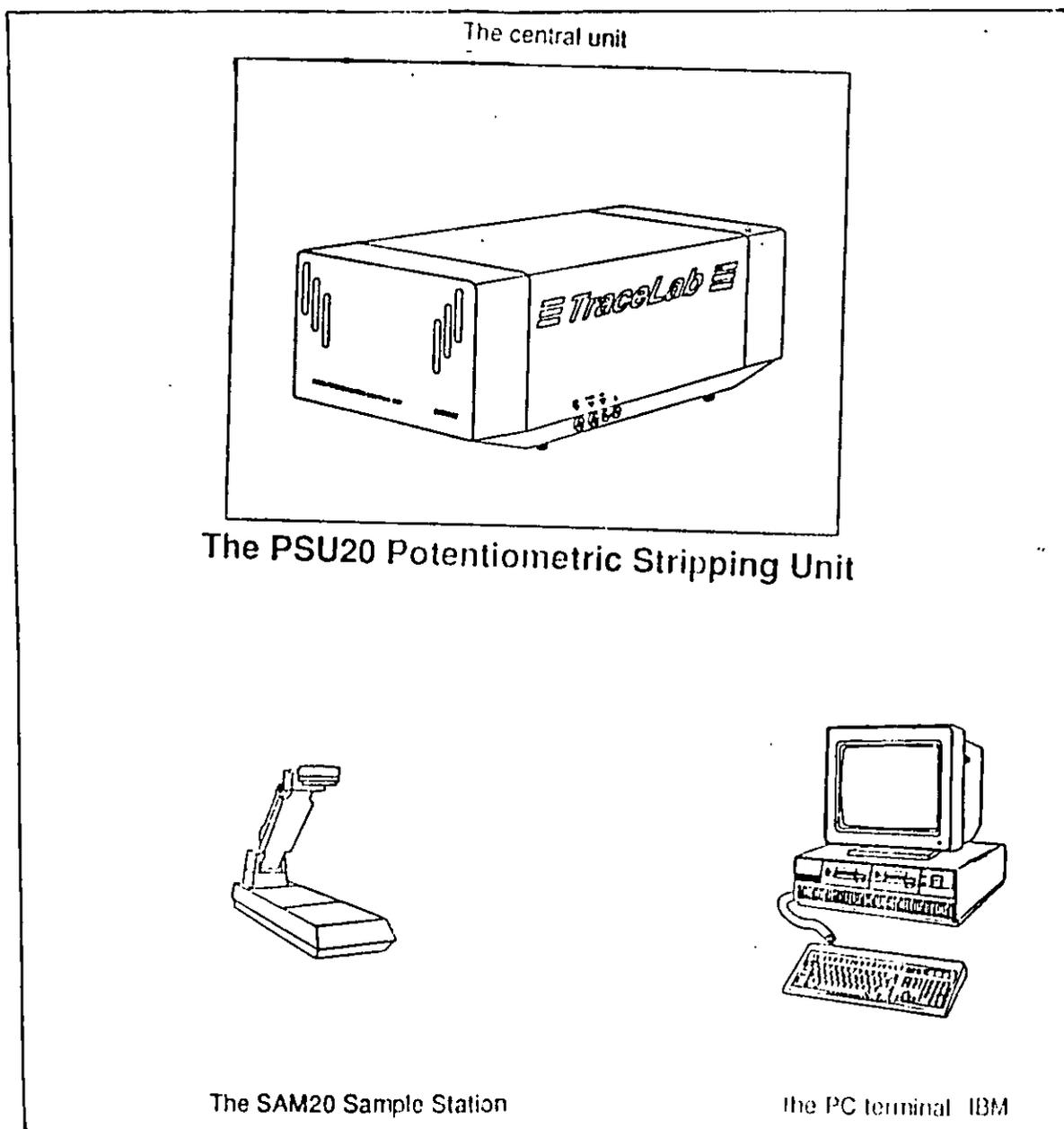


Fig.3- Esquema do sistema de Análise por Potenciometria Stripping.

- A unidade de processamento central PSU20

O potencióstato aplica um potencial de eléctrodo de -4 V a +4 V. Durante a electrólise, os potenciais estão ajustados aos eléctrodos de referência. A corrente geradora é capaz de libertar corrente constante de +/- 100 nA para +/- 50  $\mu$ A. Possui terminais de eléctrodo:

F3600	para o eléctrodo de carbono
P136	" " " Pt
K436	" " " Ref. calomel

Dependendo do programa, controla a cobertura de entrada e saída de gás das purgas.

Inicia, pára e controla a velocidade do agitador.

- A estação da amostra SAM20

Alberga os eléctrodos, a hélice agitadora e a libertação do gás durante a operação (fig. 4).

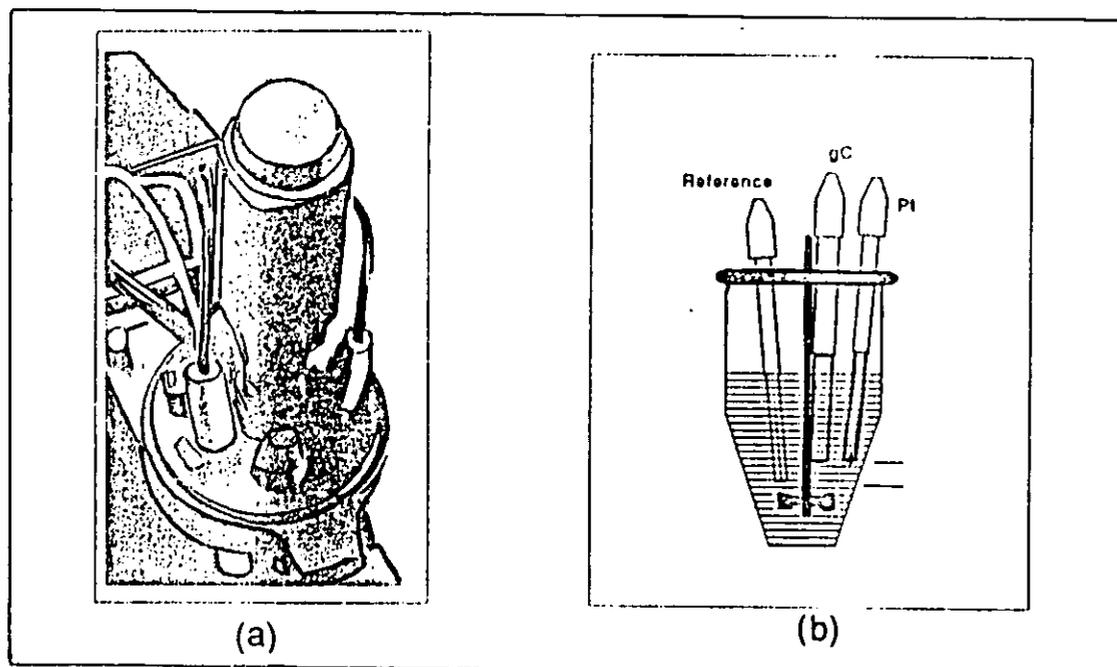


Fig.4- A Estação da amostra vista de cima (a), e os eléctrodos (b).

- Os eléctrodos

O eléctrodo mais indicado para PSA é um eléctrodo de filme fino - eléctrodo de carbono - onde o filme fino de mercúrio é electro-depositado. Três eléctrodos foram usados para a análise PSA (fig. 5).

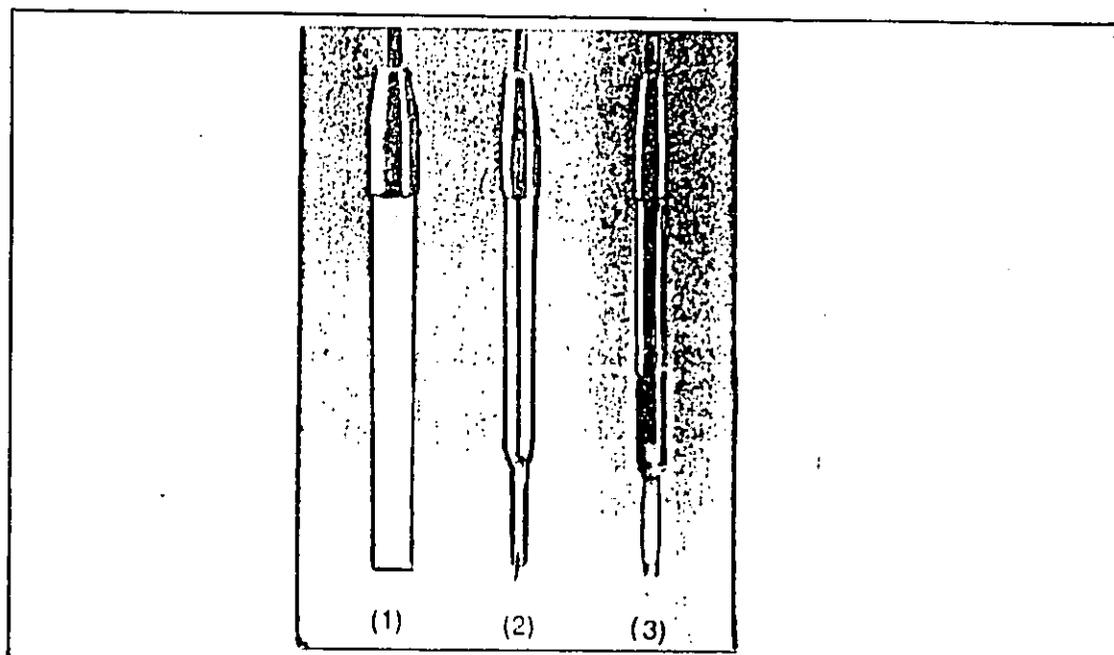


Fig.5- Os Eléctrodos que foram usados: (1) Eléctrodo Glassy Carbon  
(2) " de Platina  
(3) " de Calomelano.

### . O eléctrodo de trabalho (Glassy Carbon)

O substrato ideal para o filme de mercúrio deve preencher os seguintes requisitos: condutividade elevada, inércia electroquímica sobre o potencial da região de interesse, e inércia química ao mercúrio e à solução da amostra.

Entre os materiais examinados, o carbono é tido como um elemento com um bom substrato de filme de mercúrio. Ele é quimicamente inerte, tem boa condutividade eléctrica, e tem sobrepotencial de hidrogénio relativamente alto.

O eléctrodo de carbono F3600 (fig. 6) é um suporte especialmente bom ao eléctrodo de filme de mercúrio. O material é de uma resina polimérica (fenol - formol) preparado em atmosfera inerte I16I.

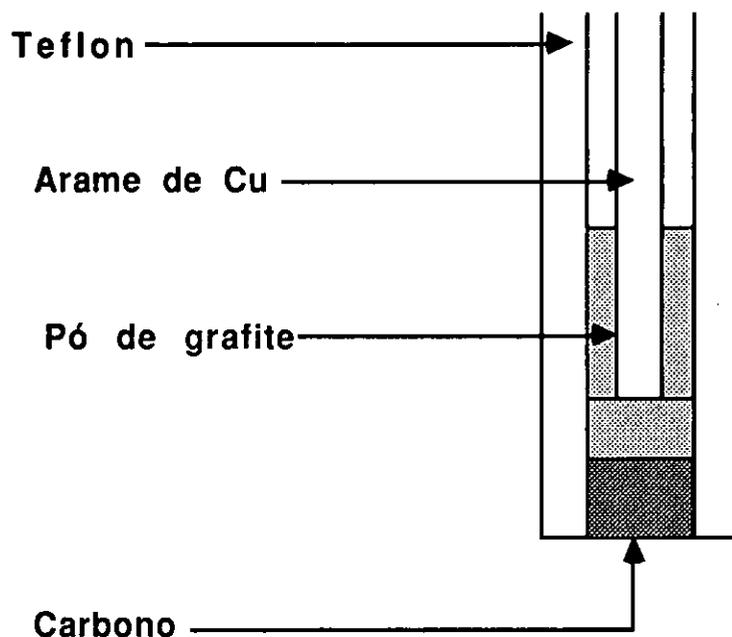


Fig.6- Eléctrodo de filme de mercúrio em carbono F3600. Durante a análise, um magro filme de mercúrio cobre a ponta do eléctrodo de carbono.

Para obter boa definição e um óptimo sinal stripping, fez-se um polimento no disco ( $\approx 0,3$  cm de diâmetro) com o agente especial D709 da seguinte maneira:

- (1) Colocou-se bocado de papel de feltro na via,
- (2) humidificou-se o feltro com água destilada,
- (3) juntou-se pequena quantidade do agente de polimento D709.

- (4) poliu-se o eléctrodo, pressionando-o brandamente contra o feltro e rodando-o.
- (5) limpou-se-o bem com água destilada.

A qualidade da superfície do carbono após polimento, e o filme após revestimento, são examinados pela inspecção debaixo do eléctrodo, que deve brilhar muito bem.

. O eléctrodo de platina P 136

É o contra eléctrodo durante a electrólise. Este eléctrodo, está electricamente ligado à terra.

Deve ser sempre cuidadosamente limpo. Em muitos casos, após cada fase de trabalho, lava-se perfeitamente com água bidestilada (banha-se-o bem).

No caso de uma grande contaminação, poderá ser necessário limpar o eléctrodo de Pt pelo polimento mecânico. Em certas vezes, usou-se o pó de alumina esfregando sobre o papel, misturado com um pouco de água bidestilada.

. O eléctrodo de calomelano K 436

É o eléctrodo de referência durante a análise.

Os materiais são vidros escolhidos que não podem absorver ou ter fuga de metais.

A sua preparação é usual: retira-se a borracha e introduz-se solução saturada de KCl com pequenos cristais. Quando o eléctrodo é levado ao uso pela primeira vez, é recomendado recolocar a solução, como pode estar contaminada com os iões de metais, durante a análise.

## A SALINIDADE

As expressões "teor em sais dissolvidos" ou "salinidade" são equivalentes I11I.

O teor da água do mar, em sais minerais, é, conforme se pode vêr na tab. 6 I11I.

Sal	Conc. aproximada (gr/l)
NaCl .....	27
Mg Cl <sub>2</sub> .....	1,7
CaSO <sub>4</sub> .....	1,3
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0,8
CaCO <sub>3</sub> .....	0,1 (c/ eq. carbónico)
Mg Br <sub>2</sub> .....	0,08

Tab. 6 - O teor dos principais sais na água do mar.

Adicionando os teores em cima, encontram-se cerca de 35 gramas de sal por litro.

Mas, na realidade, é preciso considerar que a água do mar contém 35 + 42 g/l de sais minerais dissolvidos, a salinidade sendo diferente segundo os mares (tab. 7). No mesmo mar, a salinidade difere de um ponto ao outro.

Mar	Oceano	Salinidade (g/l)
Mediterrâneo		36 + 39
Vermelho		≈ 40
	Indico	35,5
	Atlântico	36
Morto		270
Báltico		7

Tab. 7 - A salinidade dos diferentes mares em g/l.

A Salinidade, é definida como |2| o total de sólidos em água, após todos os carbonatos terem sido convertidos em óxidos, todos os brometos e iodetos terem sido trocados pelo cloreto, e todas as outras matérias orgânicas terem sido oxidadas. É numericamente menor que os sólidos totais dissolvidos e usualmente reportado em g/Kg.

Existem três procedimentos de aplicação:

- a) Condutividade Eléctrica
- b) Método Hidrométrico
- c) " Argentométrico

A escolha recaiu na Condutividade Eléctrica devido à disponibilidade do aparelho no Laboratório de Análises Químicas da empresa Água de Maputo.

## A Condutividade

É uma expressão da capacidade de uma solução aquosa de conduzir corrente eléctrica. Ela é dada em expressão numérica e depende da presença de iões, suas concentrações, mobilidade, valência e temperatura de medição.

Soluções de ácidos inorgânicos - bases e sais - são relativamente bons condutores;

Moléculas de compostos orgânicos - que não dissociam em solução aquosa - conduzem muito fracamente a corrente.

A medição laboratorial da condutividade serviu para estabelecer o grau de mineralização e avaliar a concentração de minerais dissolvidos.

Normalmente, a determinação da condutividade é da resistência medida em Ohms ou Megohms. A resistência de um condutor é inversamente proporcional à área de secção transversal, e directamente proporcional ao comprimento. A magnitude da resistência medida em solução aquosa depende da característica da condutividade da célula usada.

Os eléctrodos de medição dão uma fracção de resistência (R) específica.

$$C = \frac{\text{Resist. medida } R_m}{\text{Resist. específica } R_s} \quad (18)$$

O recíproco  $1/C$  é a condutância que mede a capacidade de conduzir a corrente e é expressa em  $1/\text{Ohm}$  ou mhos. Mas, a unidade conveniente em análise de águas é micromhos.

A condutância específica (ou condutividade):

$$K_s = 1/R_s = C/R_m \quad (19)$$

para dada constante célula.

Dimensões: Micromhos por centímetro  $\mu\text{mhos/cm}$

No S.I. , o recíproco do Ohm é o Siemens (S) e a condutividade é reportada como Millisiemens por metro (ms/m);

$1 \text{ mS/m} = 10 \mu\text{mhos/cm}$ .

Para levar o resultado em S.I., divide-se  $\mu\text{mhos/cm}$  por 10.

## DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS COLHIDAS

a) Os instrumentos:

Condutímetro: MTW - LF 91  
Wiss. Techn. Werkstätten  
D 812 Weilleim.

PH metro: Hach one ph meter  
Model 43800  
Hach Company U. S. A.

b) Medição, t° 26,0 °C. Leitura directa.

N°	Amostra	PH	mS/cm
4	WMT200	7,6	35,60
2	WPDTM	7,8	34,40
1	WTLTM	9,3	2,94
3	WMST	7,9	43,80
6	WPURM	7,8	36,20
7	WCS	7,7	37,80

tab. 8 - Valores médios de PH e condutividade da amostra de água.

Nota: No Sistema Internacional, sendo  $1\text{mS/m} = 10\ \mu\text{mhos/cm}$ .

### CONSIDERAÇÕES GERAIS COM O POTENCIÓMETRO STRIPPING

Na análise de vestígios de metais, o problema de contaminação da amostra I17I é constante.

As contaminações mais frequentes, são:

- impurezas de reagentes;
- vestígios de metais provenientes de recipientes e da parede da célula;
- manipulação deficiente; e
- partículas no ar.

Assim, recomendam-se as seguintes medidas de minimização da contaminação:

- O laboratório deverá estar limpo e livre do pó;
- O material deve estar em recipientes cobertos e bem protegidos;
- Os padrões especiais de limpeza devem ser mantidos no laboratório;
- Proibição de fumar e, obrigatoriedade de uso de luvas de plástico incolores, bem como de bata branca;
- Manter-se o laboratório fechado para minimizar os contaminantes circulantes da atmosfera;
- Evitar-se o uso de recipientes de vidro;
- Os recipientes preferidos foram os de polipropileno, porque reduzem o risco de contaminação;
- Os recipientes das amostras ou reagentes, devem ser embebidos em  $\text{HNO}_3$  0.2% (toda a noite), e limpos com água bidestilada antes de uso;
- Os reagentes, usados para a preparação dos padrões, devem ser de alta pureza;
- As soluções diluídas standard devem ser preparadas diariamente;
- Uso de água bidestilada sem indícios de metal;
- Se a percentagem de ar na amostra for elevada, ela pode ser desarejada com nitrogénio, antes da análise, para impedir a adsorção das bolhas de ar para o filme de mercúrio.

A fig. 7 dá uma breve visão da sequência de análise, usando técnica PSA informatizada.

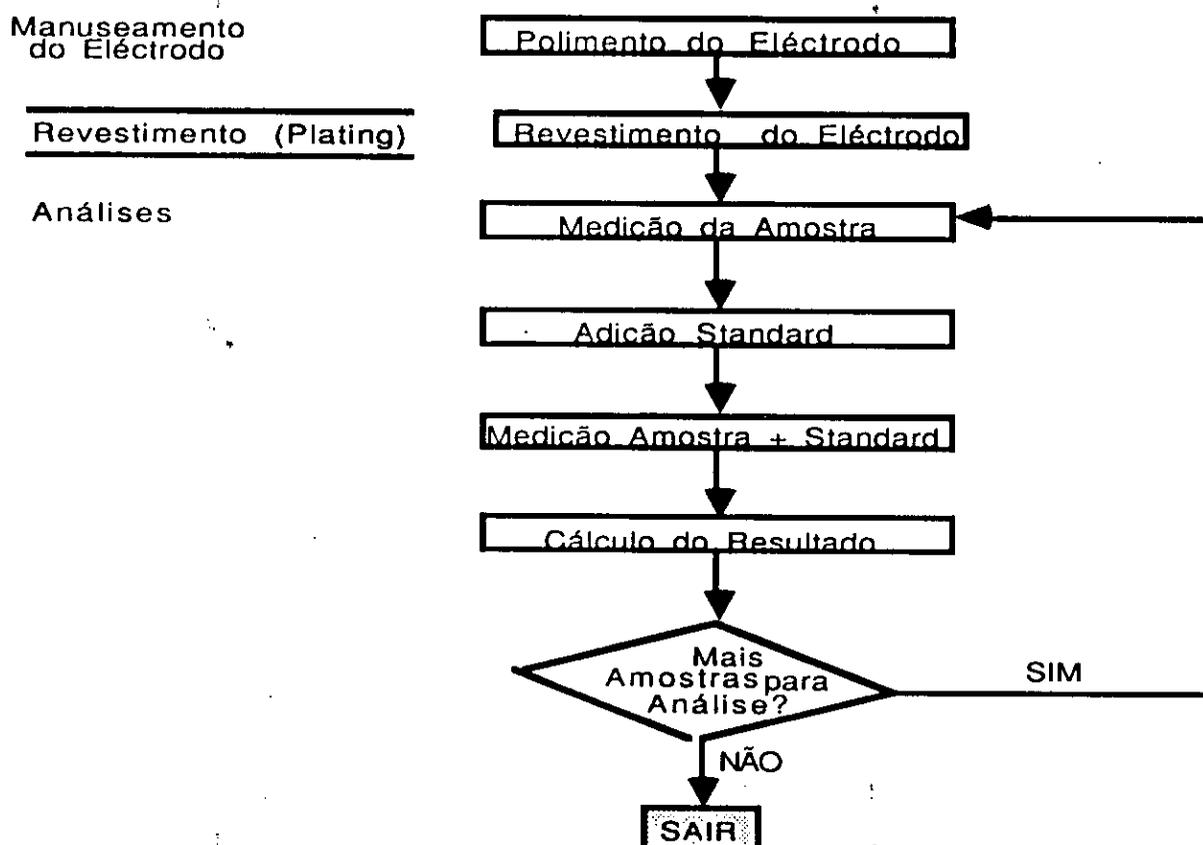


Fig. 7 - Sequência da Análise com PSA.

## A LAVAGEM DO MATERIAL

O material de plástico de polipropileno, foi preparado num laboratório contíguo, usando em todas as operações (incluindo a preparação das soluções de trabalho) água bidestilada.

### PROCEDIMENTO:

Molhou-se o material numa solução de água com detergente durante 48 horas. A seguir, lavado com água bidestilada e novamente imerso durante uma semana em HCl 6,0M, e durante 48 horas em HNO<sub>3</sub> 0,3M, à temperatura ambiente, coberto com um plástico incolor.

### A CONSERVAÇÃO

Findo aquele tempo, o material retirado foi lavado com água bidestilada e introduzido em sacos plásticos de polietileno para conservação das poeiras e outros agentes de contaminação.

### REAGENTES E SOLUÇÕES DE TRABALHO

. Reagente a) HNO<sub>3</sub> 3,0 M

Preparação:

Tomou-se 52,3 ml de HNO<sub>3</sub> pró-análise, 65%, densidade=1,391g/cc, tendo-se diluído para um volume de 250,0 ml com água bidestilada, num frasco de polipropileno.

A partir desta solução, por diluição, foi preparada a solução 1,3M e de concentração 0,3M.

. Reagente b) HNO<sub>3</sub> 1,3 M

Da solução do reagente a), anterior, mediu-se 108,3 ml e levou-se ao volume de 250,0 ml com água bidestilada, em frasco de polipropileno.

. Reagente c) HNO<sub>3</sub> 0,3 M

Mediu-se 15,0 ml da solução a) para um frasco de polipropileno, e, levou-se ao volume de 100,0 ml.

. Solução de revestimento (platinamento)

Hg<sup>++</sup> 1000 ppm em HNO<sub>3</sub> 1,3 M:

Solução de HNO<sub>3</sub> 1,3 M - para um frasco de polipropileno de 120,0 ml mediu-se 52,0 ml de HNO<sub>3</sub> 3,0 M. Perfez-se o resto com água bidestilada usando tips.

HgCl<sub>2</sub> puríssimo - pesou-se 0,1354 g de HgCl<sub>2</sub> e dissolveu-se em HNO<sub>3</sub> 1,3 M, levando com a mesma solução até ao volume de 100,0 ml.

. Soluções-padrões de Pb<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, e, Cd<sup>++</sup> 10,0 ppm cada.

Solução mãe, para cada, = 1000 ppm.

Tomam-se 1,0 ml de cada solução e diluem-se para um volume de 100,0 ml com água bidestilada. Tem-se, assim, uma solução de 10 ppm de cada.

## A APLICAÇÃO DO PROGRAMA TAP 2

Com este programa, I18I, permitiu-se aplicar a determinação de metais pesados - Cu, Pb e Cd - em águas e sal.

Ele permite a análise, não só às águas dos oceanos, mas também às outras, dos rios ou dos efluentes, bem como de outros líquidos, onde o alto conteúdo de sal constitui uma matriz difícil para a técnica de absorção atómica. A análise é efectuada com ou sem pré-tratamento, dependendo da espécie de metal procurado: iões de metal livre, ou total dissolvido.

Este programa é executado num IBM PS/2, e dá um acesso directo a várias facilidades do PSU20, SAM 20, e conduz a um método de análise automatizado.

Com os comandos directos, tal como o potencial de electrólise e a corrente stripping, como o agitador e a purga do gás, chama a si todas as formas de medição. Com outros comandos, o sinal stripping pode ser digitalmente filtrado e exibido no écran do monitor e o pico stripping localizado e integrado, e as concentrações da amostra calculadas.

A curva e o resultado da exposição, podem ser direccionados para o registo gráfico.

Estão também incluídos os comandos para o tratamento estatístico dos dados.

O PC (personal computer) deve estar equipado com um disco fixo.

Um sistema de menus de direcção, permitem-lhe gravar e carregar métodos e instruções ao disco fixo do computador, admitindo e dando dados stripping e resultados, criando também listagens de amostras e seu processamento.

Uma breve descrição do sistema de menus é indicada na fig. 9.

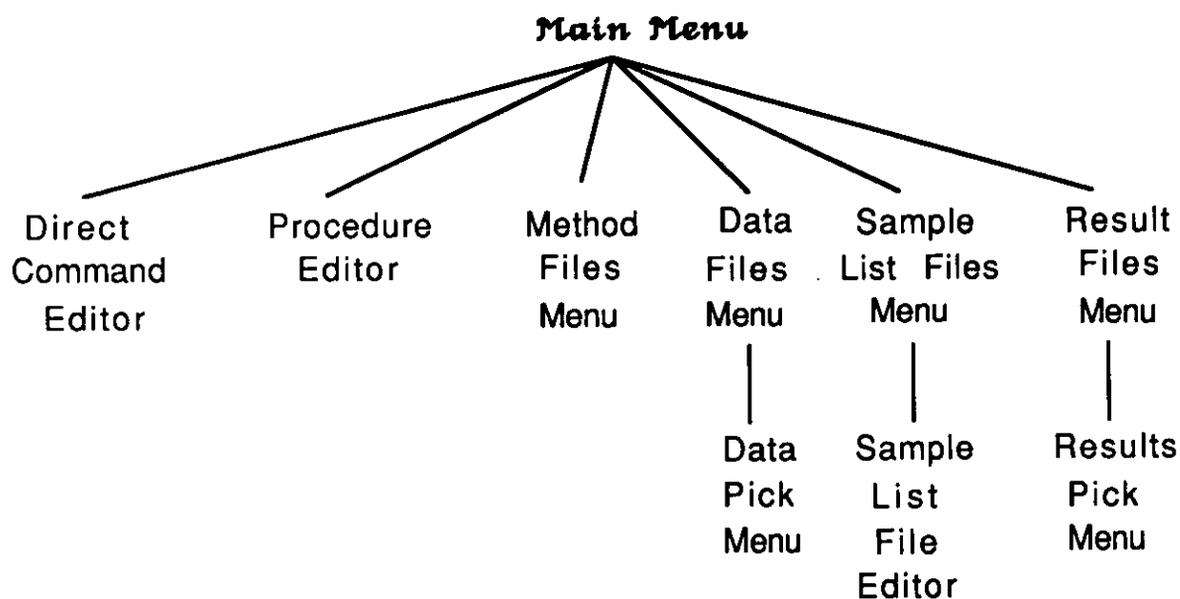


Fig. 9 - O método é a colecção de todos os procedimentos formando uma sequência de análises.

## A MEDIÇÃO

Conhecidos o potencial de integração do elemento a determinar, o volume de diluição e o volume adicionado, a análise é baseada no período da electrólise onde o elemento em análise é electroquimicamente pré-concentrado sobre o eléctrodo "glassy carbon" F3600, e uma subsequente medida potenciométrica. A integração de dados e a curva padrão são apresentadas no quadro de valores usados para a calibração.

## A TÉCNICA TAP 2 PROGRAMME

(1). Limpa-se devidamente o eléctrodo de trabalho, polindo-o, e depois lava-se-o com água bidestilada e seca-se com um papel de feltro suave. E, colocado juntamente com outros eléctrodos, de calomelano e de platina, também limpos, na boquilha da amostra (tampa da célula de electrólise).

(2). Prepara-se a solução de revestimento (plating solution), pipetando para um copo de amostra:

1,0 ml Hg<sup>++</sup> em HNO<sub>3</sub> 1,3 M  
24,0 ml de água bidestilada  
Vt = 25 ml

Obs. Abaixa-se o conjunto de eléctrodos da célula SAM20 para o copo, e ajusta-se as dimensões (fig.4 b, pág. 40).

(3). Corre-se o programa seguindo as instruções do PC.

(4). O intervalo adoptado foi de 0+50 ppb, para um tempo de electrólise de 4 minutos.

(5). A medição é feita através do cumprimento de um procedimento principal, que contém todas as instruções.

Para a execução de todas as operações de análise, o comando chama outras instruções que procedem especificamente as medições. No fim de cada procedimento, o comando retorna ao procedimento principal, onde recebe nova instrução, e assim sucessivamente (fig. 9).



PROCEDURE 1

```

1 - EXAMPLE2 - demo method
2
3 - clear results table
4 -CTAB
5
6 - mercury plating
7 - CALL 21
8
9 - define sample
10 CALL 2
11 - define analytes
12 CALL 3
13
14 -pre-stripping
15 -CALL 11
16 -CALL 12
17
18 -analyse sample
19 CALL 2
20 CALL 12
21 - make standard addition
22 CALL 10, 2
23
24 - show result
25 CALL 15
    
```

PROCEDURE 2

```

1 - define sample
2
3 - mark new sample cycle
4 NEWS
5 - sample name
6 NAME WATER MST
7 - sample volume
8 VAMP 23.500
9 - sample dilution volume
10 VDIL 1.500
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
    
```

PROCEDURE 3

```

1 - define analytes
2
3 TAG1 COPPER
4 FOT1 -350
5 WID1 250
6 STD1 0.000 ppm
7 MUL1 1
8 MOL1 Cu, 63.55
9
10 TAG2 LEAD
11 FOT2 -530
12 WID2 202
13 STD2 0.000 ppm
14 MUL2 1
15 MOL2 Pb, 207.19
16
17 TAG3 CALMIUM
18 FOT3 -700
19 WID3 202
20 STD3 0.000 ppm
21 MUL3 1
22 MOL3 Cd, 112.40
23
24
25
    
```

PROCEDURE 10

```

1 - standard addition
2
3 - show message
4 CALL 43
5
6 - define Cu addition
7 ADD1 0.005, 10.000 ppm = 20 µl
8 - define Pb addition
9 ADD2 0.010, 10.000 ppm = 10 µl
10 - define Cd addition
11 ADD3 0.005, 10.000 ppm = 5 µl
12 - dilution error correction
13 VADD 0.020 = 1.020001 - 2001
14
15 - do measurement
16 JUMP 12
17
18
19
20
21
22
23
24
25
    
```

### PROCEDURE 11

```

1 - analyze sample
2
3 - show message
4 CALL 42
5
6 - do measurement
7 JUMP 12
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

```

### PROCEDURE 12

```

1 - measurement setup
2
3 - set limits & clear buffers
4 MLIM -1450, 0
5 - set current generator off
6 CURR off
7 - potential after strip
8 RESP -50
9 - maximum strip time
10 MAXT 10
11
12 - start stirrer
13 STIR 3
14 - pre-strip
15 CALL 17
16 -remove accumulated metals
17 ELEC 0
18 HOLD 0.10
19
20 - electrolyse and strip
21 CALL 13
22
23 - integrate and display
24 CALL 14
25

```

### PROCEDURE 13

```

1 - electrolyze and strip
2 MLIM -1450, 0 -- potencial de electro. 0.01
3 - electrolysis
4 ELEC -1400
5 HOLD 4.00 - tempo de electro. 0.01
6
7 - hydrogen problems ?
8 ELEC -1000
9 HOLD 0.05
10
11 STIR 0
12 HOLD 0.30
13
14 - strip
15 STRIP sample
16
17
18 -start stirrer
19
20 STIR 3
21
22 - transfer data
23 TRNS sample
24
25

```

### PROCEDURE 14

```

1 - integrate and display
2
3 - select data and filter
4 SLCF sample
5 FILT 8, 9
6 - calculate and
7 - subtract baseline
8 - base
9
10 - integrate peaks
11 INIG 1 2 3
12
13 - set display limits & scale
14 DLIM -950, +50
15 SELE 20
16
17 - show curve
18 PDISP
19
20
21
22
23
24
25

```

PROCEDURE 15

1 - calculate result  
 2  
 3 - use four valid digits,  
 4 - three decimals and  
 5 - the unit ppm  
 6  
 7 FEVAL sa, #####.#### ppm  
 8  
 9 - new page on printer  
 10 PFFF  
 11  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25

PROCEDURE 17

1 STIR 3  
 2 LOOP 4  
 3 NLIM -1450, 0  
 4 ELEC -1400  
 5 HOLD 0.05  
 6 STIR sample  
 7 NEXT  
 8  
 9  
 10  
 11  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25

PROCEDURE 21

1 - mercury plating  
 2  
 3 - show message  
 4 CALL 41  
 5 LOOP 4  
 6 STIR 3  
 7  
 8 ELEC -300  
 9 HOLD 0.10  
 10 ELEC -400  
 11 HOLD 0.10  
 12 ELEC -500  
 13 HOLD 0.10  
 14 ELEC -600  
 15 HOLD 0.10  
 16 ELEC -700  
 17 HOLD 0.10  
 18 ELEC -800  
 19 HOLD 0.20  
 20 NEXT  
 21  
 22 tempo total de  
 23 PLANTAMENTO = 2,8'  
 24 (C/4 a 15°C)  
 25

PROCEDURE 41

1 - start message  
 2  
 3 ONES  
 4  
 5 MES1 MERCURY PLATING  
 6  
 7 MES3 PUT THE BEAKER WITH  
 8 MES4 1 ml PLATING SOLUTION  
 9 MES5 AND 24 ml WATER  
 10 MES6 IN THE SANDY  
 11 MES7 SAMPLE STATION  
 12  
 13 KEYP WHEN READY  
 14  
 15 ONES  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25

### PROCEDURE 42

1 - sample analysis message  
 2  
 3 CMES  
 4  
 5 MES1 ANALYSE SAMPLE  
 6  
 7 MES3 PUT THE SAMPLE  
 8 MES4 SOLUTION OF  
 9 MES5 23,5 ml WATER MST, 1,0 ml HNO<sub>3</sub> 3,0M  
 10 MES6  
 11 MES7 AND 0,5 ml Hg 1000 ppm  
 12 MES8 IN THE SAM20  
 13 MES9 SAMPLE STATION  
 14 ALRM WHEN READY  
 15  
 16 CMES  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25

### PROCEDURE 43

1 - standard addition message  
 2  
 3 CMES  
 4  
 5 MES1 STANDARD ADDITION  
 6  
 7 MES3 ADD 1 ml OF  
 8 MES4 THE lead solution  
 9 MES5 TO THE SAMPLE  
 10  
 11 ALRM WHEN DONE  
 12  
 13 CMES  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25

Fig.9- Os procedimentos das operações de análise no computador. No fim de cada procedimento o comando retorna ao procedimento principal N° 1.

(6). A primeira operação, é a de "plating", cujas quantidades usadas foram:

- 1,0 ml HNO<sub>3</sub> 3 M
- 0,5 ml Hg<sup>++</sup> em HNO<sub>3</sub> 1,3 M
- 18,5 ml da amostra
- 5,0 ml de água bidestilada

(7). As injeções standard, com os padrões, foram:

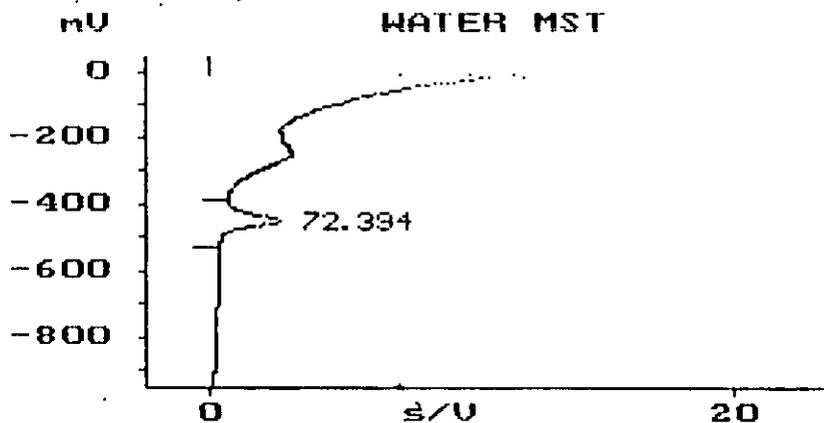
- 10,0 µl de Pb<sup>++</sup> 10 ppm
- 10,0 µl de Cu<sup>++</sup> 10 ppm
- 5,0 µl de Cd<sup>++</sup> 10 ppm

Faz-se a definição dos elementos em análise, e rastreia-se a amostra com um ciclo de quatro repetições a -1450 V.

A fig. 10, mostra um exemplo da determinação de Pb<sup>++</sup>, em meio ácido, usando PSA, numa amostra de água. No registo, vêm-se o primeiro pico e as adições padrão. Imediatamente após este registo, obtém-se a curva padrão que fornece a concentração da amostra e o coeficiente de correlação.

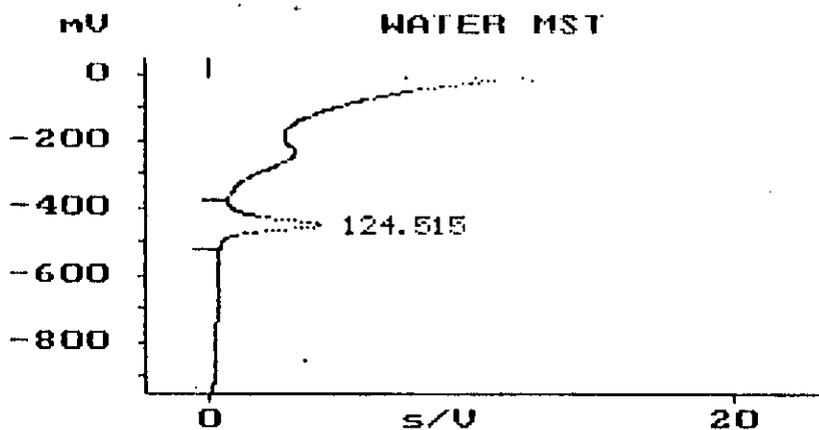
90-10-09 12.10.08: 6 WATER MST  
 Method : RACHID2 SAMPLE DATA SET  
 Volume : 5.000 Filters : 8, 9  
 Vol. dil.: 20.000 Baseline: 0  
 Vol. add.: 1.000

LEAD  
 Integ pot:-450 Peak pot:-448  
 Width : 202 Standard: 0.004 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : 75.290



90-10-09 12.17.18: 6 WATER MST  
 Method : RACHID2 SAMPLE DATA SET  
 Volume : 5.000 Filters : 8, 9  
 Vol. dil.: 20.000 Baseline: 0  
 Vol. add.: 2.000

LEAD  
 Integ pot:-450 Peak pot:-448  
 Width : 202 Standard: 0.008 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : 134.476



90-10-09 12.03.00: 6 WATER MST  
 Method : RACHID2 SAMPLE DATA SET  
 Integ pot:-450 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline: 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-520 -446 -396	17.030
0.004 ppm	-530 -448 -386	75.290
0.008 ppm	-520 -448 -376	134.476

Conc. found : 0.001 ppm (r = 0.99999)  
 Sample conc.: 0.006 ppm LEAD

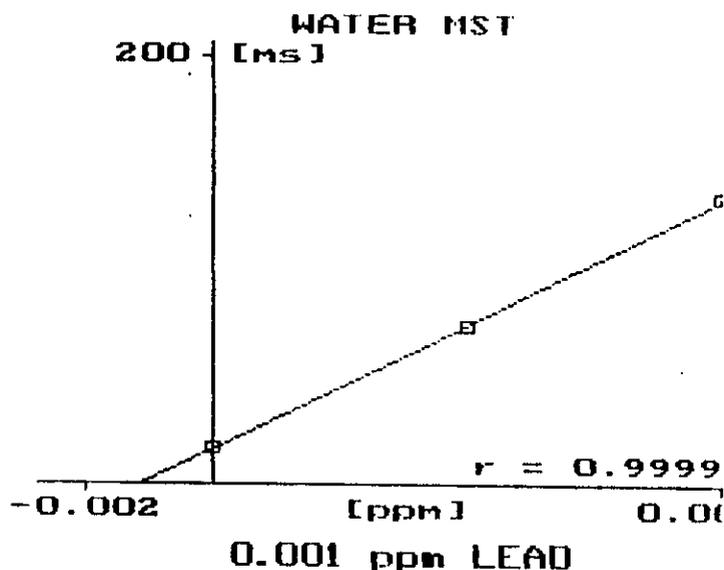


Fig.10- A determinação de Pb<sup>++</sup> em HCl 3,0M, segundo PSA, numa amostra de água.

A tabela do lado esquerdo, mostra a colocação dos resultados da medição. Existem duas concentrações: a de "fundo", no copo, e a da concentração "original" da amostra. Esta última tem sido

calculada de um volume original da amostra de 18,5 ml e num volume de diluição de 25,0 ml. (Dados em execução no presente trabalho).

## 7. A COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS

.Ensaio em branco - água bidestilada (BIDESTWATER)

Verificação do estado de pureza da água bidestilada usada ao longo dos trabalhos.

.Solução:

1,0 ml de HNO<sub>3</sub> 3,0 M

24,0 ml de água bidestilada

. tempo de electrólise : 4 min.

. nº de ensaios: 5 ( Fig.11)

. conclusão:

A água bidestilada não contém nenhum dos elementos em análise (chumbo, cobre, cádmio). Pelo que se considerou de alta pureza.

```
90-11-27 14.55.34: 22  BIDESTWATER
Method : RACHID3      SAMPLE DATA SET
Volume : 23.500      Filters : 8, 9
Vol. dil.: 1.500     Baseline : 0
Vol. add.: 0.000

COPPER                Suppress.: off
Int. pot.: -350       Peak pot.: -350
Width : 250           Standard : 0.000 ppm
Mul. fact: 1         Area : ERROR

LEAD                  Suppress.: off
Int. pot.: -530      Peak pot.: -530
Width : 202          Standard : 0.000 ppm
Mul. fact: 1         Area : ERROR

CADMIUM               Suppress.: off
Int. pot.: -700     Peak pot.: -782
Width : 202          Standard : 0.000 ppm
Mul. fact: 1         Area : 0.100
```

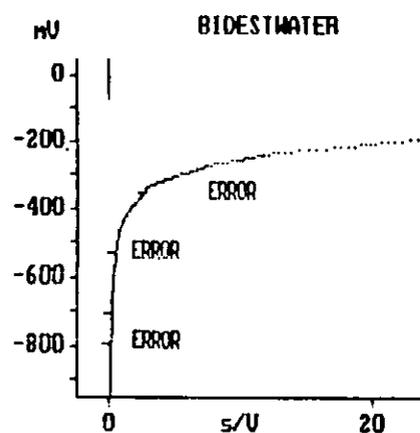


Fig.11- Resultados do ensaio em branco da água bidestilada. Não contiveram nenhum dos elementos em análise (Chumbo, Cobre, Cádmio).

### AS AMOSTRAS

◆ Nº 1 - W T L M

(água do tanque de lagunação da Texlom)

. Nº de ensaios: 3

90-11-27 15.44.28: 2  
 Method : RACHID3  
 Volume : 23.500  
 Vol. dil.: 1.500  
 Vol. add.: 0.000

WATER TLTM  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

COFFER  
 Int. pot.: -350  
 Width : 250  
 Mul. fact: 1

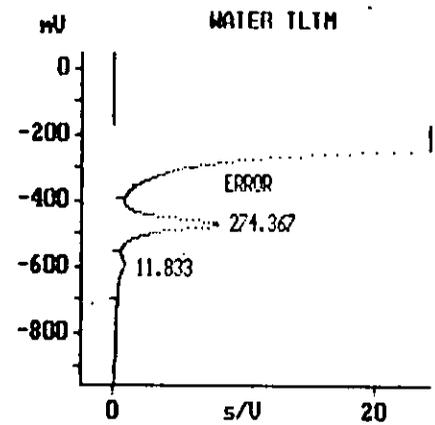
Suppress.: off  
 Peak pot.: -350  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : ERROR

LEAD  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -470  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 274.367

CADMIUM  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -606  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 11.833

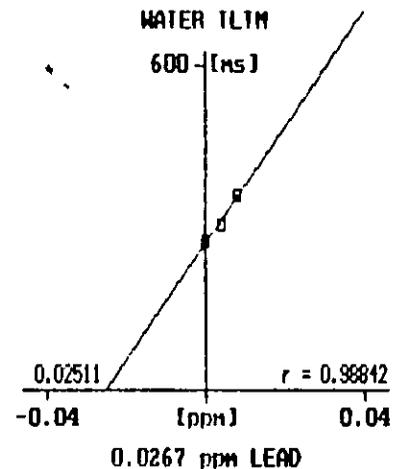


90-11-27 15.44.28: 2  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202

WATER TLTM  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-552 -470 -396	274.367
0.004 ppm	-536 -466 -388	305.177
0.008 ppm	-532 -466 -386	358.306

Conc. found: 0.02511 ppm (r = 0.9884)  
**0.0267 ppm LEAD**



90-11-27 15.44.28: 2  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202

WATER TLTM  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-694 -606 -554	11.833
0.002 ppm	-714 -614 -534	96.744
0.004 ppm	-714 -620 -532	164.496

Conc. found: 0.00037 ppm (r = 0.9979)  
**0.0004 ppm CADMIUM**

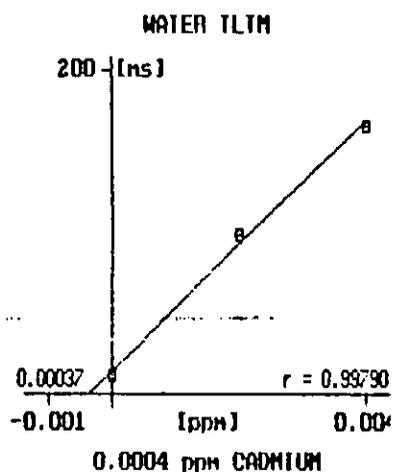


Fig.12- Curva padrão e resultados da amostra da água do tanque de lagunação aérea da Texlom.

Resultados



Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	n. d.
Pb++ .....	26,7 ppb
Cd++ .....	0,4 ppb

tab. 9- Resultados da amostra WTLM.

0,4 ppb é =400 ppt. Isto é, 4X mais que os níveis naturais de Cd++ na água do mar (tab. 10). E porque esta amostra de água resulta do tanque de lagunação onde há materiais poluentes antes da rejeição ao Rio.

Parâmetros	Água do mar não poluída	Valores observados em algumas amostras da água do mar poluída
1. Cu .....	máx. 3,5 ppb .....	11,0 ppb
2. Pb .....	máx. 1,5 ppb .....	5,0 ppb
3. Cd .....	< 0,1 ppb .....	5,0 ppb

tab. 10 - Concentrações típicas da água do mar, não poluída e poluída I4I.

◆ N° 2 - W P D T M  
(água do ponto de descarga da Texlom)

- . N° de ensaios: 3
- . Procedimento A,
- . Curva padrão (fig. 13)

90-11-26 12.07.46: B  
 Method : RACHID3  
 Volume : 23.500  
 Vol. dil.: 1.500  
 Vol. add.: 0.000

WATER PDTH  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

COFFER  
 Int. pot.: -300  
 Width : 250  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -262  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 44.467

LEAD  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -468  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 4.067

CADMIUM  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -678  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 165.665

90-11-26 12.16.02: B  
 Method : RACHID3  
 Volume : 23.500  
 Vol. dil.: 1.500  
 Vol. add.: 0.020

WATER PDTH  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

COFFER  
 Int. pot.: -300  
 Width : 250  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -262  
 Standard : 0.002 ppm  
 Area : 108.787

LEAD  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -474  
 Standard : 0.004 ppm  
 Area : 48.772

CADMIUM  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -676  
 Standard : 0.002 ppm  
 Area : 28.287

90-11-26 12.23.78: B  
 Method : RACHID3  
 Volume : 23.500  
 Vol. dil.: 1.500  
 Vol. add.: 0.040

WATER PDTH  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

COFFER  
 Int. pot.: -300  
 Width : 250  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -262  
 Standard : 0.004 ppm  
 Area : 165.665

LEAD  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -474  
 Standard : 0.008 ppm  
 Area : 71.581

CADMIUM  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -678  
 Standard : 0.004 ppm  
 Area : 29.530

90-11-26 12.07.46: B  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -300  
 Width : 250

WATER PDTH  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-334 -262 -209	44.467
0.002 ppm	-344 -262 -204	108.787
0.004 ppm	-366 -262 -186	165.665

Conc. found: 0.00150 ppm (r = 0.9994)  
 0.0016 ppm COFFER

90-11-26 12.07.46: B  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202

WATER PDTH  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-506 -468 -424	4.067
0.004 ppm	-540 -474 -424	48.772
0.008 ppm	-536 -474 -422	71.581

Conc. found: 0.00075 ppm (r = 0.9827)  
 0.0008 ppm LEAD

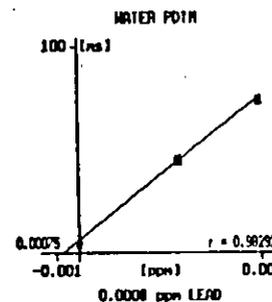
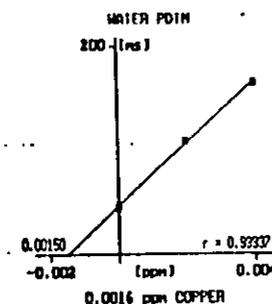
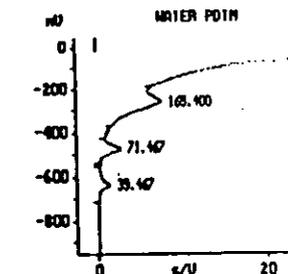
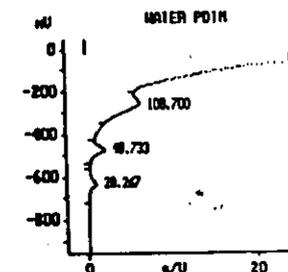
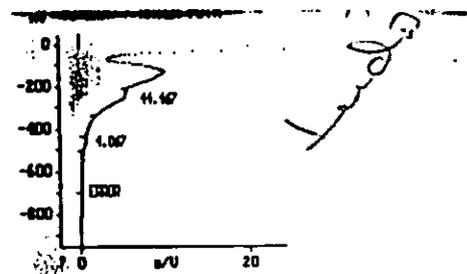


Fig.13- Curva padrão e resultados da amostra de água no ponto de descarga do efluente da Texlom ao Rio Matola.

Resultados

Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	1,6 ppb
Pb++ .....	0,8 ppb
Cd++ .....	n. d.

tab. 11- Resultados da amostra WPDTM.

Estes resultados reflectem os parâmetros do efluente no ponto de descarga, continuando elevados em relação aos níveis da água do mar não poluída, embora espelhem índices aceitáveis para um efluente, como se pode ver na tab. 10. A concentração de chumbo baixou (i.e. em relação ao tanque de lagunação) por causa da diluição da água do Rio. O cobre, agora detectado, é proveniente não só dos níveis existentes no Rio, como também da tubagem.

◆ Nº 3 - W M S T

(água de acumulação da salina ao pé da Texlom)

- . Nº de ensaios: 3
- . Solução de platinação:
  - 1,0 ml Hg++ em HNO<sub>3</sub> 1,3 M
  - 24,0 ml água bidestilada
  - Vt = 25 ml , tempo de electrólise = 8 min.
- . Amostra:
  - 1,0 ml HNO<sub>3</sub> 1,3 M
  - 0,5 ml Hg++ HNO<sub>3</sub> 1,3 M
  - 18,5 ml amostra WMST
  - 5,0 ml água bidestilada
  - Vt = 25 ml
- . Adição standard ( duas injeções , sendo cada):
  - 10 µl Pb++ 10 ppm
  - 5 µl Cu++ 10 ppm
  - 5 µl Cd++ 10 ppm
  - Volume de diluição = 0,02 ml
- . Curva padrão (fig. 14)

90-11-22 15.43.32: 19  
 Method : RACHID3  
 Volume : 23.500  
 Vol. dil.: 1.500  
 Vol. add.: 0.000

WATER MST  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

COFFER  
 Int. pot.: -350  
 Width : 250  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -326  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 29.300

LEAD  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -530  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : ERROR

CADMIUM  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

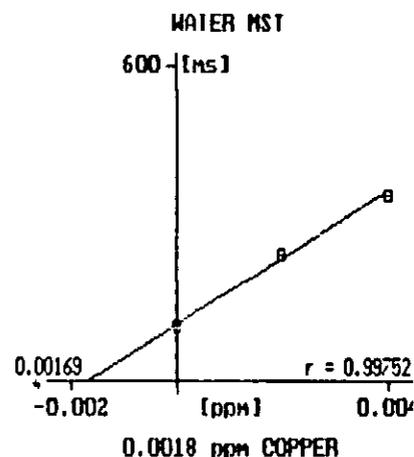
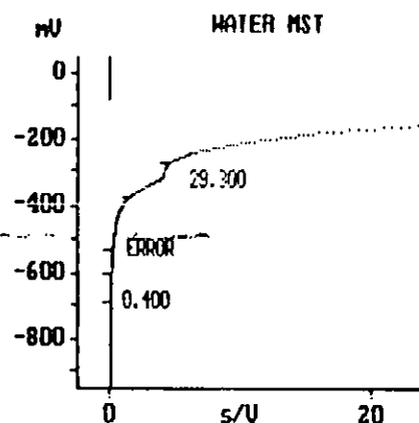
Suppress.: off  
 Peak pot.: -686  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 0.400

90-11-22 16.25.48: 21  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -350  
 Width : 250

WATER MST  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-364 -296 -242	103.233
0.002 ppm	-396 -290 -216	245.696
0.004 ppm	-400 -288 -206	357.104

Conc. found: 0.00169 ppm (r = 0.9975)  
**0.0018 ppm COPPER**



90-11-22 15.43.32: 19  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202

WATER MST  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-692 -686 -600	0.400
0.002 ppm	-782 -700 -600	35.235
0.004 ppm	-782 -696 -596	61.556

Conc. found: 0.00011 ppm (r = 0.99679)  
**0.0001 ppm CADMIUM**

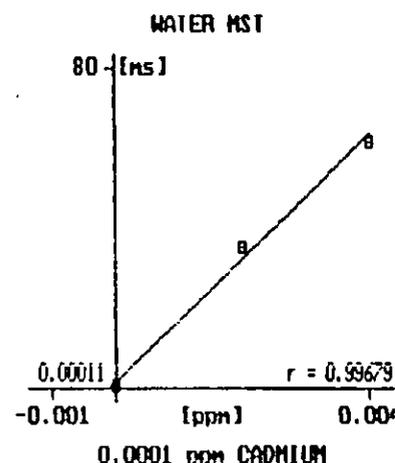


Fig.14- Curva padrão e resultados da amostra de água da acumulação da salina ao pé da Texlom.

## . Resultados

Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	1,8 ppb
Pb++ .....	n.d.
Cd++ .....	0,1 ppb

tab.12- Resultados da amostra WMST

Os valores referem-se à água da salina. Eles estão abaixo dos limites toleráveis para um efluente (tab.10).

O valor de Cu++ elevou-se para 1,8 ppb contra 1,6 ppb do ponto de descarga. Isto provavelmente resulta da contribuição dada pela maquinaria de bombagem aí instalada que se encontra em estado de oxidação elevado e dos tubos de canalização.

O valor de Cd++ não detectado no ponto de descarga resulta aqui com um valor de 0,1 ppb que é o limite da água do mar não poluída. Pode-se aceitar também que ele seja influenciado pelas condições existentes.

Em todo o caso, há também influências das descargas da Texlom.

### ◆ N<sup>o</sup> 4 - W M T 200

(água a 200 m do ponto de descarga)

. N<sup>o</sup> de ensaios: 3

. Solução de plating:

1,0 ml Hg++ em HNO<sub>3</sub> 1,3 M

24,0 ml água bidestilada

Vt = 25 ml. tempo de electrólise = 10 min.

. Amostra:

1,0 ml HNO<sub>3</sub> 1,3 M

0,5 ml Hg++ HNO<sub>3</sub> 1,3 M

23,5 ml amostra WMT 200

Vt = 25,0 ml

. Adição standard (duas injeções, sendo cada)

5,0 µl Cu++ 10 ppm

10,0 µl Pb++ 10 ppm

5,0 µl Cd++ 10 ppm

V dil. = 0,02 ml

. Curva padrão (fig. 15)

90-11-24 09.59.32: 4  
 Method : RACHID3  
 Volume : 23.500  
 Vol. dil.: 1.500  
 Vol. add.: 0.000

WATER MT 200  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

COFFER  
 Int. pot.: -350  
 Width : 250  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -290  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 51.533

LEAD  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -478  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 3.433

CADMIUM  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202  
 Mul. fact: 1

Suppress.: off  
 Peak pot.: -666  
 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 1.500

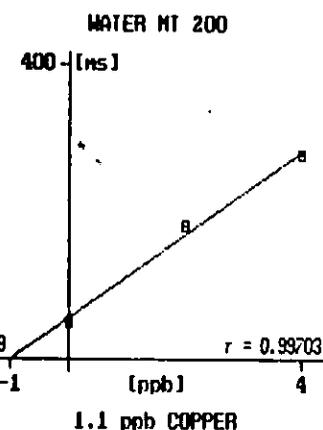
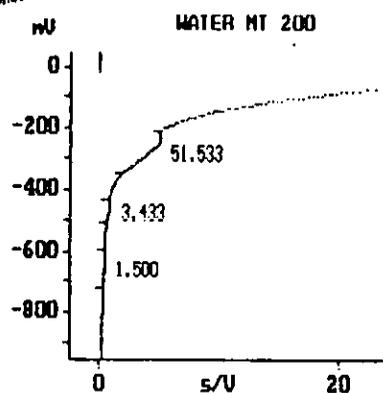
90-11-24 09.59.32: 4  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -350  
 Width : 250

WATER MT 200  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-344 -290 -210	51.533
0.002 ppm	-370 -256 -208	178.509
0.004 ppm	-370 -252 -182	275.507

Conc. found: 0.99 ppb (r = 0.9970)

**1.1 ppb COFFER**



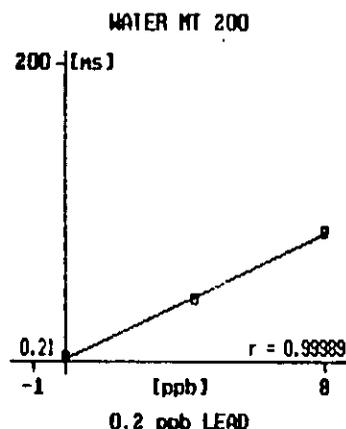
90-11-26 10.02.50: 2  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -530  
 Width : 202

WATER MT 200  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-506 -478 -436	2.600
0.004 ppm	-544 -478 -428	44.002
0.008 ppm	-546 -476 -406	87.540

Conc. found: 0.21 ppb (r = 0.9999)

**0.2 ppb LEAD**



90-11-26 10.02.50: 2  
 Method : RACHID3  
 Int. pot.: -700  
 Width : 202

WATER MT 200  
 SAMPLE DATA SET  
 Filters : 8, 9  
 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-718 -658 -590	1.567
0.002 ppm	-748 -670 -590	28.289
0.004 ppm	-754 -672 -592	63.168

Conc. found: 0.00 ppb (r = 0.9971)

**0.0 ppb CADMIUM**

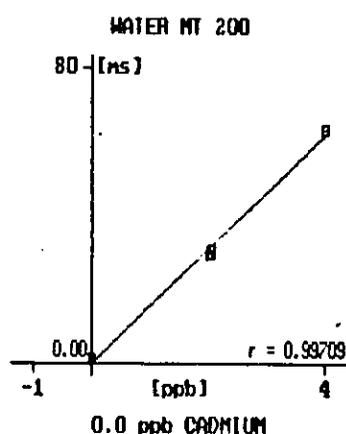


Fig.15- Curva padrão e resultados da amostra da água do Rio Matola a 200m do ponto de descarga do efluente da Texlom.

. Resultados

Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	1,1 ppb
Pb++ .....	0,2 ppb
Cd++.....	n. d.

Tab. 13 - Resultados da amostra WMT 200.

O chumbo que não foi detectado na água da salina, porque possivelmente estaria sedimentado, aparece agora com um valor relativamente mais baixo que o do ponto de descarga, devido ao efeito de diluição. No entanto, os dados continuam abaixo dos níveis da água do mar não poluída.

◆ N° 5 - S S T M

( solução sal a 15% - sal da salina ao pé da Texlom)

- . N° de ensaios: 3
- . Procedimento A
- . Curva padrão (fig.16)

90-11-22 14.33.42: 17 SAL SSTM 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Volume : 18.500 Filters : 8, 9  
 Vol. dil.: 6.500 Baseline : 0  
 Vol. add.: 0.000

**COPPER**  
 Int. pot.: -350 Suppress.: off  
 Width : 250 Peak pot.: -360  
 Mul. fact: 1 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 39.200

**LEAD**  
 Int. pot.: -530 Suppress.: off  
 Width : 202 Peak pot.: -510  
 Mul. fact: 1 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 39.767

**CADMIUM**  
 Int. pot.: -700 Suppress.: off  
 Width : 202 Peak pot.: -698  
 Mul. fact: 1 Standard : 0.000 ppm  
 Area : 9.700

90-11-22 14.33.42: 17 SAL SSTM 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -350 Filters : 8, 9  
 Width : 250 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]			Area [ms]
0.000 ppm	-434	-360	-306	39.200
0.004 ppm	-440	-354	-280	218.985
0.008 ppm	-440	-344	-272	431.495

Conc. found: 0.00068 ppm (r = 0.9988)  
**0.0009 ppm COPPER**

90-11-22 14.33.42: 17 SAL SSTM 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -530 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]			Area [ms]
0.000 ppm	-592	-510	-466	39.767
0.004 ppm	-598	-512	-453	136.470
0.008 ppm	-604	-514	-450	246.525

Conc. found: 0.00144 ppm (r = 0.9993)  
**0.0020 ppm LEAD**

90-11-22 14.33.42: 17 SAL SSTM 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -700 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]			Area [ms]
0.000 ppm	-788	-698	-652	9.700
0.002 ppm	-794	-708	-626	73.840
0.004 ppm	-808	-710	-632	138.710

Conc. found: 0.00030 ppm (r = 1.0000)  
**0.0004 ppm CADMIUM**

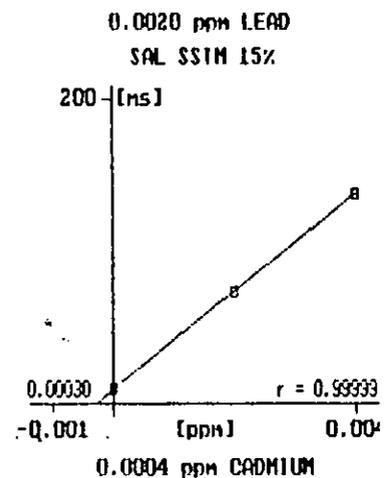
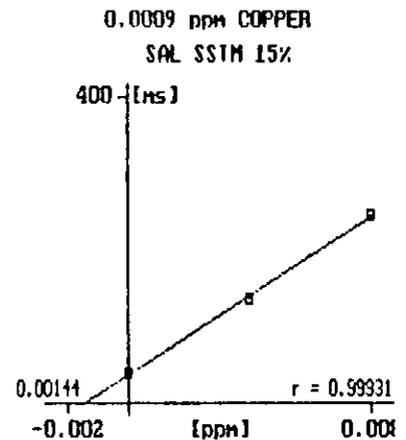
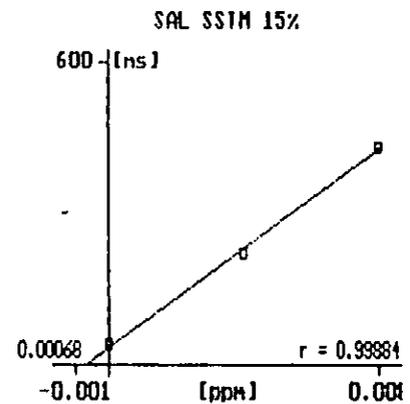
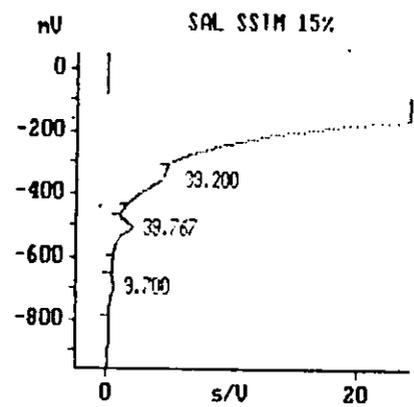


Fig. 16- Curva padrão e resultados da amostra do sal SSTM solução a 15%.

. Resultados

Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	6,3 ppb
Pb++ .....	14,0 ppb
Cd ++ .....	2,8 ppb

tab. 14 - Resultados da amostra da solução sal a 15% - SSTM

E bem visível, quão elevado é, em particular, o valor da concentração do chumbo nesta amostra de sal, e os outros metais situam-se fora dos níveis considerados naturais da água do mar não poluída e perigosamente dos de água do mar poluída (tab.10).

◆ N° 8 - SAL FNAC

(sal comprado na FNAC. - solução sal a 15%)

- . N° de ensaios: 3
- . Procedimento A
- . Curva padrão (fig. 17)

90-11-26 15.26.14: 18 SAL FNAC 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Volume : 23.500 Filters : 8, 9  
 Vol. dil.: 1.500 Baseline : 0  
 Vol. add.: 0.000

COFFER Suppress.: off  
 Int. pot.: -300 Peak pot.: -300  
 Width : 250 Standard : 0.000 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : ERROR

LEAD Suppress.: off  
 Int. pot.: -530 Peak pot.: -494  
 Width : 202 Standard : 0.000 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : 201.367

CADMIUM Suppress.: off  
 Int. pot.: -700 Peak pot.: -694  
 Width : 202 Standard : 0.000 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : 4.500

90-11-26 15.26.14: 18 SAL FNAC 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -530 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-592 -494 -436	201.367
0.004 ppm	-594 -496 -432	406.125
0.008 ppm	-594 -496 -428	582.597

Conc. found: 0.00431 ppm (r = 0.9991)  
**0.0046 ppm LEAD**

90-11-26 15.26.14: 18 SAL FNAC 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -700 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-728 -684 -646	4.500
0.002 ppm	-788 -692 -624	102.048
0.004 ppm	-786 -694 -620	202.056

Conc. found: 0.00008 ppm (r = 1.0000)  
**0.0001 ppm CADMIUM**

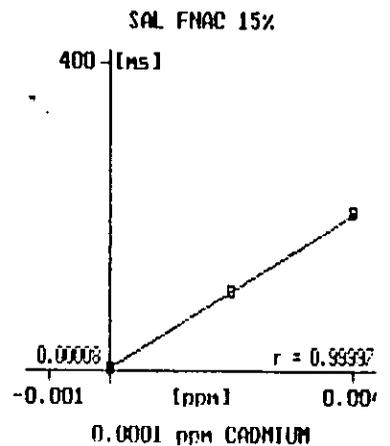
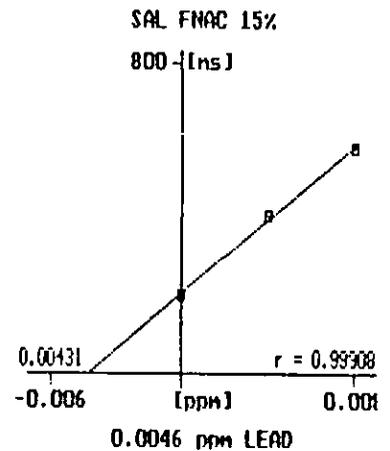
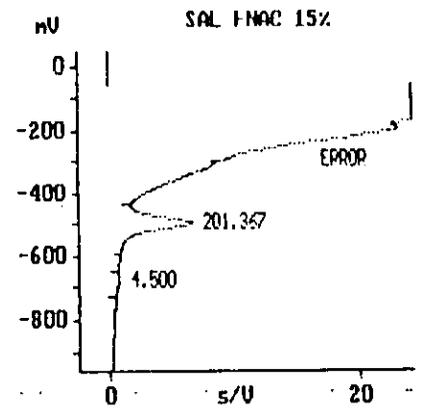


Fig. 17- Curva padrão e resultados da amostra de sal comprado na FNAC, solução a 15%.

. Resultados

Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	n. d.
Pb++ .....	32,2 ppb
Cd++ .....	0,7 ppb

tab. 14 - resultados da amostra de sal comprado na FNAC, solução a 15%.

Como o sal anterior, este também apresenta valores excessivos de concentração tanto de chumbo como de cádmio, embora o de cádmio possa ser considerado estando dentro dos limites de um efluente.

◆ N° 9 - SAL da GOAM  
(sal do abastecimento do GOAM. - solução a 15%)

- . N° de ensaios: 3
- . Procedimento A
- . Curva padrão (fig. 18)



90-11-27 11.06.16: 10 SAL GOAM 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Volume : 23.500 Filters : 8, 9  
 Vol. dil.: 1.500 Baseline : 0  
 Vol. add.: 0.000

**COFFER** Suppress.: off  
 Int. pot.: -350 Peak pot.: -350  
 Width : 250 Standard : 0.000 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : ERROR

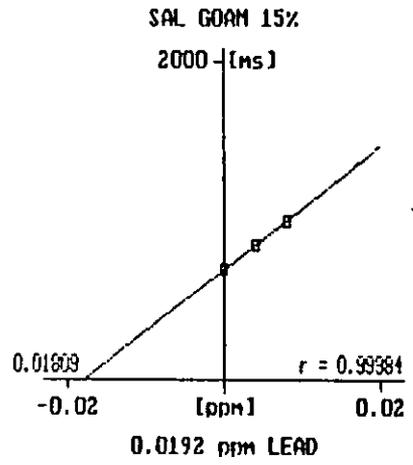
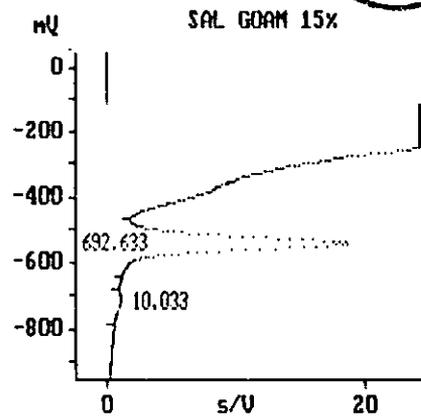
**LEAD** Suppress.: off  
 Int. pot.: -530 Peak pot.: -542  
 Width : 202 Standard : 0.000 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : 692.633

**CADMIUM** Suppress.: off  
 Int. pot.: -700 Peak pot.: -724  
 Width : 202 Standard : 0.000 ppm  
 Mul. fact: 1 Area : 10.033

90-11-27 11.06.16: 10 SAL GOAM 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -530 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-642 -542 -466	692.633
0.004 ppm	-634 -538 -464	850.880
0.008 ppm	-630 -536 -462	999.497

Conc. found: 0.01809 ppm (r = 0.9998)  
**0.0192 ppm LEAD**



90-11-27 10.34.44: 8 SAL GOAM 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -700 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]	Area [ms]
0.000 ppm	-750 -702 -658	2.367
0.002 ppm	-816 -720 -630	137.643
0.004 ppm	-824 -724 -624	264.623

Conc. found: 0.00006 ppm (r = 0.9998)  
**0.0001 ppm CADMIUM**

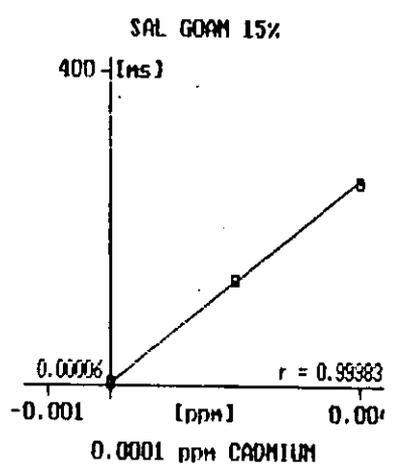


Fig.18- Curva padrão e resultados da amostra de sal comprado na GOAM, solução a 15%.

. Resultados

Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	n. d.
Pb++ .....	134,4 ppb
Cd++ .....	0,7 ppb

tab. 15 - resultados da amostra do sal de abastecimento, solução a 15%.

A concentração de chumbo neste sal é excessiva, bem como o valor de Cd++, conforme se pode ver pela comparação com a tabela 10.

◆ N<sup>o</sup> 10 - SAL de EXPORTAÇÃO  
(solução sal de exportação a 15% - Sal do Lígamo)

- . N<sup>o</sup> de ensaios: 3
- . Procedimento A
- . Curva padrão (fig. 19)

90-11-27 12.52.06: 16  
Method : RACHID3  
Volume : 23.500  
Vol. dil.: 1.500  
Vol. add.: 0.000

SAL EXP. 15%  
SAMPLE DATA SET  
Filters : 8, 9  
Baseline : 0

COFFER  
Int. pot.: -350  
Width : 250  
Mul. fact: 1

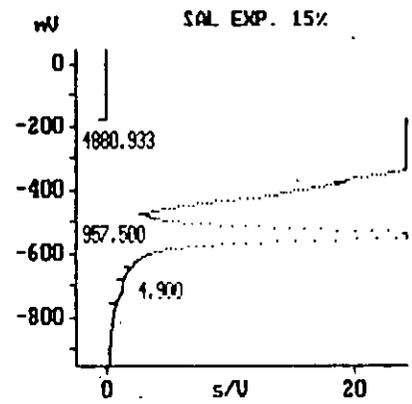
Suppress.: off  
Peak pot.: -252  
Standard : 0.000 ppm  
Area : 4890.933

LEAD  
Int. pot.: -530  
Width : 202  
Mul. fact: 1

Suppress.: off  
Peak pot.: -542  
Standard : 0.000 ppm  
Area : 957.500

CADMIUM  
Int. pot.: -700  
Width : 202  
Mul. fact: 1

Suppress.: off  
Peak pot.: -722  
Standard : 0.000 ppm  
Area : 4.900



90-11-27 13.00.22: 16  
Method : RACHID3  
Volume : 23.500  
Vol. dil.: 1.500  
Vol. add.: 0.020

SAL EXP. 15%  
SAMPLE DATA SET  
Filters : 8, 9  
Baseline : 0

COFFER  
Int. pot.: -350  
Width : 250  
Mul. fact: 1

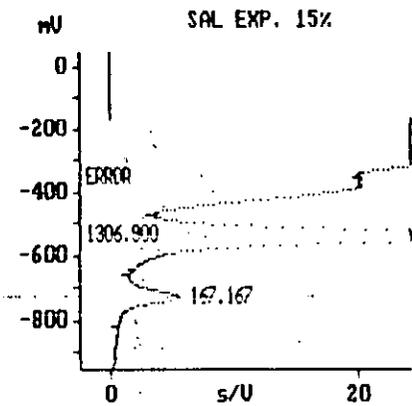
Suppress.: off  
Peak pot.: -350  
Standard : 0.002 ppm  
Area : ERROR

LEAD  
Int. pot.: -530  
Width : 202  
Mul. fact: 1

Suppress.: off  
Peak pot.: -540  
Standard : 0.004 ppm  
Area : 1307.946

CADMIUM  
Int. pot.: -700  
Width : 202  
Mul. fact: 1

Suppress.: off  
Peak pot.: -728  
Standard : 0.002 ppm  
Area : 167.300



90-11-27 13.08.18: 16  
Method : RACHID3  
Volume : 23.500  
Vol. dil.: 1.500  
Vol. add.: 0.040

SAL EXP. 15%  
SAMPLE DATA SET  
Filters : 8, 9  
Baseline : 0

COFFER  
Int. pot.: -350  
Width : 250  
Mul. fact: 1

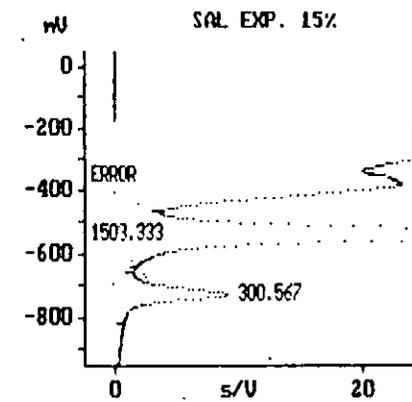
Suppress.: off  
Peak pot.: -350  
Standard : 0.004 ppm  
Area : ERROR

LEAD  
Int. pot.: -530  
Width : 202  
Mul. fact: 1

Suppress.: off  
Peak pot.: -538  
Standard : 0.008 ppm  
Area : 1505.739

CADMIUM  
Int. pot.: -700  
Width : 202  
Mul. fact: 1

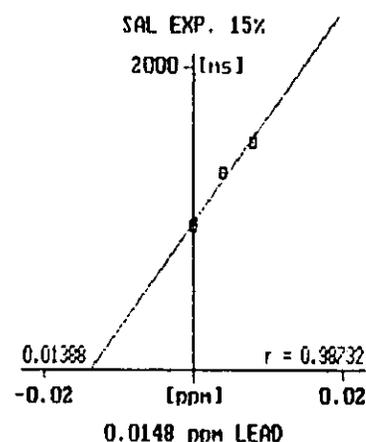
Suppress.: off  
Peak pot.: -728  
Standard : 0.004 ppm  
Area : 301.048



90-11-27 12.52.06: 16 SAL EXP. 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -530 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]			Area [ms]
0.000 ppm	-642	-542	-474	957.500
0.004 ppm	-640	-540	-470	1307.946
0.008 ppm	-638	-538	-468	1505.739

Conc. found: 0.01388 ppm (r = 0.9873)  
**0.0148 ppm LEAD**



90-11-27 12.52.06: 16 SAL EXP. 15%  
 Method : RACHID3 SAMPLE DATA SET  
 Int. pot.: -700 Filters : 8, 9  
 Width : 202 Baseline : 0

Standard	Peak [mV]			Area [ms]
0.000 ppm	-756	-722	-682	4.900
0.002 ppm	-814	-728	-660	167.300
0.004 ppm	-818	-728	-658	301.048

Conc. found: 0.00012 ppm (r = 0.9984)  
**0.0001 ppm CADMIUM**

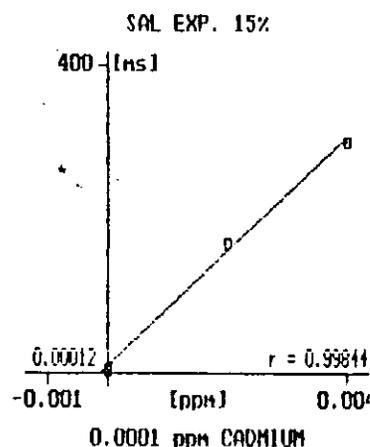


Fig.19- Curva padrão e resultados da amostra do sal de Exportação, solução sal a 15%

### Resultados

Elemento	Conc. na amostra
Cu++ .....	n. d.
Pb++ .....	103,6 ppb
Cd++ .....	0,7 ppb

tab. 16 - Resultados da solução sal de Exportação a 15%.

Analogamente aos outros sais, este também possui um valor bastante elevado de concentração de chumbo e, o de cádmio, elevado em relação aos níveis da água do mar não poluída, concluindo-se que há um factor que contribui para tal, por exemplo, as condições locais ou de fabricação e manuseamento.

Efluente	limite	Dias de amostragem				
T ° C	30	32,3	27,0	28,0	40,0	31
Côr	não côr	color.	color.	color.	color.	color.
PH	6,5+ 8,5	9,5	5,0	9,5	10,0	9,5
BOD5 (mg/l)	20	60,7	55,0	88,5	41,0	70,7
C. E. (µS/cm)	≈3800	8380	1300	2900	6200	1500

Tab. 18 - Outras informações do efluente da Texlom, obtidas em Out./ Dez. de1990.

Fonte: D.N.A.

### QUADRO SÍNTESE DOS RESULTADOS

Parâmetros dum efluente.	Limite estabel.	( n amostras, e, resultados)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T° C	30	42	25	30	25	-	22	22,5	-	-	-
côr	não côr	FC	C	I	BC	sc	I	I	I	I	I
PH	6,5+8,5	9,3	7,8	7,9	7,6	-	7,8	7,7	-	-	-
BOD5	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C. E. (µS/cm)	≈3800	294	3440	4380	3560	-	3620	3780	-	-	-
Cu++(ppb)	máx. 3,5	n.d.	1,6	1,8	1,1	0,2	-	-	n.d.	n.d.	n.d.
Pb++ (ppb)	máx. 1,5	26,7	0,8	n.d.	0,2	0,5	0,2	-	1,0	5,0	4,0
Cd++(ppb)	<0,1	0,4	n.d.	0,1	n.d.	0,1	-	-	0,025	0,025	0,025

tab. 19 - Síntese dos resultados obtidos nas amostras de água e sal.

Fontes: (1). Ciba-Geigy, ref. fc5 de 4.12.90  
(2). Columbia Britânica [4].

Legenda: n.d. - não detectado

FC - fortemente colorida  
C - colorida  
BC - pouco colorida

I - incolor  
sc - sal com pigmentos coloridos  
BOD5 em mg/l  
C. E. em  $\mu\text{S/cm}$

Amostras:

- 1 = tanque de lagunação;
- 2 = ponto de descarga da Texlom;
- 3 = água de acumulação da salina ao pé da Texlom
- 4 = a 200m do ponto de descrga;
- 5 = sal da salina ao pé da Texlom;
- 6 = água da ponte do Rio Matola
- 7 = água da Costa do Sol;
- 8 = sal FNAC;
- 9 = sal GOAM;
- 10 = sal exportação do Lígamo

## CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Este estudo consistiu na determinação de vestígios de metais pesados em águas de descargas das indústrias situadas ao longo do Rio Matola. Como caso de estudo, a Fábrica Texlom foi escolhida na base dos seguintes factos:

- Ser empresa têxtil;
- Usar produtos diversificados (químicos, auxiliares, corantes, drogas), e possuir uma instalação de tratamento físico (tanque de lagunação);
- Rejeitar os desperdícios líquidos e materiais em suspensão para o Rio Matola;
- Para além do consumo da água do Rio pela população e pela fauna marinha, haver uma salina nas proximidades da Fábrica, muito próximo do local de despejo desses desperdícios líquidos e materiais.

Como é sobejamente sabido, o sal faz parte da dieta alimentar do Homem. Esta foi a razão para que ele fosse objecto particular de estudo, a fim de avaliar o nível de concentração desses metais. Não é intenção deste trabalho entrar no estudo das doenças provocadas no homem, devido ao envenenamento, ou à sua presença no organismo.

No enobrecimento do tecido na indústriaa têxtil há dois aspectos a observar sobre os produtos de rejeição:

- os produtos químicos e corantes em solução líquida que são utilizados na preparação, no tingimento e na estamparia do tecido;
- e os restos que são removidos durante a limpeza das máquinas e seus acessórios.

A Texlom deve traçar uma estratégia técnica de tratamento das suas descargas, pois as amostras conduziram a resultados alarmantes:

### 1) Água do tanque de lagunação:

Na lagunagem aérea os efluentes são recebidos numa bacia larga de decantação, onde a capacidade deveria permitir a paragem dos efluentes durante cinco dias, mas tal não se verifica devido ao grande volume das águas residuais continuamente descarregadas.

Os resultados a esperar de uma lagunagem aerada são em geral:

- Uma boa homogeneidade de PH;
- Uma boa redução dos materiais em suspensão;
- Redução da demanda química de oxigénio e da demanda biológica de oxigénio;
- Nenhuma descoloração.

Em todo o caso, põe-se o problema de evacuação e de tratamento do lodo de decantação.

Ora, a água do tanque de lagunagem da Texlom tem cerca de 4 vezes mais  $Cd^{++}$  que os índices da água do mar não poluída. A concentração do chumbo é extremamente elevada (26,7 ppb).

## 2) Água no ponto de descarga da Texlom:

Comparativamente aos níveis da água do mar não poluída, tanto o cobre como o chumbo, situam-se dentro do limite tabelado.

$Cu^{++}$  = 1,6 ppb

$Pb^{++}$  = 0,8 ppb

Mas estes dados caminham perigosamente para os valores tabelados (tab10), não obstante a Fábrica não estar a laborar a 100%. Ora, se no futuro trabalhar em pleno, esses mesmos níveis poderão duplicar, ou mesmo triplicar, constituindo então, um grande perigo para a vida aquática e humana.

## 3) Água da salina ao pé da Texlom

$Cu^{++}$  = 1,8 ppb;

$Cd^{++}$  = 0,1 ppb.

Curiosamente, não indica nenhum valor de chumbo detectado, embora ele exista. Acontece porém que a água é bombeada para um local de espera (antes de ir aos outros pequenos compartimentos da salina onde se realiza a evaporação), em que se dá uma sedimentação dos materiais. Portanto, a amostra foi colhida numa situação de paragem, daí o chumbo não ter sido detectado durante a análise. Todavia, quando esta mesma água é bombeada para os pequenos compartimentos salineiros, a agitação provoca o seu transporte e, por isso só, foi detectado no sal, onde foi acumular-se.

Em relação aos valores obtidos, eles situam-se dentro dos limites da água do mar não poluída.

4) Água a 200 m do ponto de descarga

$$\text{Cu}^{++} = 1,1 \text{ ppb};$$

$$\text{Pb}^{++} = 0,2 \text{ ppb}.$$

Os valores situam-se abaixo dos limites observados na água do mar não poluída, com ligeira contribuição da Texlom nos mesmos elementos.

A diluição que se verifica neste ponto é suficientemente grande para baixar os níveis provenientes do tanque de lagunagem, indo acumular-se na salina.

5) Sal da salina ao pé da Texlom - sol. 3,5%

$$\text{Cu}^{++} = 0,2 \text{ ppb};$$

$$\text{Pb}^{++} = 0,5 \text{ ppb};$$

$$\text{Cd}^{++} = 0,1 \text{ ppb}$$

A paragem da água no compartimento de espera da salina, como se disse, tinha provocado a sedimentação do  $\text{Pb}^{++}$ , que, na solução do sal, aparece com um valor muito elevado, ultrapassando o limite da água do mar não poluída; outros metais ultrapassaram também esse limite (tab. 10).

6) Sal comprado na FNAC, sol. 3,5%

$$\text{Pb}^{++} = 1,0 \text{ ppb};$$

$$\text{Cd}^{++} = 0,025 \text{ ppb};$$

Para melhor comparação, foi usada esta solução a 15%, cujos resultados foram igualmente elevados para o  $\text{Pb}^{++}$ , e para o  $\text{Cd}^{++}$ .

7) Sal distribuído pelo GOAM, solução a 35%.

$$\text{Cd}^{++} = 0,025 \text{ ppb}$$

$$\text{Pb}^{++} = 5,0 \text{ ppb}.$$

Os índices são muito elevados comparados aos da água do mar não poluída; o chumbo torna-se problemático porque o seu valor é muito elevado.

8) Sal exp. , sol. sal a 3,5%

Pb++ = 40 ppb;

Cd++ = 0,025 ppb.

Como se pode deparar, o nível de concentração de Cd++, nos três tipos de sal é igual; mas no sal da salina ao pé da Texlom ele já é maior. Deste modo, deduz-se que há rejeitos industriais, provavelmente provenientes da Texlom, com esse metal. Também possui um índice de chumbo muito elevado.

Os sintomas de um envenenamento efectivo começam a manifestar-se a 100 mg/l, tolerando-se ainda, uma concentração não superior a 10 mg/l para o Pb++.

Os valores da BOD5 foram gentilmente cedidos pela D.N.A., e não foram objecto de estudo detalhado no presente trabalho. Esta contribuição vem assentar num simples comentário, de que os valores obtidos são altos.

A Texlom provoca também poluição térmica, ao rejeitar água com temperatura elevada. Ela apresenta-se frequente e fortemente colorida. Esta, resulta das lavagens nos sectores de tingimento e estamparia. As atitudes a tomar quanto a isso, seriam: fazer um esgotamento máximo dos corantes, muitas vezes possível a 100%, que, além de outras vantagens, reduz a coloração dos efluentes; e reduzir ao mínimo o uso de produtos químicos e auxiliares, limitando-os aos casos onde eles são eficazes.

A mesma água possui uma grande basicidade, o que não contribui, de maneira alguma, para a vida aquática [5], devendo arranjar soluções para baixar o PH para valores situados entre 6,5 +8,3 (tab. 19).

As águas poluídas de rejeição do Rio Matola, possuem componentes nocivos que não foram objecto de análise no presente trabalho, bem como os compostos orgânicos.

O tratamento global das águas de rejeição é deveras sempre caro, o que pode agravar os preços de custos da Texlom. Assim, seria de recomendar à Fábrica o tratamento por reciclagem de toda ou parte das águas depuradas.

Face aos resultados obtidos, recomenda-se:

- Transferência da Salina para outro local sem influência de nenhum tipo de efluente industrial; ou
- Fecho da Salina; ou
- Aplicação efectiva de um programa técnico de tratamento das águas usadas da Texlom, que corresponda às características do meio receptor antes da rejeição para o Rio Matola.
- Adopção de medidas reguladoras e meios de pressão.

E de vital importância que os problemas de poluição de água estejam concretizados numa "Organização Administrativa e Sanções da Poluição" entregues a organismos vocacionados à sua ocupação. Por outro lado, é importante conceder uma ajuda financeira às colectividades e às indústrias que empreendam acções aptas a melhorar os recursos de água e a reduzir a poluição, porque as quantidades de água a depurar são de grande importância para o equilíbrio ambiental. Seria bom também que as medidas dos critérios de poluição fossem conhecidas pelas empresas.

E de crer que a questão fundamental é que não existem políticas para o ambiente - o que existe são estratégias de desenvolvimento e estas, sim, podem ou não recorrer a tecnologias "limpas".

## APÊNDICE 1

### O Questionário enviado às empresas

#### 1. Identificação da Fábrica

- 1  Química Geral
- 2  Petroquímica
- 3  Gorduras, Óleos e Sabões
- 4  Detergentes
- 5  Fertilizantes e Químico Agrícolas
- 6  Couro curtido e Acabamento
- 7  Cal e Cimento
- 8  Metalurgia e Produtos Metálicos
- 9  Têxteis
- 10  Controlo de Produtos de alto risco / tóxicos
- 11  Produtos de Borracha
- 12  Acumuladores e Pilhas secas
- 13  Fósforos
- 14  Detergentes
- 15  Gestão e Engenharia de Consultoria
- 16  Outro (especificar) \_\_\_\_\_

#### 1.1 Quantos há na empresa (trabalhadores)

- 1  Menos de 100
- 2  100 + 249
- 3  250 + 499
- 4  500 + 999
- 5  1000 + 2499
- 6  Mais de 2500

#### 1.1.1 Localização \_\_\_\_\_

#### 2. Como utiliza a água no processo produtivo

- 1  Como solvente (Agente de produção)
- 2  Agente de lavagem / Limpeza
- 3  Produção de vapor e refrigeração

#### 2.1 Que produtos são usados como reagentes no processo produtivo?

- 1  Ácidos
- 2  Álcalis
- 3  Sais
- 4  Produtos Auxiliares
- 5  Corantes
- 6  Medicamentos
- 7  Produtos Químicos / Auxiliares / Corantes e Drogas.

#### 2.2 Circuito Geral de Produção \_\_\_\_\_

#### 2.2.1 Quais os produtos mais influentes mencionados em 2.1 que entram no circuito e em que fase? \_\_\_\_\_

2.2.2 Em caso de descargas

- . Canal 1  Aberto , 2  Fechado  
. Zona 1  Rio (Qual) \_\_\_\_\_, 2  Mar,  
3  Outra (especificar) \_\_\_\_\_  
. Canalização 1  Tubo de Ferro, 2  Cimento, 3  Outra  
(especificar) \_\_\_\_\_

3. Há algum programa de controlo e regulação de tipos de actividade poluitiva?

- 1  Sim  
2  Não, porque  
2.1  Há falta de Meios  
2.2  É desconhecido  
2.3  Falta de quadros  
2.4  Em perspectiva

3.1. Identificam-se processos de descarga?

- 1  Sim, Como? \_\_\_\_\_  
2  Não

E identificação da exposição

- 1  À saúde,  
1.1. Controlo médico  
1  Sim, 2  Não  
2  Efeitos ecológicos  
3  Nenhuma

3.2. Que medidas estão preconizadas para limitar o impacto de tais produtos no homem e no ambiente?

- 1  Em curso permanente  
2  Há recomendações para a adopção de medidas preventivas nos operários.  
3  Há debates periódicos  
4  Há um sistema de depuração das águas residuais.  
Especificar \_\_\_\_\_

5  Nenhuma por falta de normas e esclarecimento sobre a matéria

4. Há inspecção regular do efluente?

- 1  Sim, 2  Não

Faz colheita e análises regulares dos rejeitados?

Que métodos são usados? \_\_\_\_\_

4.1. Após as medidas mencionadas em 4. que conjunto de medidas são feitas posteriormente? \_\_\_\_\_

5. Há contactos com outras instituições sobre a necessidade de protecção ambiental e troca de experiências?  
 1  Sim, 2  Não
6. O que é que a empresa pensa da sua actual orgânica produtiva quanto à saúde e efeitos ecológicos das descargas industriais?  
 1  Não constitui perigo  
 2  Situação sobre controlo da empresa - Direcção da Saúde  
 3  Uso apenas de equipamento e material de segurança para os operários  
 4  Necessidade de melhoramento da tecnologia da produção  
 5  Outros, especificar \_\_\_\_\_
7. Que medidas de prevenção e segurança?  
 1  Há uso de equipamento completo  
 2  Falta de meios financeiros  
 3  Não é necessário  
 4  Outras (especificar) \_\_\_\_\_
8. A empresa suportaria os cursos de um empreendimento interno para melhoramento e protecção ambiental no seu sector?  
 1  Sim  
 2  Não  
 3  Outros motivos (especificar) \_\_\_\_\_
9. O que acha de um policiamento das autoridades sanitárias na protecção ambiental, sobretudo ao sector da indústria no país?  
 1  Nada resolveria  
 2  Não existe seriedade  
 3  Os nossos serviços são melhores  
 4  Haveria maior responsabilidade nas empresas  
 5  Não há condições  
 6  Outros (especificar) \_\_\_\_\_
- 9.1. Conhece alguma legislação nacional sobre esta matéria?  
 1  Sim, 2  Não
10. No regulamento geral interno da empresa, que medidas são preconizadas sobre meio ambiente, particularmente das descargas dos efluentes?  
 1  Não estão regulamentadas  
 2  Não possui o regulamento interno  
 3  Não há necessidade de constar no regulamento interno  
 4  Nenhumas

11. Se os resíduos tóxicos ou de alto risco são produzidos no seu local de trabalho, qual a quantidade estimada?

- 1  Menos de 100/Mês
- 2  100+ 1000 Kg/Mês
- 3  1000 + 5000 Kg/Mês
- 4  Mais de 5000 Kg/Mês
- 5  Não conhece

12. Acredita que o problema dos efluentes é aceitável e há facilidade de controlo?

- 1  Sim, 2  Não. Comentários \_\_\_\_\_

13. Quais das seguintes tecnologias são usadas no tratamento de descargas das empresas

- 1  Obstrução com areia
- 2  Inceneração
- 3  Injecção em poço, profundo
- 4  Tratamento físico
- 5  " químico
- 6  " biológico
- 7  Fixação e/ou encapsulação
- 8  Não aplicável
- 9  Não conhece

14. Obs. e Comentários \_\_\_\_\_

## APÊNDICE 2

1. Os acessórios e outras especificações técnicas
- 1.2 Os acessórios para o sistema TraceLab I181, foram:
  - 1.2.1 Unidade potenciométrica stripping PSU20 ref. 391-488
    - Comando TAP-20 com programa exemplo 409-799
    - 1.2.1.1. Estação da amostra SAM20 391-486
    - 1.2.1.2.1. Copos de amostra e tips semi micro de polipropileno, 50 pcs 904-488
    - 1.2.1.2.2. Kit agitador do SAM20 904-543
    - 1.2.1.2.3. Eléctrodos
      - 1.2.1.2.3.1. Eléctrodo de platina P136 945-379
      - 1.2.1.2.3.2. " " carbono 945-380
      - 1.2.1.2.3.3. " " calomelano 945-381
      - 1.2.1.2.3.4. Solução saturada de KCl, 100 ml -----
      - 1.2.1.2.3.5. " de revestimento (platinamente) -----
      - 1.2.1.2.3.6. Agente de polimento 991-076
    - 1.2.1.3 Frascos de polipropileno de 100 + 250 + 50ml -----
  - 1.2.2. Especificações
    - 1.2.2.1. Gerais
      - . Metais detectados: Cu, Pb e Cd.
      - Além destes, outros susceptíveis são: Ag, As, Bi, Co, Fe, Ga, Hg, In, Ni, Mn, Sd, Se, Sn, Tl, U, Zn.
      - . Temperatura ambiente  $\approx 25^\circ \text{C}$
      - . Equipamento IBM PS2/SX55
    - 1.2.2.2. PSU20
      - . Tensão 115/220V +/-15%, 47 + 63 Hz
      - . Consumo 70 VA
      - . Dimensões 22 x 16 X 47 cm
      - . Tempo de fluxo potenciostático 5 mseg de 0 a 1 V
      - . Corrente geradora +/- 100 nA p/ +/- 50 $\mu\text{A}$
      - . Medição potencial -4 a +4 V
      - . Resolução 2 mV
      - . Raio de acção 100 Hz a 30 KHz
    - 1.2.2.3. SAM 20
      - . Volume da amostra 5 a 100 ml
      - . Velocidade de agitação  $\approx 3000$  r.p.m.
      - . Purga opção
    - 1.2.2.4. Controlo externo
      - Computador IBM XT com Printer.

## BIBLIOGRAFIA

111. LEROY, André F.:(editor) "Trace Contaminants in the Environment". American Institute of Chemical Engineers, Vol. 71, 1975 .
121. MUJLIONOV, I. P. (e outros): "Tecnologia Quimica General" (cap.XI, pág. 285).
131. BALDWIN, C. L.: "Water Quality and Management in the Great Barrier..." ( Wat. Sci. Tech.,Vol. 21.Nº 2, 1989, pág. 267-272).
141. SALOMÃO, J. M.: "Modelos Matemáticos para a Dispersão de Poluentes em Estuários". 1985, Outubro.
151. SIMONET, G.: Guide de Techniques de l'Ennoblement Textile". S. P. I. E. T., 1982.
161. HARRIS, Robert H.: "Trace Contaminants in the Environment" (pág. 4).
171. " Estudos da Qualidade das Descargas Industriais" (Relatório de 19/09/984). D. N. A., 1984.
181. "Chemical Engineering". Mc-Graw Hill Publishing House (pág. 95-104), 1977.
191. BRANCO, António: "Request of fundings for consultancy sevices": Maputo, M. I. E., 1989 (Nota oficiosa do M. I. E. à SIDA Development Cooperation Office).
1101. BERKAN, Eugene E.; DENNY, Dale A.: "Environmental Protection Agency" (EPA). 1977.
1111. VAILLANT, J. R.: "Les Problèmes du Dessalement de l'Eau de Mer". Paris, Eyrolles, 1970 ( pág. 18-22).
1121. "STANDARDS METHODS",16.edition. Alpha. Awwa. WPCF, 1985 (pág. 101-102).

1131. "Situação da Indústria em Moçambique". Vol. 1: Relatório Principal. Projectos DP/MOZ/85/014 e UC/MOZ/85/ /260, Maio de 1987 (pág. 66).
1141. WANG, Joseph: "Stripping Analysis". Vol. Publisher Deerfield Beach, 1985 (págs. 96,110 -111).
1151. " Trace Element Laboratory" 983-774: Instrumentation. Copenhagen, Radiomeer.
1161. HARALDSSON, Conny: "Detertmination and Fracciona-tion of Trace Elements In Natural Waters". Göte-burg, 1988.
1171. ELLIS, W. D. J. : "Chem. Ed.", 50, A131, 1973.
1181. "TRACELAB™": Trace Element Laboratory Application Programme - 8910A.
1191. TRAIN, R. E.: "Castle House Publication", 1979 (pág. 256).
1201. BERKAN, Eugene E. e DENNY, Dale A.: "Evironmental Protection Agency" (EPA), 1977.